

# Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 1.

3. Juli.

## Apparate.

Heinrich Göckel, *Becherglas mit eingeschliffenem Glasstopfen*. Analog den von B. FISCHER zur Best. der Jodzahl eingeführten Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenen Stopfen wird ein Becherglas von 250 ccm Inhalt hergestellt. Es kann bei jodometrischen Arbeiten, bei der Best. von Trockenrückständen u. beim Auswägen von Meßgefäßen mit W. Verwendung finden. Man bezieht es von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin NW. (Chem.-Ztg. 31. 448. 1/5. Berlin.) FRANZ.

Burkhardt, *Intensiv- und Kontrollkühler*. Die Firma ALBERT DETTLOFF in Berlin NW. 6, Luisenstr. 59, bringt Intensivkühler in den Handel, die sich besonders durch ihren geringen Umfang und durch große Kühlwrkg. auszeichnen. Die Kühlung geschieht bei der einen Form innen durch W. und außen durch Luft und bei der anderen Form außen u. innen durch W. Die Kühler lassen sich vorteilhaft auch in fast wagerechter Stellung anwenden. Bei dem von der gleichen Firma zu beziehenden Kontrollkühler erfolgt die Kühlung innen durch W. und außen durch Luft. Der Kühlkörper besteht aus 5 prismatischen Kühlkammern, die von unten der Reihe nach durch geeignete Röhrenleitung mit W. gefüllt werden. DRGM. (Pharm. Zentralhalle 48. 408. 16/5.) BLOCH.

Hugo Bauer und Adolf Mauz, *Eine neue Tiegelzange*. Die Vf. haben, besonders für Kalischmelzen, eine Zange konstruiert, welche einerseits eine selbsttätige Klemmvorrichtung hat und andererseits so angeordnet ist, daß sie bequem an ein Stativ angeschraubt werden kann. Sie kann auch ganz allgemein als Tiegelzange verwendet werden. Abbildung und Beschreibung sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 208—9. 15/4. Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) BLOCH.

Will. C. Baker, *Über eine einfache Methode zur Aufsammlung von verspritztem Quecksilber*. Der App. besteht aus einer mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Flasche. Die eine Öffnung wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, die andere trägt ein zu einer langen Spitze ausgezogenes Glasrohr, mit dessen Hilfe man die kleinen Hg-Tröpfchen aufsammeln kann. (Philos. Magazine [6] 13. 656. Mai.) SACKUR.

Albert Dettloff, *Wasserstrahlpumpe von Glas mit 2 Injektoren zum schnellen Absaugen*. Die Pumpe — 2 gewöhnliche, durch ein Glasrohr zu einem System verbundene Wasserstrahlpumpen — saugt ein Gefäß von 3 l Inhalt in 3 Minuten bis 746 mm Hg-Säule leer, bei 33 l Wasserverbrauch und  $3\frac{1}{2}$  Atm. Wasserdruck. Erforderlicher Druck  $2\frac{1}{2}$  Atm. (Pharm. Zentralhalle 48. 408. 16/5. Berlin.) BLOCH.

W. Flemming, *Dreiweghahn mit Steig- und Umhüllungsrohr für Büretten und Pipetten*. Der Hahn verbindet in den Stellungen, die Fig. 1 zeigt, die unten zugeschmolzene Bürette (oder Pipette) mit dem Steigrohr im Inneren der Flasche, so

daß die Bürette mit Hilfe des Gummigebläses gefüllt werden kann. Dreht man den Hahn um  $180^\circ$  nach vorn (Titrierstellung), so fließt die Titerfl. aus dem Hahn aus. Dreht man um  $90^\circ$ , so verbindet man das Innere der Flasche mit der Außenluft, so daß der Überdruck sich ausgleicht, und beim Zurückdrehen in die erste Stellung die Bürette in die Flasche hinein entleert werden kann. Die ganze Vorrichtung kann mit Hilfe eines Stopfens oder Glasschiffes jeder Flasche angepaßt werden. Im Original ist noch eine Anordnung abgebildet, bei welcher der Dreiweghahn durch 2 Quetschhähne ersetzt ist. DRGM. Zu beziehen von EMIL DITTMAR & VIERTH, Hamburg. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 212. 15/4.) BLOCH.

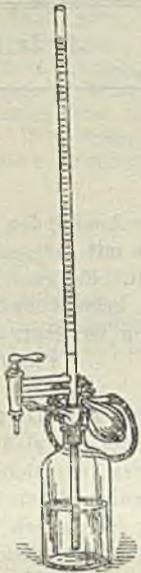


Fig. 1.

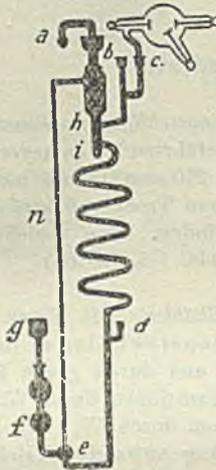


Fig. 2.

wieder emporgehoben. Die in jedem Laboratoriumestativ zu befestigende Pumpe hat etwa eine Höhe von 70 cm und wird mit 200 g Hg beschickt. Das Füllen geschieht durch *f*, indem man mit der Wasserstrahlpumpe bis auf 20 mm auspumpt, dann den Schliff bei *f* lüftet und durch ihn den größten Teil des in der oberen Kugel befindlichen Hg eintreten läßt. Bei *a* saugt die Wasserluftpumpe, bei *e* tritt Luft ein; das Hg-Luftgemisch wird durch *n* emporgesogen; oben sondert sich Luft und Hg; das Hg fließt durch die bei *h* eingeschliffene Spitze aus, tropft bei *i* in das Fallrohr und reißt dabei Luft aus dem zu evakuierenden Gefäß (in der Abbildung eine Röntgenröhre) bei *c* mit. Um ein Zersprengen des Fallrohres im hohen Vakuum zu verhindern, ist bei *d* ein kleines, durch einen Kork verschlossenes Seitenrohr angesetzt, durch welches fortwährend Luft einsickert. Den Luftzutritt zu *n* regelt der auf das Ansatzrohr bei *f* eingeschliffene Trichter *g*, der ebenfalls durch einen Kork verschlossen ist, eventuell eine Öffnung durch eine Nähnadel, mit welcher man den Kork durchsticht. Bei *b* wird ein Manometer angesetzt. Alle Schlässe sind ungefettet und mit Hg abgedichtet. Um die Pumpe in Gang zu setzen, schließt man *g* mit einem Gummistopfen und läßt die Wasserstrahlpumpe arbeiten. Sobald das Manometer nicht weiter sinkt, entfernt man den Stopfen wieder; die Pumpe arbeitet dann selbsttätig (sie evakuiert ein Rohr von 3 cm Weite und 27 cm Länge in  $\frac{1}{4}$  Stunde bis zum Vakuum des Kathodenlichtes). Sie wird abgestellt durch Absperrern des Weges zur Wasserstrahlpumpe. Eventuellem Übersteigen von W. durch Druckschwankung in der Wasserleitung begegnet man durch Anbringen eines Ventils und eines Dreiweghahns zwischen den beiden Pumpen. Die Pumpe ist (auf Holzgestell) von P. STUBENRAUCH in Friedenau bei Berlin zum Preise von 120 M. zu beziehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 212 bis 213. 15/4.)

Albert Bentell, *Quecksilberluftpumpe*. Die Pumpe (vgl. Fig. 2) wirkt selbsttätig. Das Hg fällt nach dem Prinzip der KARLBAUMSchen durch das zickzackförmig gebogene Fallrohr und wird, mit Luft gemischt, durch eine Wasserluftpumpe

## Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Mills, *Molekularattraktion. VI. Über die gegenseitige Aufhebung der Attraktion durch die angezogenen Teilchen und über die Natur der anziehenden Kräfte.* Vf. setzt seine Spekulationen über Molekularattraktion (cf. Journ of Physical Chem. 10. 1; C. 1906. I. 1310) fort. Die bereits früher abgeleitete Gleichung:

$$\frac{L - E_1}{\sqrt{a} - \sqrt{D}} = \text{konstant} \quad (L - E_{A_1} \text{ die innere Verdampfungswärme, } d \text{ u. } D \text{ die DD.}$$

von Fl. und Dampf) wird nochmals diskutiert und an einem weiteren Beispiel, an *Isopentan* geprüft und bestätigt. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung im wesentlichen analog der von HELMHOLTZ für die Kontraktion der Sonne abgeleiteten ist, nur daß die Konstanten hier auf Molekularsysteme bezogen sind.

Daß die Gleichung bisher an ca. 35 Stoffen bestätigt wurde, spricht für die Richtigkeit der Annahme, von der Vf. ausgegangen ist, nämlich daß die Molekularattraktion umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Distanz u. sich mit der Temperatur nicht ändert. Aus der Analogie mit der Schwerkraft und aus anderen Überlegungen wird geschlossen, daß die Molekularattraktion durch die angezogenen Moleküle eben aufgehoben wird. Vf. nimmt an, daß alle anziehenden Kräfte, chemische, molekulare, elektrische und magnetische Kräfte dem NEWTONschen Gesetz folgen. „Die Anziehungskräfte, welcher Art sie auch seien, die von einem Teilchen ausgehen, haben eine bestimmte Größe. Wird die Anziehung auf ein zweites Teilchen ausgeübt, so wird dadurch die verbleibende Anziehungskraft, die auf andere Teilchen wirken kann, um einen genau äquivalenten Betrag verringert.“

Was die rein „chemische Anziehungskraft“ anbelangt, so nimmt Vf. an, daß sie sich mit der Temperatur gar nicht ändert, u. versucht das an dem Fall der B. von W. aus Knallgas zu zeigen. (Journ. of Physical Chem. 11. 132—66. Febr. 1907. [10/12. 1906.] North Carolina. Chem. Lab. of University.) BRILL.

H. Pellat, *Direkte Bestimmung des absoluten Wertes der elektrischen Ladung eines monovalenten elektrolytischen Ions. — Der Durchmesser eines Atoms.* Vf. hat kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 480. 744; C. 1907. I. 1166. 1562) gezeigt, daß die wahrscheinliche Form eines Atoms oder eines elektrolytischen Ions die sphärische ist. Auf ein derartiges Ion wendet Vf. die von STOKES abgeleitete Beziehung an für die Geschwindigkeit, mit der eine Kugel vom Radius  $r$  in einem Medium von der inneren Reibung  $\eta$  sich unter dem Einfluß einer Kraft  $f$  bewegt. Für  $\eta$  wird der Wert für reines W. eingesetzt, für die Beweglichkeit der Ionen die BOUYSsche Formel, wonach für „normale“ Salze  $k = 4,215 \times 10^{-12} (1 + \alpha t)$  ist. So berechnet sich der Radius zu  $r = 7,063 \times 10^{11} n \cdot e$  ( $n$  die Wertigkeit,  $e$  die elektrische Ladung).

Um  $r$  in dieser Gleichung eliminieren zu können, macht Vf. eine Reihe von weiteren Annahmen. In Fl. sollen die Moleküle, die gleichfalls kugelförmig sein sollen, sich beinahe berühren, und für fl. Hg, dessen Dampf einatomig ist, sollen auch im fl. Zustand die Moleküle mit den Atomen identisch sein, im fl. Quecksilber Mercurio- neben Mercurionen vorhanden sein, und so fort. So gelangt Vf. schließlich für die elektrische Ladung eines monovalenten Ions zum Wert  $e$  0,82 bis  $2,3 \times 10^{-20}$  (in absoluten Einheiten). Dieser Wert stimmt mit dem von RICHARZ auf einfacherem Wege berechneten gut überein.

Umgekehrt berechnet sich aus der elektrischen Ladung der Radius  $r$  eines monovalenten Ions (wahrscheinlich auch der eines Atoms) zu  $7,8 \times 10^{-9}$  cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 902—4. [29/4.\*].) BRILL.

Henri Pellat, *Über mehrvalente Atome*. Vf. hat (cf. vorstehendes Referat) für monovalente Ionen die Ladung berechnet. Auf ein mehrvalentes Atom lassen sich die gleichen Überlegungen übertragen, wenn man annimmt, daß dasselbe aus monovalenten sphärischen Atomen von gleichem Radius, die eng aneinander sitzen, besteht. Dieser Block von Atomen soll sich dann bei der Elektrolyse wie ein einziges monovalentes Ion betragen. Vf. meint, daß seine Rechnungen durch diese Annahmen die Unsicherheit bezüglich der einzusehenden Valenzen verlieren. Völlig unsicher bleibt aber das Verhältnis des Radius  $r$  des Atoms zur Entfernung zweier Atome  $R$ . Bisher hat Vf.  $R/r = 1$  gesetzt; er glaubt aber nunmehr, daß  $r < R$ , und berechnet umgekehrt aus dem J. J. THOMSONSchen Wert der Ionenladung  $R/r$  1,65. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 969—71. [6/5.\*.] BILL.

Albert Wigand, *Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes von Dulong und Petit*. Das Gesetz von DULONG und PETIT beruht nicht auf einem Zufall, sondern läßt sich theoretisch ableiten (cf. Ann. der Physik [4] 22. 64. 99; C. 1907. I. 1007. 1008). Aus der Theorie von RICHARZ folgt, daß  $A \cdot C_v = 6,012$  ist; man bestimmt aber  $C_p$ , und die Differenz beider ist nur ungenügend bekannt. Für jedes Element existiert ein Temperaturintervall, in dem es dem Gesetz von DULONG und PETIT annähernd gehorcht, in dem die spezifische Wärme sich nur wenig mit der Temperatur ändert. RICHARZ hat bei seiner Theorie den Einfluß des Äthers und der Elektronen unberücksichtigt gelassen. Spielen die Elektronen eine Rolle, so muß sich zwischen Isolatoren und Leitern ein Unterschied ergeben. Der Einfluß der Elektronen auf die spezifische Wärme ist wahrscheinlich sehr gering. (Physikal. Ztschr. 8. 344—46. 15/5. [3/4.] Marburg i/H. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Ruer, *Über die Gestalt der Schmelzkurven in binären Systemen*. Für die Ausscheidung von Mischkrystallen in Systemen zweier Stoffe von vollkommener Mischbarkeit im festen und fl. Zustande sollen nach ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 385; C. 99. I. 7) nur drei Typen möglich sein: 1. Kontinuierliches Sinken der Erstarrungskurve von der höchstschmelzenden zur niedrigstschmelzenden Komponente; die ausgeschiedenen Krystalle sind stets von anderer Zus. als die entsprechende Schmelze. 2. Schmelzkurve weist ein Maximum, 3. ein Minimum auf. Vf. zeigt nun zunächst, daß man für das Gleichgewicht krystallisiertflüssig dem GIBBSschen Salze folgende Fassung geben kann: Wo die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen des Zweistoffsystems dieselbe Zus. haben, muß die Tangente an die Gleichgewichtskurve (Konzentrationen Abszissen, Temperaturen Ordinaten) horizontal sein. Umgekehrt: Hat die Kurve eine horizontale Tangente, so haben bei dieser Konzentration beide Phasen dieselbe Zus.

Die Forderung einer horizontalen Tangente bedingt geometrisch ein Maximum der Kurve oder ein Minimum oder auch einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente. Außer den von ROOZEBOOM angenommenen drei Typen der Schmelzkurve ist also noch ein vierter Typus möglich, nämlich der, daß die Kurve eine horizontale Wendetangente hat. Auch die Mischung einer solchen Konzentration erstarrt wie ein einheitlicher Stoff. Die Bedingung für diesen Typus ist, daß nicht nur die thermodynamischen Potentiale der Gemische und deren erste Differentialquotienten (nach der Konzentration), sondern auch die zweiten Ableitungen für beide Phasen gleich sind. Ein weiterer neuer Typus wäre die Existenz mehrerer Maxima und Minima auf die Schmelzkurve, die, wie Vf. zeigt, auch bei lückenlosem Isomorphismus a priori nicht unmöglich ist; doch ist kein Beispiel dafür bekannt.

Auch wenn unvollständige oder keine Mischbarkeit im festen Zustande bestehen, gilt der Satz, daß die krystallisierte u. die feste Phase bei allen

und nur bei solchen Konzentrationen die gleiche Zus. haben, bei denen die Schmelzkurve eine horizontale Tangente hat. (Der Beweis und die mathematischen Ableitungen müssen im Original nachgelesen werden.) Für den Fall einer Verb. läßt sich (die Notwendigkeit ihrer Dissoziation in die Komponenten vorausgesetzt) zeigen, daß die Schmelzkurve bei der betreffenden Konzentration ein Maximum haben muß, das um so flacher verläuft, je stärker die Verb. dissoziiert ist.

Bei lückenlosem Isomorphismus ist es nur dann möglich, daß eine Schmelze ohne Änderung ihrer Zus. erstarrt, wenn die Schmelzkurve dort ein Maximum hat oder ein Minimum oder eine horizontale Wendetangente. Trotzdem, wie erwähnt, die Bedingungen für das Auftreten des letzteren Typus viel spezieller sind als für die beiden anderen Fälle, ist dieser Fall eines Wendepunktes mit horizontaler Tangente nicht seltener. — Für das System *Palmitinsäure-Stearinsäure* ist er von DE VISSER nachgewiesen worden. Die Existenz einer Verb. aus gleichen Molekülen beider Säuren wäre möglich. — Für das System *Brom-Jod* hat MEERUM TERWOGT (Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 403; C. 1905. II. 1621) gefunden, daß die Schmelzkurve vom J zum Br kontinuierlich herabsinkt; da aber die Form des Diagramms auf die Existenz der Verb. JBr deutet, kann die Gleichgewichtskurve nicht die ermittelte Gestalt haben. Gibt man Fehler von 1° in der Best. des Krystallisationsbeginnes zu, so läßt sich die Existenz einer horizontalen Wendetangente annehmen. — Für *Magnesium-Cadmium* macht das Schmelzdiagramm GRUBES (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 75; C. 1906. I. 1406) einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente bei der Konzentration der Verb. MgCd wahrscheinlich. — In allen diesen Fällen ist also das sehr enge Anschmiegen der Potentialkurven beider Phasen nicht zufällig, sondern durch das Auftreten einer Verb. bewirkt. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 1—16. 23/4. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) BRILL.

R. Sahmen und A. v. Vegesack, *Über die Anwendung der thermischen Analyse auf Dreistoffsysteme*. Die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 303; 45. 24; 47. 289; C. 1903. II. 1355; 1905. I. 1634; 1906. I. 79) für die Zweistoffsysteme ausgearbeitete Methode der thermischen Analyse dehnen Vf. auf einige Systeme mit 3 im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbaren Komponenten aus.

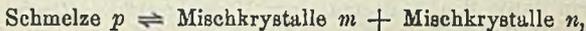
I. Die drei Komponenten bilden miteinander weder Verbindungen, noch Mischkrystalle. Nach Erläuterung der die Gleichgewichte zwischen Schmelze und Krystallen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellenden Raumfigur (dreiseitiges Prisma) im Anschluß an ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 359; C. 93. II. 963) wird an der Hand zahlreicher Figuren diskutiert, wie die Abkühlungskurven ternärer Schmelzen in dieser Raumfigur dargestellt werden können. Im allgemeinen zeigen die Abkühlungskurven zwei Knicke (der erste entspricht der Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit durch die primäre Krystallisation, der zweite der durch die gleichzeitige Krystallisation des primären Stoffes mit dem einen der beiden anderen) und einen Haltepunkt (ternäre eutektische Krystallisation). Die ersten Knicke geben in bekannter Weise die in den Grenzkurven sich schneidenden 3 Flächen der primären Krystallisation. Die eutektischen Haltepunkte können in der Raumfigur durch eine der Prismenbasis parallele Ebene bei der eutektischen Temperatur dargestellt werden, während in einem Hilfsdiagramm die Zeitdauer der eutektischen Krystallisationen sich in eine dreiseitige Pyramide zusammenfassen läßt. Die sekundären Knicke können durch Flächen dargestellt werden, die sich dadurch kennzeichnen, daß durch jeden Punkt derselben geradlinige Isothermen (der Basis parallel, verbinden sie Prismenkanten mit Grenzkurven) gezogen werden können, daß sie die Prismenseiten in den eutektischen Horizontalen der binären Systeme, die Flächen der primären Krystallisation in den Grenzkurven, die Ebene der ternären eutektischen Krystallisation in den Geraden schneiden,

die den eutektischen Punkt mit den Prismenkanten verbinden: Es gibt 6 solcher Flächen.

Zur Best. der Lage dieser Flächen ist es vorteilhaft, die Abkühlungskurven solcher Schmelzen aufzunehmen, deren Zus. sich im Konzentrationsdreieck auf einer Geraden befindet, insbesondere solcher, die durch eine Dreiecksecke gehen oder einer Dreieckseite parallel laufen. Wie des weiteren gezeigt wird, sind nur wenige der so erhaltbaren „Schnittdiagramme“ erforderlich, um die Lage der Kurven des unvarianten und des Punkts des nonvarianten Gleichgewichts in der Raumfigur zu bestimmen.

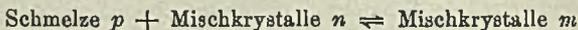
II. Zwei Komponenten bilden miteinander Mischkrystalle, die dritte Komponente bildet mit den beiden anderen weder Verbindungen, noch Mischkrystalle. (Vgl. SCHREINEMAKERS Ztschr. f. physik. Ch. 50. 169; 51. 547; C. 1905. I. 98. 1549; ROOZEBOOM, Ztschr. f. physik. Ch. 30. 385; C. 1900. I. 7). 1. Die Reihe der Mischkrystalle ist lückenlos. Es werden die Fälle, daß die Mischkrystalle bei Temperaturen zwischen den FF. ihrer Komponenten schmelzen, daß die Schmelzkurve der Mischkrystalle im binären System ein Maximum oder Minimum zeigt, gesondert besprochen. Auf den Abkühlungskurven werden die primäre und die sekundäre Krystallisation durch je einen Knick angezeigt. Haltepunkte treten nicht auf. Im Raumdiagramm gibt es keine eutektische Horizontalebene und nur zwei Flächen der sekundären und zwei der primären Krystallisation.

2. In der Mischbarkeit tritt eine Lücke auf. Falls bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts die Rk. nach der Gleichung



verläuft, zeigen die Abkühlungskurven zwei Knicke, denen in dem Konzentrationsgebiet, wo sich die Mischungslücke befindet, noch ein ternärer eutektischer Haltepunkt sich anschließt. Im Raumdiagramm erstreckt sich die eutektische Horizontalebene nur über das Gebiet der Lücke. Dementsprechend (abweichend von Fall I) charakterisieren sich auch die sechs Flächen der sekundären Krystallisation. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit in den Mischkrystallen nicht sehr groß ist, werden diese, wie auch im vorübergehenden und im folgenden Falle, verzerrt; die Grenzkurven müssen dann durch Aufsuchen der Schnittlinien der Flächen der primären Krystallisation bestimmt werden.

Noch komplizierter ist der Fall, daß die Rk. bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts nach der Gleichung:



verläuft. Die Abkühlungskurven treten in verschiedenen Typen auf: mit zwei Knicken, mit zwei Knicken und darauf folgendem Haltepunkt (bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts), mit zwei Knicken, Haltepunkt und anschließendem Krystallisationsintervall, endlich mit drei Knicken (der zweite Knick gibt die Umwandlung von  $n$  in  $m$  längs einer Grenzkurve wieder). Näheres siehe im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 257—83. 14/5. [18/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. der Univ.)

GROSCHUFF.

Bohuslav Brauner, *Über Atomgewichtsfragen*. Die Entw. der Atomgewichtsbest. (BERZELIUS, STAS, RICHARDS) wird dargelegt. RICHARDS' Basis ist das At.-Gew. des Ag (107,93). Die Zweifel an der Richtigkeit der STASschen Zahlen mehren sich (N = 14,01 statt 14,04, J = 126,985 statt 126,85, Cl = 35,473 statt 35,457, Na = 23,008 statt 23,05, K = 39,114 statt 39,15, wenn Ag = 107,93 gesetzt wird). Wenn die STASsche Zahl N = 14,04 richtig ist, muß das AVOGADROSche Gesetz

ungültig sein. Das Verhältnis zwischen Ag und O ist nur indirekt und sicher relativ ungenau bestimmt, weil STAS' Ag-Salze stets Fremdkörper okkludiert haben.  $N = 14,009$  ist direkt an  $O = 16$  angeschlossen. Eine sorgfältige Diskussion der zuverlässigsten neuen Bestst. führt zu dem Resultat, daß  $Ag = 107,88$  ist ( $O = 16$ ).

Die Tabelle der internationalen Atomgewichtskommission enthält in bezug auf die Anzahl der Dezimalen Inkonssequenzen und ist zu konservativ.  $N = 14,01$  u.  $Ag = 107,93$  dürfen nicht in einer Tabelle nebeneinander stehen. Eine schnellere Berücksichtigung der modernsten zuverlässigen Zahlen ist zu wünschen. (Chem.-Ztg. 31. 483—85. 11/5. [10/5.\*] Prag-Hamburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Wald, *Über Atomgewichtsfragen*. Der Vf. weist BRAUNER gegenüber (s. vorsteh. Ref.) darauf hin, daß die Richtigkeit der Atomtheorie nicht bewiesen werden kann; nur das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ist einer experimentellen Bestätigung zugänglich, nicht die Atomhypothese. Ein Fortschritt in der Chemie ist nur unter Aufgabe dieser Hypothese möglich. (Chem.-Ztg. 31. 552. 29/5. [13/5.] Kladno.) W. A. ROTH-Greifswald.

Harry C. Jones und W. R. Vrazey, *Eine mögliche Erklärung des Anwachsens der Viscosität, die beim Vermischen von Wasser und Alkohol eintritt; und die negativen Viscositätskoeffizienten einiger Salze in wässrigen Lösungen*. JONES u. MURRAY haben gezeigt (Amer. Chem. J. 30. 205; C. 1903. II. 927), daß beim Vermischen zweier assoziierter Fl., wie W. und A., eine Verminderung der beiderseitigen Assoziation eintritt, so daß im ganzen die Anzahl der kleineren Molekeln zunimmt. Dadurch wird auch die Gesamtzahl aller Molekeln vermehrt, und die Reibung, die zwischen den Oberflächen der Molekeln eintritt, muß zunehmen. Dies erklärt die wohl bekannte Tatsache, daß die innere Reibung der W.-Alkoholgemische beim Vermischen zunimmt. Gleichzeitig muß aber auch das Dissoziationsvermögen der Lösungsmittelgemische abnehmen, da dieses ja vom Assoziationszustande abhängt, und das Leitvermögen solcher Lösungen muß ein Minimum haben, wenn die Viscosität ihr Maximum erreicht. Dieser Schluß ist durch die Arbeiten von JONES u. seinen Mitarbeitern bestätigt worden (Am. Chem. J. 36. 325; C. 1906. II. 1547 u. vorhergehende Arbeiten). Einige Salze erniedrigen bekanntlich die Viscosität des W., nämlich die Chloride von K, Rb und Cs, d. h. solche Salze, deren Ionen sehr groß sind. Auch diese Tatsache steht mit der oben entwickelten Anschauung im Einklang. Tatsächlich erniedrigen diese Salze die innere Reibung des W. um so mehr, je größer ihr Atomvolumen ist. Ist dagegen das Atomvolumen des Anions sehr klein, so wird der Einfluß des Kations aufgehoben, u. es tritt eine Erhöhung der inneren Reibung ein. Auch bei anderen Metallsalzen zeigt sich, daß die innere Reibung ihrer wssr. Lsgg. um so kleiner ist, je größer die Atomvolumina ihrer Ionen sind. (Am. Chem. J. 37. 405—10. April. Phys. Chem. Lab. JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

H. Freundlich, *Kolloidfällung und Adsorption*. Man muß die kolloidalen Lsgg. einteilen in Suspensionen quellungsfähiger Körper (hydrophile Sole) u. nicht quellungsfähiger (hydrophobe Sole). Zu den letzteren gehören die meisten in der analytischen Praxis vorkommenden kolloidalen Substanzen; sie sind meist elektromagnetisch negativ. Für ihre Fällung kommen also hauptsächlich die Kationen in Frage. Die SS., die Salze der Schwermetalle und der organischen Basen flocken stärker aus, als ihrer Wertigkeit nach zu erwarten wäre, Basen und die Salze organischer SS. haben ein relativ zu geringes Ausflockungsvermögen. Beim Auflocken tritt eine teilweise Hydrolyse des Elektrolyten ein; negative Sole reißen etwas Base mit, positive etwas S., und zwar beide in äquivalenten Mengen. Setzt man zu einer

kolloidalen Lsg. etwas Salz, so wandern die suspendierten Teilchen unter dem Einfluß des Stromes langsamer. Hört die Wanderung auf („Neutralisationspunkt“), so tritt die Ausflockung ein. Ein negatives Sol muß eine gewisse Menge Kationen adsorbieren, um neutral zu werden. Zwischen Adsorbierbarkeit und Fällungsvermögen besteht also ein enger Zusammenhang. Die für die Fällung der negativen Sole wirksamsten Ionen ( $H^+$ ; Schwermetallionen, organische Basen) und die für die Fällung der positiven Sole wirksamsten ( $OH^-$ , organische Anionen) sind die adsorbierbarsten. Die stark adsorbierbaren Anionen stören bei der Fällung der negativen Sole, weil sie den zur Neutralisation nötigen Kationen den Platz fortnehmen. Auch der Einfluß der Wertigkeit ist leicht zu erklären. Auf die Analogie mit physiologischen Vorgängen und mit den Erscheinungen beim Färben und Gerben wird hingewiesen. (Z. f. angew. Ch. 20. 749—50. 3/5. [24/2\*].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Reiss, *Die elektrische Reizung mit Wechselströmen*. Der Vf. prüft die von NERNST aufgestellte Formel: Die Intensität eines Wechselstroms, die einen bestimmten physiologischen Effekt ausübt, ist der Wurzel aus der Wechselfrequenz proportional. Die Reizung motorischer Nerven des Frosches, der menschlichen Fingerspitzen, die direkte Muskelreizung am Frosch und die Reizung sensibler Pflanzen wird untersucht und das Gesetz für ca. 10 bis ca. 4000 Frequenzen bestätigt (Unsicherheit 10%). Die Verss. mit Pflanzen haben nur qualitativen Charakter. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 578—603. 7/5. Göttingen und Berlin. Inst. f. phys. Chem.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. J. Van Laar, *Über die Löslichkeit von Elektrolyten*. Für die Löslichkeit eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln hat Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 567; C. 1907. I. 1523) auf Grund der WALDENschen Unterss. eine Formel abgeleitet, die der ABEGG-BODLÄNDERSchen Beziehung zwischen Löslichkeit u. Ionisierungstendenz entspricht. Allgemeiner, für die Löslichkeit eines beliebigen Elektrolyten  $s$  in einem beliebigen Lösungsmittel  $l$ , gilt die Gleichung:

$$c_s = C_s \lambda_s (1 + \lambda_s).$$

Darin ist  $c$  die Sättigungskonzentration,  $C$  die Dissoziationskonstante, während  $\lambda$ , als „spezifische Salzkonstante“ bezeichnet wird, die sich aus dieser Gleichung berechnen läßt. Für Tetraäthylammoniumjodid wird aus den Messungen WALDENs berechnet, daß  $\lambda$ , wie es die Ableitung verlangt, unabhängig vom Lösungsmittel ziemlich konstant ist (im Mittel 1,10). — Für verd. Lsgg. sollen nach den Ableitungen des Vfs. die Größe  $\log K$  ( $K$  die Löslichkeitskonstante) für Elektrolyte, ferner  $\log C$  für Lösungsmittel additiven Charakter haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 212—17. 30/4. [März.].)

BRILL.

Joel H. Hildebrand, *Die Bestimmung von Anionen auf elektrolytischem Wege*. SMITH hat bei der Elektrolyse der Erdalkalihalogenide Anionen und Kationen gleichzeitig bestimmt durch Benutzung einer Kathode aus Hg u. einer Anode aus Ag (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 890; C. 1903. II. 1207). Diese Methode kann mit gutem Erfolg auch zur Analyse der entsprechenden Alkalisalze, ferner von Carbonat, Rhodanid, Ferrocyanid, Ferricyanid und Phosphat, angewendet werden. Die Anode besteht aus einem Platindrahtnetz, das elektrolytisch versilbert ist und in rasche Rotation versetzt wird. Bemerkenswert ist besonders, daß auch das Silbercarbonat sich quantitativ bildet, und keine Spur von  $CO_2$  entweicht. Die Kathoden aus Hg hatten die von MYERS vorgeschlagene Form (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1124; C. 1904. I. 1328). Es ist notwendig, die Elektrolyse möglichst rasch nach Beendigung der Zersetzung zu unterbrechen, weil sich sonst unter

Einwirkung des sekundär entstandenen Alkalis an der Anode etwas Silberoxyd bilden kann. Deswegen taucht man bei Beginn der Elektrolyse die Anode nicht vollständig in die Fl.; ist die Stromstärke nur noch sehr klein, so taucht man sie tiefer ein und kann dann die geringsten Spuren von Silberoxyd, die sich etwa gebildet haben, sehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 447—55. April. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON'S Lab. of Chem.) SACKUR.

E. Gehrcke und O. Reichenheim, *Anodenstrahlen*. (Dritte Mitteilung.) (Cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 76; C. 1907. I. 1525.) Ein Rohr mit mehreren, nacheinander benutzbaren Anoden wird beschrieben. Die Anodenstrahlen stehen senkrecht zu der Fläche, von der sie ausgehen. Die Strahlen sind elektrisch u. magnetisch ablenkbar, sie verhalten sich wie positive, von der Anode ausgesandte Teilchen; sie entsprechen mutatis mutandis vollständig den Kathodenstrahlen. Außer Salzen gab (unreines) Na, Schwefeljodid für sich und mit Tellur und Kohlepulver gemischt Anodenstrahlen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 200—4. 15/5. [April.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Lenz, *Über Lichtfilter*. Vf. beschreibt Zus. und Anwendung von Lichtfilterlagg. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 161—72. 4/5. [11/4.\*] Berlin.) FRANZ.

P. Gruner, *Allgemeine Übersicht über die radioaktive Zersetzung der Materie*. (Forts. von Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 23. 113; C. 1907. I. 1091.) Die vorliegende Abhandlung enthält die mathematische Entwicklung der RUTHERFORDSchen Theorie, speziell die Berechnung der Zerfallszeiten eines Gemisches von radioaktiven Stoffen. Ein weiteres Kapitel ist den  $\delta$ -Strahlen gewidmet. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 23. 329—55. 15/4. [19/3.] Bern.) SACKUR.

Joseph de Kowalski, *Einige Anwendungen der Elektronentheorie auf die Theorie der Phosphorescenz*. (Philos. Mag. [6] 13. 622—26. Mai. — C. 1907. I. 864. Physik. Inst. Freiburg, Schweiz.) SACKUR.

M. A. Rosanoff, *Über das Prinzip der optischen Superposition. II*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 536—39. — C. 1907. I. 864.) BRILL.

Thomas Stewart Patterson und John Kaye, *Studien über optische Superposition. III. Teil*. Die Vf. haben *l*-Menthyl-diacetyl-*i*-tartrat dargestellt u. seine Drehung in homogenem Zustand, sowie in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Resultate, in Verb. mit den früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 1884; C. 1907. I. 712) erhaltenen, zeigen, daß die Annahme von VAN'T HOFF über optische Superposition nicht aufrecht zu halten ist. Folgende Zusammenstellung gibt die Werte für  $[M]_D$ :

$[M]_D$	I. l-Menthyl- diacetyl- d-tartrat	II. l-Menthyl- diacetyl- l-tartrat	III. Mittel von I. und II.	IV. l-Menthyl- diacetyl- i-tartrat
Homogen bei 20° . . .	—256°	—360°	—308°	—274°
In Alkohol . . . . .	—268°	—367°	—317,5°	—292°
In Benzol. . . . .	—285°	—313°	—299°	—248°
In Nitrobenzol . . . .	—238°	—355°	—296,5°	—244°

Sowohl in homogenem Zustand, als auch in Lsg. ist also die Drehung des

i-Tartrats bedeutend größer (d. h. weniger negativ) als die Mittel aus den Werten für d- und l-Tartrat, und das zeigt, daß die von einem gegebenen asymmetrischen Atom herrührende Drehung in einer Verb. mit zwei oder mehr asymmetrischen Radikalen nicht unabhängig ist von der Konfiguration der anderen Gruppen, mit denen dasselbe verbunden ist.

*Di-l-menthyl-i-tartrat.* Aus 10 g i-Weinsäure und 50 g Menthol mit trockenem HCl-Gas zuerst in der Kälte und dann bei 110—130°. Dickes Öl. — *Di-l-menthyl-diacetyl-i-tartrat*,  $C_{26}H_{40}O_8$ . Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Acetylchlorid. Krystalle aus Methylalkohol. F. 129°.  $D^{140}$ . 0,9592.  $[\alpha]_D^{140} = -55,44^\circ$ .  $[\alpha]_D^{16,6}$  in A. =  $-57,2^\circ$  ( $p = 0,4547$ ).  $[\alpha]_D^{17,3}$  in Bzl. =  $-48,12^\circ$  ( $p = 5,2040$ ).  $[\alpha]_D^{17,3}$  in Nitrobenzol =  $-47,73^\circ$  ( $p = 4,378$ ). — *l-Menthyl-diacetyl-d-tartrat*.  $[\alpha]_D^{97,3} = -44,63^\circ$ .  $D^{97,3}$ . 0,9970. (Proceedings Chem. Soc. 23. 89—90. 23/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 705—11. April. Glasgow. Univ.) POSNER.

John Mead Adams, *Bemerkung über ein Spektrum der Röntgenstrahlen aus einer Spektralröhre und über die relativ selektive Absorption der Röntgenstrahlen in gewissen Metallen.* (Philos. Mag. [6] 13. 576—78. Mai. — C. 1907. I. 863.) SACKUR.

P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, *Bestimmung der spezifischen Wärme einiger Elemente, Legierungen und Verbindungen zwischen  $-185^\circ$  und  $+20^\circ$ .* Die durch die luftwarme, eingeführte Substanz verdampfte fl. Luft wird gewogen (Ann. der Physik [4] 20. 423; C. 1906. II. 300.)

Na 0,2345	Ti 0,0824	Mo 0,0625	Au 0,0348
Mg 0,2234	Cr 0,0860	Ba 0,0681	Hg 0,0324
Ni 0,1234	Fe 0,0948	Ta 0,0326	Tl 0,0379
Ca 0,1574	Ni 0,0918	W 0,0357	
Eis (0 u. $-185^\circ$ ) 0,3450	Bzl. 0,1761	KMnO <sub>4</sub> 0,1411	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,1386

Die letzte Stelle ist nur Rechnungsstelle. Die von anderen Forschern bestimmten spezifischen Wärmen bei höheren Temperaturen werden tabellarisch und graphisch aufgeführt. Bei Hg ist die Schmelzwärme (2,82 g-Kal. pro g) abgezogen, ebenso beim Bzl. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 175—83. 30/4. Aachen. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. W. Foote und L. H. Levy, *Über den Molekularzustand von Salzen, die in geschmolzenen Salzen gelöst sind.* Es fehlen noch Untersuchungen über die Schmelzpunktserniedrigungen von verdünnten Salzschnmelzen; die Vff. suchen diese Lücke auszufüllen, da ja gerade den verdünnten Schmelzen die größte theoretische Bedeutung zukommt. Als Lösungsmittel wird *Natriumchlorat* gewählt, das bei  $255^\circ$  schmilzt und daher mit dem Beckmannthermometer bequem untersucht werden kann. Zur Berechnung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung wurde zunächst die Schmelzwärme und die spez. Wärme von festem und fl. NaClO<sub>3</sub> bestimmt. Es ergab sich  $c_{fl} = 0,581$  und  $c_{fest} = 0,281$ , u. die Schmelzwärme = 48,4 cal. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist dann 11500 für 1 g Lösungsmittel. Als gelöste Stoffe dienten eine Reihe von Na-Salzen und die Chlorate von K, Cs, Ba und Ag. Die Molekulargewichte, die aus den Erniedrigungen berechnet wurden, waren nahezu die normalen, es konnte keine merkliche Polymerisation festgestellt werden. Doch ist eine Dissoziation der gelösten Molekeln möglich; diese würde nämlich die Eigendissoziation des Lösungsmittels zurückdrängen und dadurch den F. desselben erhöhen, dann wäre die tatsächlich vorhandene Schmelzpunktserniedrigung größer als die beobachtete, und das aus dieser berechnete Molekular-

gewicht wäre zu groß. (Am. Chem. J. 37. 494—506. Mai 1907. [Dez. 1906.] New Haven, Conn.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

F. Beaulard, *Über die Dielektrizitätskonstanten von Eis und von Wasser bei Temperaturen nahe 0°*. Die DEE. werden mit Hilfe HERTZscher Schwingungen nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 656; C. 1905. II. 1670) beschriebenen Verf. bestimmt. Für reines Eis ist die DE. bei 0° 1,455, also nicht sehr verschieden vom Quadrat des Brechungsexponenten ( $n^2 = 1,71$ ). Wasser nahe bei 0° DE. 3,072. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 904—6. [29/4.\*]) BRILL.

Alfred Holt, *Die Zersetzung von Wasserdampf in Berührung mit heißem Platindraht*. Verss. über die Zers. von Wasserdampf an heißem Pt-Draht hatten dem Vf. kleinere Dissoziationsgrade ergeben, als nach den Formeln von NERNST u. von WARTENBERG zu erwarten waren (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1905. 1; C. 1905. II. 290). Es war daher zu vermuten, daß in der Nähe des heißen Drahtes in einer kälteren Zone eine teilweise Wiedervereinigung des Knallgases eingetreten wäre, und zwar infolge der katalytischen Wirksamkeit von zerstäubtem Pt. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Wasserdampf von dem katalysierenden Dampf weggesaugt und in unmittelbarer Nähe, sowie in einiger Entfernung analysiert. Tritt keine Wiedervereinigung ein, so findet auch keine Diffusion des Knallgases statt, und die Konzentrationen von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> müssen überall äquivalent sein. Vereinigen sich diese Gase jedoch in einer kälteren Zone, so wird Knallgas nach den kälteren Teilen hindiffundieren, und zwar H<sub>2</sub> rascher als O<sub>2</sub>; mithin muß in den kälteren Teilen ein Überschuß von H<sub>2</sub> nachzuweisen sein. Zu den Verss. diente ein großes Glasgefäß von 4 l Inhalt, in dessen Mitte sich der elektrisch erhitze Pt-Draht von 5 cm Länge befand. Folgende Tabelle enthält im Auszuge die Dissoziationsgrade, für 760 mm Druck berechnet:

I.		II.	
T absol.	% Diss.	T absol.	% Diss.
1220	0,001 08	1350	0,001 75
1640	0,024 6	1560	0,015 8
1760	0,047	1770	0,038 8
		2030	0,068

I. und II. wurden mit 2 verschiedenen Drähten ausgeführt und zeigen gute Übereinstimmung. Die Werte sind besonders bei den hohen Temperaturen viel niedriger, als die von NERNST und WARTENBERG u. auch von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1357; C. 1907. I. 6) erhaltenen. Trotzdem konnte nach der oben skizzierten Versuchsanordnung keine Spur einer Wiedervereinigung nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] 13. 630—35. Mai. Manchester. Univ.) SACKUR.

E. Paternò und A. Mazzucchelli, *Über die blaue Farbe des Schwefels und einiger seiner Verbindungen*. Vf. haben die Frage der Blaufärbung, die Rhodankalium beim Schmelzen annimmt, sowie ähnliche Erscheinungen bei anderen Schwefelverb. näher erforscht. Bei einer Wiederholung der Verss. von ORLOW (Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 33. 397—400; C. 1901. II. 522. 523) über die B. der grünen Modifikation von Schwefel durch Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf CdS bei Ggw. von

Toluol beobachteten Vff. eine Blauviolettfröbung der Substanz statt einer Grönföbung.  $S_2Br_2$  wirkt in gleicher Weise, aber erst bei längerem Kochen unter B. einer dunkelgrünen Substanz, während  $S_2J_2$  völlig inaktiv ist.  $S_2Cl_2$  und  $H_2S$  wirken in Toluollsg. nur langsam aufeinander ein unter B. von gewöhnlichem Schwefel. — Vff. haben sodann die Rk. von CARAVES-GIL, Blauföbung bei Zusatz von Alkalipolysulfiden zu sd. A. oder Aceton, näher studiert. Mit 95° ig. A. entsteht in der Wärme schon bei Zusatz von Spuren von Polysulfiden (K- oder Nabesser als  $NH_4$ -Polysulfide) eine Blau-, bei Zusatz größerer Mengen eine Grün-, in der Kälte eine Gelbföbung. Die besten Resultate erhält man bei Zusatz von Kaliumpolysulfid in alkoh. Lsg. zu sd. Aceton. Bei  $-80^\circ$  liefert z. B. auch Aceton nur eine Gelbföbung. Alle diese Föbungen verschwinden beim Stehen an der Luft. KSH gibt mit mit S gesättigtem Aceton ebenfalls eine Blauföbung, während ein Zusatz von Bzl. oder Toluol eine solche in Gelb verwandelt. Acetonitril, Amylalkohol, Dichlorhydrin, Phenol, Äthylendioxyd geben nur eine Gelbföbung, Isobutylalkohol gibt eine Blauföbung in der Wärme, Glycerin erst bei  $120-130^\circ$ ; Pyridin liefert mit Polysulfiden eine Grönföbung, bei Überschuß derselben eine ziemlich beständige Gelbbraunföbung.

Aus diesen und weiteren Verss. mit Aminen und dergl. folgern Vff., daß die blaue oder grüne (Mischung von Blau + Gelb) Föbung nur von mit W. mischbaren Fll. hervorgerufen wird, und daß die zuerst von CARAVES-GIL beobachteten Erscheinungen ohne Zweifel einer besonderen, aber begrenzten Dissoziation des Alkalipolysulfids zuzuschreiben sind. Dafür spricht auch, daß man durch Erhitzen, d. h. durch erhöhte Dissoziation, die Blauföbung auch bei den Lösungsmitteln hervorrufen kann, bei denen eine solche, wie z. B. beim Glycerin, in gewöhnlicher Temperatur nicht eintritt. Daß die Dissoziation keine vollständige, dafür spricht, daß Pyridin, Äthylamin etc., die mit der den Polysulfiden entsprechenden S. Salze zu bilden vermögen, beständigere Föbungen liefern, daß dagegen W. mit seinem so großen Dissoziationsvermögen keine Föbung bedingt. Jedenfalls geht aus den Unterss. hervor, daß es sich bei der Rk. von CARAVES-GIL nicht um die Abscheidung von S in einem besonderen allotropen Zustande handelt. Im Einklang hiermit erhielten Vff. bei einer Wiederholung des Verss. von MÜLLER und NOWAKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3779; C. 1906. I. 9) bei Ersatz des W. durch A., Aceton oder Pyridin keine Blauföbung. Die Absorptionsspektren von Polysulfiden in organischen Solvenzien (AA., Aceton, Pyridin, Äthyl-, Allylamin etc.) zeigen untereinander, sowie mit dem Spektrum von geschm. Rhodankalium und von S, gel. in  $SO_2$ , große Ähnlichkeit. — Verss., die Existenz einer allotropen blauen Modifikation von S durch Erhitzen desselben in einem Quarzgefäß bei  $1400^\circ$  zu ergründen, ergaben keine einwandfreien Resultate. S liefert bei hoher Temperatur anscheinend eine blaue Luminescenz wie z. B. Joddampf; dieselbe wurde auch in einer  $CO_2$ -, aber nicht in einer  $SO_2$ -Atmosphäre beobachtet.

*Rhodankalium*, F. des aus 95° ig. A. umkrystallisierten Prod.  $172,3^\circ$ , bildet geschm. eine farblose Fl., die bei  $430^\circ$  sich blau zu färben beginnt, allmählich dunkler wird und beim Abkühlen gegen  $300^\circ$ , rascher bei  $200^\circ$  sich wieder entfärbt und auch beim schnellsten Abkühlen immer weiß und unverändert erstarrt. Bei  $500^\circ$  wird es rot, ebenfalls ohne S-Abscheidung, erstarrt dann aber zu einem gelben Prod. KCNS verliert, im Porzellanschiffchen im O-Strome erhitzt, etwas an Gew. (0,6%), weit mehr (5% in  $\frac{1}{4}$  Stunde) bei höherer Temperatur unter B. von Sulfat u. Polysulfid. Wie KCNS verhält sich NaCNS, F.  $287^\circ$ , während  $Ba(CNS)_2$  sich beim Erhitzen gelb färbt und sich zers. Geschm.  $KC_2H_3O_2$  und KCNS sind mischbare Fll., die einen eutektischen Punkt bei  $123^\circ$  zeigen und gegen  $300^\circ$  sich zers. und schwärzen. Entgegen ORLOW, nach dem KCNS auch bei Ggw. von KOH sich blau färbt, beobachteten Vff. Entw. von  $NH_3$  und B. von Polysulfiden. KCN, ll. in

KCNS über 400°, zeigt bei etwa 150° einen eutektischen Punkt, KJ, in geschm. KCNS wl. bei niederer, mehr bei höherer Temperatur, zeigt einen solchen bei 160° (KBr bei 160,3°). Gegen 350° färbt sich die Mischung von KCNS mit KJ oder KBr blau. KCl zeigt einen eutektischen Punkt bei 165°, KF bei 155° u. Ba(CNS)<sub>2</sub>, dem KCNS zugefügt, bei 155°. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> beeinträchtigten kaum die Blaufärbung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 16. I. 465—476. 7/4.) ROTH-Cöthen.

Charles Macdonald Carson, *Über amorphen Schwefel: Untersuchung der beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamische Isomere.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 499—517. — C. 1907. I. 927.) BRILL.

Robert Marc, *Über das Verhalten des Selenes gegen Licht und Temperatur.* IV. u. V. Mitteilung. (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 446; C. 1906. 2. 1381.) Die Verschiedenheit der vom Vf. aufgefundenen polymorphen Formen des grauen krystallinischen Se ließ sich durch mkr. Beobachtungen u. durch Löslichkeitsunterschiede in CS<sub>2</sub> noch weiter sicherstellen. Das bis 140° in dünner Schicht erhitzte Se ist eine hellgraue, feinkörnig krystallinische M. von gleichmäßig runden Körnchen, während das bei 200° erhaltene mehr längliche Kryställchen aufweist. Die allmähliche Umwandlung der einen Form in die andere ließ sich durch mkr. Beobachtung verfolgen. Unterhalb 200° verläuft sie sehr langsam.

Die Lichtempfindlichkeit des Se. Amorphes Se bildet durch Erhitzen zunächst die nichtleitende krystallinische Form *A*, die bei 200° in die leitende Form *B* übergeht. Diese wird jedoch nicht rein, sondern im Gleichgewicht zwischen *A* u. *B* erhalten. Durch Abschrecken kann das Verhältnis *A* : *B*<sup>200</sup> für gewöhnliche Temperatur unverändert in gut leitendem Zustande erhalten werden. Allmählich findet aber Umsetzung des Gebildes in das für Zimmertemperatur gültige Gleichgewicht statt, was mit Leitfähigkeitsabnahme verbunden ist. Dieser Vorgang kann katalytisch beschleunigt werden. Die Umwandlungsverhältnisse sind im Original graphisch veranschaulicht. Es ließ sich ferner nachweisen, daß die Lichtempfindlichkeit eine Eigenschaft des Se und nicht durch Verunreinigungen bedingt ist, denn auch bestgereinigtes Se ist lichtempfindlich. Die Wrkg. ist eine reine Lichtwirkung. Die umgebende Atmosphäre hat keinen Einfluß, solange Feuchtigkeit ferngehalten ist. Die Lichtwirkung ist ein umkehrbarer photochemischer Prozeß u. besteht in einer Verschiebung des Dunkelgleichgewichts in der gleichen Richtung wie durch Erwärmung. Stark unterkühlte Präparate (silberhaltige und silberfreie) besitzen keine Lichtempfindlichkeit. Bei Annäherung an das Dunkelgleichgewicht werden sie lichtempfindlich. Das Gleichgewicht:  $Se_B \rightleftharpoons Se_A$ , im Dunkeln auf Seite *A*, wird im Licht nach *B* verschoben. War die Umwandlung schon weiter fortgeschritten, so bewirkte Belichten ein verlangsamtes, Verdunkeln ein beschleunigtes Fallen der Leitfähigkeit. Nach einigen Stunden bewirkte Belichten eine wesentliche Zunahme der Leitfähigkeit. Daß der Lichteffect am Se nicht Wärmewrkg., sondern eine solche des Lichtes ist, ist daraus zu entnehmen, daß die vom Gleichgewicht einigermäßen entfernten Präparate beim Erwärmen stets zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit zeigten, aber trotzdem bedeutend lichtempfindlich waren. Nach den Messungen ist es wahrscheinlich, daß die durch Licht bewirkte Umwandlung sich nur auf sehr dünne Schichten erstreckt, u. daß eine Diffusion der umgewandelten Teilchen der Oberfläche nach dem Innern stattfindet, wo Umwandlung in das Dunkelgleichgewicht statthat, während die an die Oberfläche gelangenden Teile sofort den Lichtzustand annehmen. Für die Konstruktion empfindlicher Selenzellen ergeben sich folgende Forderungen: 1. Zusatz von Ag oder einem anderen Katalysator. 2. Vollständige Umwandlung bei 200°. 3. Vor- nahme der Umwandlung in einer möglichst trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre.

4. Vollständiges Erreichen des Gleichgewichts bei Zimmertemperatur. 5. Möglichst dünne Schicht. 6. Anordnung der Elektroden, so daß die Lichtstrahlen auf Stellen größter Stromdichte fallen. 7. Präparate vor Feuchtigkeit schützen.

Am Schluß nimmt Vf. Bezug auf die Arbeit von SCHROTT'S (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. IIa. 1; C. 1907. I. 8) und stellt eine wesentliche Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse fest. Unrichtig ist aber die Behauptung, daß Form A nur durch Krystallisation des Se aus Kaliumselenid in reinem Zustande hergestellt werden kann. Die negativen Werte der Dunkelheit zwischen 150—100° sind nicht recht erklärlich. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 298—318. 17/4. [2/2.] Jena. Mineral-Geolog. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Guido Goldschmidt, *Über die Darstellung wasserfreier Fluorwasserstoffsäure*. Vf. teilt mit, daß zur Herst. von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure statt der bisher verwendeten Platingefäße zweckentsprechend auch Kupfergefäße angewendet werden können. Sein Assistent Dr. HÖNIGSCHMID erhielt bei der Dest. des nach Vorschrift vorbehandelten Kaliumhydrofluorids aus diesem App. ein farbloses, einwandfreies Destillat wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, ohne daß dabei die kupferne Blase erkennbar angegriffen wurde. (Monatshefte f. Chemie 28. 297—98. 11/5. [14/2.] Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

F. Haber u. R. Le Rossignol, *Über das Ammoniakgleichgewicht*. Veranlaßt durch eine briefliche Mitteilung von NERNST im Herbst 1906, wonach dieser bei niedrigerer Temperatur und sehr viel höherem Druck  $\text{NH}_3$  aus den Elementen in 3—4-mal kleinerer Ausbeute als berechnet erhielt, suchten Vf. das früher von HABER u. VAN OORDT (Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 111; 44. 341; 47. 42; C. 1905. I. 495. 1300; II. 1311) bei ca. 1000° nur der Größenordnung nach bestimmte  $\text{NH}_3$ -Gleichgewicht genauer zu ermitteln.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie früher. Als Katalysatoren dienten Fe aus Oxyd oder Oxyduloxalat, elektrolytisches Cr, elektrolytisches Manganamalgam auf gereinigtem (tagelanges Auskochen mit konz. HCl, 10-stündiges Ausglühen bei 1000° im  $\text{H}_2$ -Strom) Asbest, Ni aus Nitrat auf Kieselsäure (aus  $\text{SiCl}_4$  und W.). Das  $\text{NH}_3$  wurde mit Jodeosin nach MYLIUS und FOERSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1482; C. 91. II. 278) titriert. Die Gleichgewichtskonstante für konstanten Druck  $K_p = p_{\text{NH}_3} / (p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2})$  vereinfacht sich zufolge den Versuchsbedingungen ( $p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{N}_2}$  u.  $p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = \text{Gesamtdruck}$ ) zu  $p_{\text{NH}_3} = K_p \cdot 0,3248 P_Z^2$ , bzw.  $K_p \cdot 0,3248 P_B^2$  ( $P_Z$  Druck im Zersetzungs-,  $P_B$  Druck im Bindungsrohr); Mittelwerte für 104.  $K_p$  bei 1000° 1,48, 930° 2,00, 850° 2,79, 800° 3,34, 750° 4,68, 700° ca. 6,8.

Die Werte lassen sich thermodynamisch überraschend gut unter der Voraussetzung darstellen, daß die Wärmetönung des  $\text{NH}_3$  (12000 cal.) bei konstantem Druck unabhängig von der Temperatur ist, wie eine Berechnung (s. Original) nach der Gleichung:  $\log K_p = \frac{12000}{4,57 T} + \frac{\text{konst.}}{4,57}$  zeigte (die Konstante wurde zu —26,93 angenommen). Eine vollkommene thermodynamische Behandlung würde eine Kenntnis der spezifischen Wärme des  $\text{NH}_3$  bei höheren Temperaturen verlangen. Der von NERNST (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397) vorgeschlagene Ausdruck:  $\log K_p = \frac{12000}{4,571 T} - 1,75 \log T - 1,3$  läßt sich durch Zufügen des linearen Gliedes + 0,000651 T zur rechten Seite mit den Beobachtungen in nahe Übereinstimmung bringen. Dem  $\text{NH}_3$  würde damit eine

mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck von  $9,5 + 0,004175 T$  per Mol. beigelegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2144—54. 11/5. [29/4.] Karlsruhe. Inst. f. Phys. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

J. Franck u. R. Pohl, *Die Ionenbeweglichkeit in Helium*. Die Vff. benutzen die Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 69; C. 1907. I. 1525 beschriebene Apparatur. Das He ist aus Cleveit dargestellt und mit Cocosnußkohle in fl. Luft, mit der fl. KNa-Legierung und mit frisch ausgeglühtem Pt-Mohr in fl. Luft von fremden Gasen gereinigt; es ist vollkommen frei von  $H_2$ . Die gefundenen Beweglichkeiten sind sehr hoch:  $U_- = 5,09$  cm/Sek.,  $U_+ = 6,31$  cm/Sek.; d. h. nur etwa 20% kleiner als in  $H_2$ . Der Satz von LENARD, daß die Beweglichkeiten der Gasionen der Wurzel aus dem Mol.-Gew. umgekehrt proportional sind, stimmt nur angenähert. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 194—99. 15/5. [März.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Grüneisen, *Die elastischen Konstanten der Metalle bei kleinen Deformationen*.

1. *Der dynamisch und statisch gemessene Elastizitätsmodul*. Die Elastizitätsmoduln von Metallstäben wurden nach 2 dynamischen Methoden, durch Beobachtung von freien Transversal- und freien Longitudinalschwingungen, und nach einer statischen optischen Methode gemessen, nämlich durch Verschiebung von HÄNDIGERSCHEN Ringen. Diese entstehen bekanntlich durch Interferenz, wenn monochromatisches Licht durch eine planparallele Schicht hindurchtritt, deren Grenzflächen das eintretende Licht teils durchlassen, teils reflektieren. Es wurden daher 2 schwach versilberte Glasflächen so mit dem Stabe verbunden, daß sie eine planparallele Luftschicht von wenigen mm Dicke begrenzen und andererseits die Abstandsänderung zweier entfernter Stabquerschnitte bei der Dehnung mitmachen. Durch Beobachtung der Verschiebung der Interferenzringe konnte die Dehnung bis auf etwa  $10^{-7}$  cm genau gemessen werden. Diese Methode übertrifft also die älteren dynamischen an Genauigkeit und gestattet daher, den Grenzwert des Elastizitätsmoduls für kleine Dehnungen festzustellen. Die Verss. wurden mit *Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen, Stahl, Konstantan, Manganin, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wismut, Rhodium, Palladium, Platin, Iridium, Gußeisen und Rotguß* ausgeführt, die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Der Vergleich der 3 Methoden ergab, daß die nach 2 und 3 erhaltenen Zahlen übereinstimmen, also als die richtigen anzusehen sind. Für Legierungen gilt die Mischungsregel im allgemeinen nicht, besonders hervorzuheben ist, daß die Anwesenheit von chemisch gebundenem Kohlenstoff im Eisen auf dessen Elastizitätsmodul einen verhältnismäßig geringen, die von freiem Graphit jedoch einen stark verminderten Einfluß ausübt. Von allen bisher untersuchten Metallen u. Mineralien besitzt Iridium den größten Elastizitätsmodul. (Ann. der Physik [4] 22. 801—51. 2/5. [1/3.] Phys. Techn. Reichsanstalt Charlottenburg.) SACKUR.

W. Ellis Williams, *Über den Einfluß von Zug auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen*. Der Einfluß von Druck auf den Widerstand der Metalle ist neuerdings von LUSSANA (Nuovo Cimento [4] 10. 73) und LISSELL (Dissert. Upsala 1902) untersucht worden. Da ihre Ergebnisse nur qualitativ darin übereinstimmen, daß der Widerstand mit wachsendem Druck abnimmt, sonst aber beträchtlich voneinander abweichen, wurden neue Verss. über diesen Gegenstand aufgenommen, u. zwar bis zu Drucken von 1500 Atm. an Drähten von *Manganin, Blei, Aluminium und Wismut*; an letzterem wurde auch der Einfluß eines starken Zuges untersucht. In Übereinstimmung mit LISSELL wurde gefunden, daß der Widerstand sich angenähert proportional dem Drucke ändert, u. zwar nach folgenden Koeffizienten:

Metall	Druck: $\frac{dR}{R} \cdot 10^4$ pro Atm.	Zug = $\frac{dR}{R} \cdot 10^4$ pro g/qmm
Pb . . . . .	-143	
Al . . . . .	- 38,5	
Bi . . . . .	+197	-0,535
Manganin . . . . .	+ 22,7	

(Philos. Magazine [6] 13. 635—43. Mai. München. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Henri Moissan, *Untersuchungen über das Ammonium*. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 6. 490; C. 1902. I. 296.) Das Ammoniumamalgam kann durch Einw. von Na-Amalgam auf ein Ammoniumsalz oder durch Elektrolyse eines feuchten Ammoniumsalzes unter Verwendung einer Hg-Kathode erhalten werden. — Läßt man Na-Amalgam in Ggw. von fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-40^\circ$  auf  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{J}$  einwirken, so erhält man ein beständiges Amalgam, welches man von dem fl.  $\text{NH}_3$  trennen und mit Ä. waschen kann, und welches sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entw. von genau 1 Vol. H auf 2 Vol.  $\text{NH}_3$  zers. Diese Rk. ist jedoch nur in Ggw. von überschüssigem Na möglich. Das Ammoniumamalgam ist selbst bei  $-40^\circ$  nicht mehr existenzfähig, wenn der Na-Überschuß, z. B. durch wiederholtes Waschen mit einer Lsg. eines Ammoniumsalzes in fl.  $\text{NH}_3$ , entfernt wird. Die Gleichung:  $\text{NaHg} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Hg}$  ist also falsch; das Na beteiligt sich an der Rk.

Das durch Elektrolyse nach dem Verf. von H. DAVY aus 3 g Hg mit Hilfe eines Stromes von 110 Volt und 10 Amp. gewonnene Amalgam schäumt rasch und bildet unter dem Einfluß des Stromes blaue Fäden, die in den Spalten des Ammoniumsalzes weiter wachsen u. sich beim Aufhören des Stromes fast augenblicklich zers. Dieses Amalgam kann, wenn man bei  $-40^\circ$  arbeitet, derart angereichert werden, daß es bei seiner Zers. pro 2—3 g Hg etwa 10 ccm H liefert; in dem konzentrierten Zustande nimmt es eine deutlich blaue Färbung an.

Dieser blaue Körper kann erhalten werden, entweder durch Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniumquecksilberjodid in fl.  $\text{NH}_3$ , oder vor allem durch Elektrolyse einer Lsg. von 3 g  $\text{NH}_4\text{J}$  u. 0,5 g  $\text{HgJ}_2$  in 20 ccm W. bei  $-40^\circ$  unter Verwendung eines Stromes von 110 Volt und 2,5 Amp. Anode und Kathode bestehen aus zwei Platinblättchen. Die Elektrolyse wird in einer auf  $-30^\circ$  abgekühlten, gläsernen U-Röhre vorgenommen; an der Anode scheidet sich Jod ab, welches sich rasch in der umgebenden Fl. löst, während sich an der Kathode eine M. von blauen Fäden bildet. Beim Unterbrechen des Stromes zers. sich dieser blaue Körper sofort unter Entw. von H und B. einer grauen Wolke von Hg. Der unbeständige blaue Körper ist in Hg l.; zur Herst. einer solchen Lsg. hängt man die Elektrode, während der Strom noch geschlossen ist, in Hg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 790—91. [15/4.\*].) DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über einige Eigenschaften der Alkalioxyde*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 592. 1152; C. 1907. I. 10. 610.) Es empfiehlt sich, bei der Darst. des  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  das Silberschiffchen wegzulassen und die Oxydation u. Dest. des Alkalimetalles direkt in der Glasröhre vorzunehmen. Man erhält dadurch das  $\text{Rb}_2\text{O}$  in ziemlich großen Oktaedern, das  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  z. T. in mkr. Oktaedern. Das *Rubidiumoxyd* ist in der Kälte blaßgelb, in der Hitze goldgelb, das *Kaliumoxyd* bei gewöhnlicher Temperatur weiß, bei  $200^\circ$  hellgelb, das *Natriumoxyd* auch in der Hitze kaum gelblich gefärbt. Beim Erhitzen über  $400^\circ$  verhalten sich die genannten 3 Oxyde wie das *Caesiumoxyd*, ebenso bei der

Einw. von fl.  $\text{NH}_3$ ; bei  $\text{Na}_2\text{O}$  verläuft die letztere Rk. äußerst langsam. Durch H werden die 4 Oxyde zu einem äquimolekularen Gemisch von Hydrat und Hydrür reduziert, welch letzteres sich beim Erhitzen des Gemisches im Vakuum über  $300^\circ$  zersetzt.

Fluor vereinigt sich erst bei gelindem Erwärmen mit den Oxyden unter Lichterscheinung, ebenso Chlor, Jod ruft beim Erhitzen mit den Oxyden im Vakuum lebhafte Glüherscheinungen ohne Gasentw. hervor; das Reaktionsprod. gibt mit W. eine farblose Lsg., aus der verd. SS. Jod fallen. Die Absorption von trockenem O durch das  $\text{Cs}_2\text{O}$  beginnt erst gegen  $150^\circ$  und führt direkt zum Peroxyd  $\text{Cs}_2\text{O}_4$ . S bildet beim gelinden Erhitzen in lebhafter Rk. Polysulfid und Sulfat. Bor und Zuckerkohle reagieren erst oberhalb  $400^\circ$ , W. vereinigt sich mit den Oxyden augenblicklich unter Feuererscheinung und Spritzen. In absol. A. ist das  $\text{Cs}_2\text{O}$  unter beträchtlicher Wärmeentw., das  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  dagegen weit langsamer l.  $\text{SO}_2$  reagiert mit dem  $\text{Cs}_2\text{O}$  bei gelindem Erhitzen unter Entflammung und B. von Sulfid und Sulfat;  $\text{H}_2\text{S}$  bewirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Rk. unter Feuererscheinung. Trockene  $\text{CO}_2$  wird erst gegen  $300^\circ$  unter B. von Carbonat absorbiert.  $D^\circ$ . des  $\text{Na}_2\text{O}$  2,25, des  $\text{K}_2\text{O}$  2,32, des  $\text{Rb}_2\text{O}$  3,72, des  $\text{Cs}_2\text{O}$  4,78.

Caesium- u. Rubidiumoxyd absorbieren bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum in Ggw. der betreffenden Alkalimetalle Dämpfe der letzteren, wobei sich das  $\text{Cs}_2\text{O}$  schwarz, das  $\text{Rb}_2\text{O}$  kupferig färbt; Erhitzen auf  $60\text{--}80^\circ$  genügt bereits, um das absorbierte Metall wieder zu entfernen und die ursprüngliche Färbung der Oxyde wieder herzustellen. Analoge Erscheinungen zeigen sich in weniger auffallender Weise auch beim  $\text{K}_2\text{O}$ , während sie beim  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht beobachtet wurden. Die Dämpfe der Alkalimetalle scheinen sich übrigens im Vakuum nur sehr langsam zu verteilen, da eine Einschnürung der Röhre genügt, um die Metaldämpfe fast vollständig zurückzuhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 753—56. [8/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Über die höheren Oxyde des Rubidiums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1533; C. 1906. II. 410.) Läßt man in der beim Cs angegebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1149; C. 1906. II. 92) bekannte Mengen O auf eine gewogene Menge Rb einwirken, so erhält man nacheinander das *Rubidiumdioxyd*,  $\text{Rb}_2\text{O}_2$ , *Rubidiumtrioxyd*,  $\text{Rb}_2\text{O}_3$  und *Rubidiumperoxyd*,  $\text{Rb}_2\text{O}_4$ . Das bereits vom Vf. l. c. beschriebene Dioxyd ist eine gelblichweiße M., die gegen  $600^\circ$  zu einer braunen Fl. schm. u. beim Erkalten zu einer gelblichen, aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Bei weiterer Einw. von O bleibt das Reaktionsprod. auch nach dem Wiedererstarren braun u. wird schließlich völlig schwarz, welche Färbung es bis nahe zum Peroxyd beibehält. Dieses Peroxyd ist in Übereinstimmung mit den Angaben von ERDMANN und KÖTHNER gelb, aber nur dann, wenn es unter n. Druck in einer O-Atmosphäre im geschmolzenen Zustande erhalten worden und auch darin erkalte war. Wird das Peroxyd dagegen im Vakuum erhitzt, so verliert es O und geht, wenn es auf  $550^\circ$  gehalten und der freiwerdende O ständig entfernt wird, in schwarzes Trioxyd,  $D^\circ$ . 3,53, F. unterhalb  $500^\circ$ , über. Gleichzeitig mit der Dissoziation geht auch eine Verflüchtigung von Per- oder Trioxyd vor sich. Einfacher läßt sich das Trioxyd durch Erhitzen von Rb mit der theoretischen Menge O bis zum Schmelzen erhalten. Das Trioxyd ist in W. rasch l. unter Entw. von O u. B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 920—22. [29/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

Carl Bürgel, *Kritische Betrachtungen über die elektrolytische Gewinnung des Calciums*. Eingehende Besprechung der wichtigsten neueren Verfahren zur elektrolytischen Darst. von metallischem Calcium u. seiner physikalischen u. chemischen

Eigenschaften. (Elektrochem. Ztschr. 13. 209—11. 237—39. 262—66; 14. 11—14. 28—32. Jan.—Mai.) SACKUR.

Hugo Ditz, *Zur Kenntnis des Chlorkalks*. Vf. weist die Kritik seiner Arbeiten seitens SCHWARZ (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 138; C. 1907. I. 696) zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 754—57. 3/5. [18/2.] Brünn. Techn. Hochsch.) FRANZ.

J. D'Ans, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate II. Ein saures Calciumnatriumsulfat* (I. Mitteilung, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 356; C. 1906. II. 490). Gelegentlich einer Unters. des Wattedillits, welcher wahrscheinlich ein saures Sulfat ist, ist Vf. auf ein saures Calciumnatriumsulfat gestoßen. In eine gesättigte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde bei Zimmertemperatur Glauberit eingetragen; beim allmählichen Verdünnen der Lsg. mit 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schieden sich nach einigen Tagen büschelförmig angeordnete, doppelbrechende Nadeln aus, die mit W. sich fast momentan zersetzten unter B. von Gips. Das so sich gebildete Calciumdoppelsalz rötete Lackmus sehr stark. Die Mutterlauge hatte folgende Zus.:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 27,80%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 19,05%. Zur Darst. im größeren Maßstabe benutzte Vf. 700 g dieser Lsg. u. ließ sie mit 40 g Gips längere Zeit stehen. Das Existenzfeld dieses sauren Doppelsalzes wurde für 25° festgelegt. Die Best. des Grenzpunktes: Gips — Saures Doppelsulfat in einer Lsg., die an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 aq. gesättigt war, ergab auf 1000 g Lsg. 1,744 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,459 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,012 Mol.  $\text{CaSO}_4$  (Grenzlg. I.). In dieser Lsg. wandelt sich auch Glauberit in das neue Salz um. Noch über den Grenzpunkt  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  hinaus, ist das saure Calciumnatriumsulfat stabil, bei höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen zerfällt es allmählich unter Wasserverlust, wohl unter B. von Anhydrit. Die Best. des Grenzpunktes von Gips-Doppelsulfat im Felde, das an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ungesättigt ist, ergab auf 1000 g Lsg. 1,547 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,825 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Grenzlg. II.). Diese Lsg. benutzte Vf. auch als Ausgangslsg. Die Analysen des neuen sauren Doppelsulfats ergaben stets einen schwankenden Gehalt an freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den Salzen verschiedener Darst., u. deshalb wäre es möglich, daß eine isomorphe Mischung vorläge. Zur systematischen Unters. dieser Frage wurden je etwa 300 g Lsg., die angenähert den Grenzlgg. I., II. u. der Grenzlg.  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (Grenzlg. III.) entsprachen, mit 10 g Gips versetzt u. mehrere Tage bei öfterem Durchschütteln stehen gelassen. Die Ergebnisse, die Vf. im Original in einer Tabelle zusammenstellt, zeigen, daß der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt des Salzes mit steigendem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt der Mutterlauge steigt. Der Prozentgehalt an W. bleibt fast konstant, während Kalk u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt voneinander abhängig sind, so daß auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das in die Verb. eintritt, fast genau 2 Mol.  $\text{CaSO}_4$  austreten, u. 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eintritt. Die Verb., die entsteht und wahrscheinlich den einen Bestandteil der isomorphen Mischung bildet, ist  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Am besten läßt sich diese isomorphe Mischung durch die empirische Formel:  $x \text{Ca}_2\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausdrücken, wobei  $x$  von etwa 3 bis 1,6 im untersuchten Gebiet geht. Die aus Lsg. II. erhaltenen Salze zeigen einen deutlich verschiedenen Habitus von dem Produkt aus Lsg. III. Letzteres stellt kurze, schwere Prismen dar, die aber noch die strahlige Anordnung der Einzelindividuen erkennen lassen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 419—22. 4/5. [16/3.] Darmstadt. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) BLOCH.

Morel Kahn, *Über die Bildungstemperatur des Strontium- und Bariumcarbids*. (Vgl. H. MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 243; C. 1904. I. 709.) Das Erhitzen des Oxydkohlegemisches wurde ebenfalls in einem kleinen Kalkofen vorgenommen, jedoch benutzte Vf. keine  $\text{SiO}_2$ -Röhre, sondern verfuhr wie folgt. Das Gemisch aus 10,3 g  $\text{SrO}$  u. 3,6 g Zuckerkohle, bezw. aus 7,7 g  $\text{BaO}$  u. 1,8 g Zucker-

kohle brachte Vf. in einen Graphittiegel, verschloß diesen mit einem Deckel aus gleichem Material, setzte den Tiegel in einen Kalktiegel, verschloß auch diesen und füllte den Zwischenraum zwischen den beiden Tiegelwandungen mit Zuckerkohle aus. Erhitzt wurde 20, bzw. 25 Minuten auf eine Temperatur, die den F. des Pt mindestens erreichte. Hierbei trat ein Schmelzen des Prod. nicht ein, wohl aber bildete sich Carbid. Die Bildungstemperatur des Strontium- u. Bariumcarbids liegt also in der Nähe des F. des Platins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 913—15. [29/4\*.] DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Reduktion der Magnesia durch Kohle.* Um den Beweis für die bei der Temperatur des elektrischen Ofens eintretende Reduktion der Magnesia zu erbringen, hat Vf. zunächst die Flüchtigkeit des MgO für sich und im Gemisch mit Zuckerkohle studiert und festgestellt, daß das MgO nach 7 Min. langem Erhitzen durch einen Strom von 700 Amp. u. 110 Volt in lebhaftes Sieden gerät, daß aber bei weniger langem Erhitzen sich aus dem Gemisch mit Zuckerkohle 3—4 mal mehr MgO verflüchtigt, als aus dem reinen MgO, was auf die Mitwirkung einer Reduktion schließen läßt. In der Tat ergaben weitere Verss., daß die Magnesia im elektrischen Ofen ohne Zweifel durch Kohle unter B. von Mg u. Magnesiumcarbid reduziert wird. Diese beiden Prodd., das Mg und sein Carbid, werden indessen durch die Einw. der Ofengase zum größten Teil zu MgO u. fein verteiltem Kohlenstoff zers. Die Temperatur, bei der sich die Reduktion des MgO vollzieht, liegt in der Nähe des Kp. dieser Verb., möglicherweise sogar etwas über letzterem, so daß die Reduktion nur zwischen den dampfförmigen Körpern vor sich gehen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 799—801. [15/4\*.] DÜSTERB.

Marcel Houdard, *Über das Aluminiumsulfid und seine Verbindungen mit dem Mangan- und Eisensulfid.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1230; C. 1907. I. 694.) Aluminiumsulfid wird im elektrischen Ofen durch Kohle nicht reduziert und löst letztere ebensowenig auf. Beim Erhitzen von Al mit MnS oder FeS im H<sub>2</sub>S-Strom bildeten sich zwei mit den Aluminaten vergleichbare Doppelverb. von der Zus. Al<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Mn u. Al<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Fe, die indessen in meßbaren Einzelkrystallen schwer zu erhalten waren. Diese Körper sind ohne merkliche Wrkg. auf den polarisierten Lichtstrahl und zeigen kubische und oktaedrische Zuspitzungen. In Ggw. eines MnS-Überschusses konnte das *Mangansulfür* in Form grüner Krystalle isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 801—4. [15/4\*.] DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und Eigenschaften einer neuen Abart des Chroms.* Nach den Beobachtungen von MOISSAN löst Cu in der Hitze etwas Cr auf. In der Hoffnung, auf diese Weise das überschüssige Cr zu entfernen u. zu krystallinischen Borchromverb. zu gelangen, erhitze Vf. Borchromschmelzen mit einem großen Überschuß an Cu 3—4 Minuten auf den Kp. des letzteren, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Beim Behandeln der M. mit HNO<sub>3</sub> erhielt er eine Kupfernitratlsg., welche nur sehr wenig Chromnitrat und keine Borsäure enthielt, sowie einen Rückstand in Form einer schwärzlichen, schwammigen M., die beim Waschen mit W. plötzlich ein glänzendes, metallisches Aussehen annahm, während das W. sich gleichzeitig dunkelbraun färbte. Diese glänzende, schwammige M. bestand aus feinen Fäden und sternförmig oder farnblätterartig gruppierten Krystalliten von metallischem Chrom, l. in HCl unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes von geschmolzenem, sehr dichtem, dunkelgrünem Chromoxyd. Die braungefärbten Waschwässer enthielten anscheinend ein Chromoxydul in Lsg., welches seine B. vermutlich einer Oxydation des Cr durch die im Cu bei hoher Temperatur gel. Gase verdankte.

Die gleiche Abart des Chroms erhält man, wenn man kohlenstoffhaltige Chromschmelzen oder auf aluminothermischem Wege hergestelltes, ziemlich reines Cr mit überschüssigem Cu im elektrischen Ofen erhitzt, während zu dem gleichem Zweck, wenn das Erhitzen im Windofen erfolgt, nur das letztgenannte, reinere Cr verwendet werden kann.

Das schwammige Chrom besitzt die  $D^{17}$ . 7,1 und die chemischen Eigenschaften des geschmolzenen, reinen Cr, unterscheidet sich aber von letzterem durch eine größere Reaktionsfähigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verbrennt es, in eine Flamme gebracht, wie Zunder. Mit O reagiert es gegen  $300^\circ$  unter sehr lebhaften Glüherscheinungen, beim Erhitzen in einer N-Atmosphäre auf helle Rotglut geht es in eine zerreibliche, bronzefarbene M. über, die nicht mehr als 80–90% Cr enthält und in h. HCl unter Entw. von H u. N u. B. einer kleinen Menge von  $NH_4Cl$  l. ist. Konz. HCl greift die neue Chromabart in der Kälte, verd. HCl in der Hitze an, konz.  $H_2SO_4$  reagiert lebhaft mit dem Metall,  $HNO_3$  ist ohne Wrkg. auf dasselbe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 915–17. [29/4\*.] DÜSTERBEHN.

R. F. Weinland und Max Fiederer, *Über Verbindungen des fünfwertigen Chroms*. III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4042; C. 1907. I. 218.) Auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse hielten es die Vff. für wahrscheinlich, daß die von MEYER u. BEST durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von  $CrO_3$  u. Pyridin in Eg. dargestellte Verb. in braungoldenen Blättchen eine von der angenommenen abweichende Zus. habe. (Ztschr. f. anorg. Ch. 22. 192; C. 99. II. 1045.) Die darauf hin angestellte Unters. bestätigte diese Annahme. Die Verb. entspricht der Formel:  $CrOCl_3 \cdot C_6H_5N \cdot HCl$  und ist identisch mit der von den Vff. aus starker wss. HCl erhaltenen, kristallisierte jedoch immer ohne W. Das früher mit  $2H_2O$  beschriebene *Chinolin Salz* ist ebenfalls wasserfrei und läßt sich ebenfalls besser aus Eg. statt aus W. darstellen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3784; C. 1906. I. 16). Aus Eg. lassen sich auch die in der II. Mitteilung beschriebenen Alkalisalze vorteilhafter als aus wss. Lsg. darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2090–93. 11/5. [19/4.] Tübingen. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Otto Hauser, *Über das 2:1-Ferroferrioxyd*. Vf. bespricht das dem früher beschriebenen Ferroferriammoniumcarbonat zugrunde liegende Oxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2707; C. 1905. II. 1412.) Aus dem Carbonat entsteht das Oxyd durch Einw. von h. KOH-Lsg., wobei gleichzeitig Leuchtgas eingeleitet wird, als körniges, leicht filtrierbares Prod., das unter der Fl. nicht vom Magneten angezogen wird u. sehr unbeständig gegen Luftsauerstoff ist, indem es in Sesquioxyd übergeht. Durch Analysen wurde seine Zus. als  $Fe_6O_7 = 4FeO \cdot Fe_2O_3$  sichergestellt. Die Zus. des bei  $100^\circ$  getrockneten Hydrats ist:  $Fe_6O_7 \cdot 5H_2O$ , hat D. 3,58. Das aus diesem entstehende Sesquioxyd ist dunkler als das gewöhnliche, sehr stark magnetisch, auch wenn es kein Oxydul enthält. Die bei  $300^\circ$  entstehende Anhydridform. (D. 4,35) ist ebenfalls stark magnetisch, wird bei höherer Temperatur unmagnetisch (D. 5,15). Das Sesquioxhydhydrat entsteht aus dem Oxyduloxyd unter heftigster Wärmeentw.

$Fe_6O_7$  ist die Base des natürlich vorkommenden Minerals *Lievrit*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1958–60. 11/5. [2/4.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

F. Rinne und H. E. Boeke, *Die Modifikationsänderung des Schwefeleisens*. Durch Unterss. von LE CHATELIER und ZIEGLER (Bull. Soc. d'Encouragement de l'industrie 1902. 368), sowie von TREITSCHKE und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 320; C. 1906. II. 211) ist bekannt, daß käufliches FeS bei  $130^\circ$  eine Modifikationsänderung erfährt. Die Vff. beobachteten, daß von ihnen (durch Verglimmen

von Fe mit S bei Luftabschluß, durch Fällen aus  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. durch Schwefelammonium und Trocknen unter Ausschluß der Luft) hergestelltes Sulfid diese Veränderung nicht zeigt. Ebenso verhielt sich Magnetkies von Bodenmais. *Troilit* aus Meteoriten von Toluca u. solches aus einem in Peru gefundenen Block zeigte die Veränderung bei 143 und 137°. Die Vf. vermuteten, daß der im FeS zum Teil in fester Lsg. vorhandene Überschuß an Fe die Ursache der glatten Umwandlung des Materiales sei, was durch die Unters. bestätigt wurde. Ein kein überschüssiges Fe enthaltendes Präparat zeigte nämlich in Abkühlungs- und Erhitzungskurven keine Umwandlung. Wurde es jedoch mit Fe in Stickstoffatmosphäre zusammen geschmolzen, so konnte alsbald die Umwandlung festgestellt werden. Die Umwandlungstemperatur bei 7, 8, 10, 12% Fe ist 138°, bei 6,5% = 129—133°, bei 6% = 112—123°, bei 5% = 90—98°, bei 4% nicht mehr beobachtbar. Es ist zu schließen, daß Fe u. FeS bei 138° Mischkrystalle mit höchstens 7% Fe bildet, die bei dieser Temperatur eine Modifikationsänderung erfahren. Mischkrystalle mit weniger Eisen haben eine niedrigere Umwandlungstemperatur. Es tritt ein Umwandlungsintervall auf, und die Modifikationsänderung zeigt Verzögerungen.

Beim *Troilit* wird die Umwandlung durch Ggw. von C, der schon in geringerer Menge wie Fe wirksam ist, hervorgerufen. Die Wrkg. des C ist aber analog. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 338—43. 17/4. [18/2.] Hannover. Mineralogisch-geolog. Inst. d. Techn. Hochschule.)

MEUSSER.

G. A. Blanc, *Die Zerfallskonstante des Radiothorium*s. (Physikal. Ztschr. 8. 321—24. — C. 1907. I. 1530.)

W. A. ROTH-Greifswald.

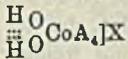
A. Werner, *Über mehrkernige Metallammoniate*. III. Mitteilung. *Über Dodekaamminhexoltetrakobaltisalze und Hexäthylendiamminhexoltetrakobaltisalze*. Experimentell bearbeitet von E. Berl, E. Zinggeler und G. Jantsch. Die Unters. beschäftigt sich mit Salzen, deren Ammoniakreihe bereits JÖRGENSEN zum Teil als Tetrammin-diaquodiamminsalze beschrieben hat (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 184; C. 98. II. 884), u. die sich z. B. beim Stehen ammoniakhaltiger wss. Lsgg. von Chloro-aquotetramminkobaltichlorid oder von Diaquotetramminkobaltisulfat oder durch Einw. von NaOH auf Chloro-aquotetrammin-sulfat bilden. Die Salze krystallisieren meist in glänzend braunschwarzen Krystallen. Die von den Vf. dargestellten entsprechenden Salze der Äthylendiamin(= en)-Reihe bilden sich z. B., wenn en-haltige Lsgg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  an der Luft oxydiert werden, indem es sich in schwarzbraunen, nadligen Krystallen abscheidet. Die Vertreter dieser Reihe sind ebenfalls auf den verschiedensten Wegen leicht zugänglich und gut krystallisierte braune bis braunschwarze Verbb.

JÖRGENSEN hat für die Salze der Ammoniakreihe folgende Konstitutionsformel

aufgestellt: 
$$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{H}_2\text{N})_2 \end{array} \text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co} \begin{array}{c} \text{X} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{X}_2.$$

Diese Formel kann das Verhalten nicht erklären, weil die Verbb. keine direkt an Co gebundene normale Hydroxylgruppe enthalten, die Annahme eines direkt an Co gebundenen Säurerestes unhaltbar ist und sich aus dem Sulfat der Ammoniakreihe 81,1% des Gewichts an Diaquotetramminchlorid isolieren lassen gegen 68,1%, die man nach JÖRGENSENS Formel erwarten sollte. Es muß die Molekularformel 4 Co enthalten, von denen 3 Co als Tetramminsalze bei der Spaltung erhalten werden. Diamminsalz entsteht dagegen auch nicht in Spuren. Bei der Einw. von HCl hat sich ferner herausgestellt, daß in beiden Reihen von 4 Co nur eins in den zweiwertigen Zustand übergeht. Es ist daher auch hieraus zu schließen, daß dieses eine Co kein  $\text{NH}_2$  oder en kettet. Als positive Forderungen für die Aufstellung

der Konstitutionsformel ergibt sich: 1. Die empirische Zus. der Salze muß dem Ausdruck  $[\text{Co}_4\text{O}_6\text{H}_6\text{A}_{12}]_n\text{X}_n$  entsprechen. 2. Sämtliche Koordinationsstellen des Co müssen besetzt sein, und 3. können keine durch  $\text{NH}_3$ , S. oder Hydroxylgruppen ersetzbare  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten sein. Durch Spaltungsvers. ergab sich, daß  $\text{Co}(\text{OH})_2$  u.  $3[\text{HOCOA}_4]\text{X}_2$  als Bausteine der Verbb. aufzufassen sind. Da die Hydroxylgruppen durch die ihnen sonst eigenen Rkk. nicht nachweisbar sind, so müssen diese am Aufbau der komplexen Radikale beteiligt sein. Dies kann in folgender Weise dargestellt werden:  $\text{Co}\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CoA}_4\text{X}_2\right]_3 = \left[\text{Co}\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array} \text{CoA}_4\right]_3\text{X}_6$ . Es können die komplexen Verbb. hiernach als Kobaltisalze aufgefaßt werden, in denen die  $6\text{H}_2\text{O}$  durch drei Mol. ersetzt sind. Dieses Radikal spielt daher dieselbe Rolle wie en in den en-



Metallsalzen. Obenstehendes Konstitutionsbild erklärt sämtliche Eigenschaften der Salze und liefert die theoretische Deutung dafür, daß sich bei der Spaltung mit SS. cis-Diaquotetramminsalze bilden (wegen der vorhandenen Ringbildung). Ferner ist zu erwarten, daß die spezielle Zus. der die OH-Gruppen tragenden Gruppe  $(\text{CoA}_4)\text{X}$  von nebensächlicher Bedeutung ist, und allgemein Metalldihydroxyde,  $(\text{HO})_2\text{Mo}$ , sich in gleicher Weise wie  $(\text{OH})_2(\text{CoA}_4)\text{X}$  bezüglich der Komplexbildung verhalten werden.

Diese Verbb. sind nach ihrer Zus. basische, konstitutionell von den früher beschriebenen Hydroxosalzen verschieden und daher auch anders zu benennen. Vf. schlägt für diese die Bezeichnung Ol-Verbb. vor. Aus der Anzahl der Metallatome und der Ol-Gruppen wird die Bezeichnung zunächst abgeleitet, die Namen der mit den komplexen Metallradikalen direkt verbundenen Gruppen werden vor, die der ionogen gebundenen Reste dahintergestellt.  $[\text{Co}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}]_4$  ist somit als Hexoltetra-kobaltiradikal zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. I. Dodekamminhexoltetrakobaltisale. 1. Darst. des Sulfats. Wird Dibromtetramminkobaltbromid mit wenig W. erhitzt, so tritt Br-Entw. ein. Wenn sämtliches Salz gel. ist, erscheint die Lsg. fast schwarz. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich schwarze, glänzende Krystalle ab, die mit dunkelbrauner Farbe l. sind. Dieses Hexolbromid wird durch Behandlung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Sulfat,  $\text{Co}_4\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{H}_{12}\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ , überführt, das dunkelbraune, violette, in W. swl. Krystalle darstellt u. identisch mit dem von JÖRGENSEN beschriebenen „anhydrobasischen Anhydrotetramminkobaltsulfat“ ist.

2. Darst. durch Erhitzen einer Lsg. von 2 g Diaquotetramminsulfat in 30 ccm h., essigsäurehaltigem W. mit 1 ccm Pyridin. Die braune, etwas trübe Lsg. gibt, filtriert, die Blättchen des Sulfats mit  $6\text{H}_2\text{O}$ .

3. Über die Spaltung des Sulfats durch HCl sei auf das Original verwiesen, ebenso wie über die des 4. Chlorids.

5. Darst. des *Dithionats* aus Diaquotetramminkobaltchlorid. 2 g Diaquotetramminkobaltchlorid,  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , gel. in 30—40 ccm schwach essigsäurehaltigem W. erhitzt man mit 2 g Natriumdithionat und einige Tropfen Pyridin. Grau- bis schwarzviolette, in W. swl. Kryställchen.

II. Über Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltisale. 1. Fügt man zu einer k. filtrierten Lsg. von 145 g krystallisiertem  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in 150 ccm W. 300 ccm einer 10%ig. en-Lsg., so scheiden sich aus der an der Luft stehenden Lsg. lange, braune Nadeln aus. Wenn das Volumen der Lsg. nur noch  $\frac{1}{2}$  des ursprünglichen beträgt, so beginnt ein fahlbraunes Salz sich auszuscheiden u. später ein rotbraunes. Das erste ist fast reines Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltinitrat, das zweite ist Triäthylendiaminkobaltinitrat. Aus den letzten Abscheidungen erhält man durch Umkrystallisieren ein hellrotes, II. Salz der Tetroltrikobaltreihe. 2. Aus analogen

Lsgg. des Chlorids mit Zusatz von NaCl erhält man zuerst das Chlorid der Tetroltrikobaltreihe als gelblichrotes Salz, dann scheidet sich gelbes Triäthylendiaminkobaltchlorid, NaCl, und braunes Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltchlorid und schließlich letzteres in langen, ll. Nadeln überwiegend aus.

3. Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltnitrat,  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right)_3 \right] \cdot (\text{NO}_3)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch mehrfaches Umkrystallisieren des nach 1. erhaltenen Prod. erhält man lange, dunkelbraune, in k. W. ll. Nadeln mit starkem Oberflächenglanz. Die Lsg. zers. sich beim Kochen. In wenig konz. HCl löst sich das Salz mit bläulich bis bordeauxroter Farbe, und nach einiger Zeit krystallisiert *cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid* in rubinroten Krystallen. Mit konz. HCl erhält man 1—2 und 1—6 Dichlordiäthylendiaminkobaltchlorid. Durch Kalilauge erhält man *cis-Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltnitrat*. — Über die Spaltung in 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und  $\text{CoCl}_2$ , und über die des Nitrats zu *cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid* vgl. das Original.

4. Bromid,  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right)_3 \right] \text{Br}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. aus der filtrierten wss. Lsg. des Nitrats und KBr, glänzende, rotbraune Nadelchen, analog aus dem Chlorid. —

5. Jodid,  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right)_3 \right] \text{J}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. analog wie voriges mit KJ dunkelolivbraunes, in k. W. wl. Krystallpulver. — 6. Rhodanid,  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right)_3 \right] (\text{SCN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. analog wie voriges mit KSCN graubrauner, krystallinischer Nd. aus konz. KSCN-Lsg. umkrystallisiert, stark glänzendes, fein krystallinisches, in k. W. wl. Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2103—25. 11/5. [19/4.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

Prafulla Chandra Rây, *Mercuriohyponitrit*. Vf. hat das genannte Salz jetzt in reinerem Zustand erhalten als früher. Eine Lsg. des Mercuriohyponitrits in  $\text{HNO}_3$  erleidet im Gegensatz zum Silbersalz langsame Dissoziation in Quecksilber und Mercuriohyponitrit. (Proceedings Chem. Soc. 23. 89. 28/3. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

Prafulla Chandra Rây und Atul Chandra Gaṅguli, *Die Zersetzung des Mercurio- und des Silberhyponitrits durch Hitze*. Die gasförmigen Zersetzungsprodd. des Mercuriohyponitrits sind Stickstoff, Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd; ersteres in sehr geringer Menge. Silberhyponitrit liefert dieselben Gase, aber viel mehr Stickstoffdioxyd. Die Vf. sind der Ansicht, daß diese Salze sowohl cyclische, als auch imidische Konstitution besitzen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 89. 28/3. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

M. Dukelski, *Über Löslichkeiten von Quecksilberchlorid in Lösungsmittelgemengen*. (Cf. Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 336; C. 1906. II. 217.) Die Veröffentlichung ist durch die Abhandlung von HERZ u. ANDERS (Z. f. anorg. Ch. 52. 164; C. 1907. I. 617) veranlaßt. Vf. setzte die Arbeit von TIMOFEEV (Dissertation, Charkoff, 1894; C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 1223; C. 91. II. 108) fort, welcher unter anderem zeigte, daß  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  die Verb.  $2\text{HgCl}_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$  (besitzt nach Vf. bei  $38,2^\circ$  eine Art F.) bildet, und daß unterhalb  $38^\circ$  die Löslichkeit von  $\text{HgCl}_2$  in Gemengen von  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  größer als die aus den einzelnen Löslichkeiten berechnete ist.

Vf. untersuchte die Löslichkeit (Schütteln im Thermostat bis zur Sättigung, Filtrieren durch eine Vorrichtung, ähnlich wie bei Spritzflaschen, Analyse durch Eindampfen zur Trockne) von *Mercurichlorid* in Gemengen von A. mit Bzl. und

mit Chlf., von Methylalkohol mit Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, von Äthylacetat mit Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, Chlf. in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Löslichkeit in  $C_2H_6$  bei  $18^\circ$  0,53%, in  $C_2H_4Cl_2$  bei  $20,8^\circ$  1,68%, in  $C_4H_8O_2$  bei  $0^\circ$  und  $26,1^\circ$  22,8%. Zuletzt werden (nur in Figuren) die Löslichkeiten von *Mercuribromid*,  $HgBr_2$ , in Bzl. + A. u. von *Mercuricyanid*,  $HgCy_2$ , in Bzl. + Methylalkohol zugefügt. Wie die zahlreichen Diagramme u. Tabellen des Originals zeigen, herrscht eine große Mannigfaltigkeit in den Differenzen zwischen beobachteten u. berechneten Löslichkeiten. Eine vollständige Einsicht kann nur die Unters. der Gleichgewichte im betreffenden ternären System geben. (Z. f. anorg. Ch. 53. 327—37. 17/4. [10/2.] Kiew. Polytechnikum. Phys.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

Em. Vigouroux, *Über die Grenze der Silicierung des Kupfers*. Um zu erfahren, ob die der Verb.  $SiCu_4$  entsprechende Silicierungsgrenze des Cu durch andere Versuchsbedingungen beeinflusst würde, hat Vf. Gemische von 81 g Cu u. 28,5 g Si zusammen mit je 200 g Pb, Bi u. Sb 3 Stunden im H-Strom auf  $1200^\circ$  erhitzt u. die Reaktionsprodd. untersucht. Die Resultate waren folgende: 1. In Ggw. von Pb, Bi oder Sb bildet das im Überschuß vorhandene Si mit dem Cu lediglich ein Silicid. — 2. Dieses Silicid verteilt sich in den 3 Metallen nicht in der gleichen Weise; es schwimmt zum größten Teil auf dem Pb u. Bi und scheint sich nur im Sb gleichmäßig zu verteilen. — 3. Die die Silicierungsgrenze des Cu ergebenden analytischen Werte kommen 10% Si sehr nahe; es ist also auch hier der Körper  $Cu_4Si$ , welcher sich bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 917—20. [29/4\*.] DÜSTERBEHN.

H. Greinacher u. M. Kernbaum, *Über das gasförmige Umwandlungsprodukt des Poloniums*. Da vom Ra bis zum RaF vier  $\alpha$ -Prodd. existieren, muß, wenn die  $\alpha$ -Partikel abgeschleuderte He-Atome sind, das At.-Gew. des Ra bis zum RaF um  $4 \times 4$  vermindert sein. Das so resultierende At.-Gew. 209 würde gut in das periodische System passen. Doch ist experimentell bisher nur die Umwandlung der Ra-Emanation in He nachgewiesen. Nach der Methode von LILIENTHAL (Ann. der Physik [4] 16. 931; C. 1905. I. 1735) lassen sich auch geringe He-Mengen in Gasgemischen spektral nachweisen. Die mit Polonium überzogene Cu-Platte wird in ein flaches Spektralrohr von ca. 2 ccm Volumen gebracht; doch ließ sich auch nach 11 Monaten noch kein He nachweisen. Das gleiche gilt für eine zweite Röhre von noch geringerem Volumen, die ein anderes Präparat enthielt.

Das Ausbleiben der He-Rk. kann verschieden gedeutet werden. Zunächst weiß man über die Natur der  $\alpha$ -Teilchen noch zu wenig. Es ist nicht ausgemacht, daß alle von der gleichen Größe sind, daß alle die gleiche Geschwindigkeit haben, und daß alle aus He bestehen. (Physikal. Ztschr. 8. 339—44. 15/5. [Febr.] Heidelberg und Genf.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ed. Defacqz, *Über ein neues Wolframsilicid,  $Si_3W$* . (Vgl. E. VIGOUROUX, C. r. d. l'Acad. 127. 393; C. 98. II. 855.) Zur Darstellung des neuen Silcids  $Si_3W$  erhitzt man ein Gemisch aus 90 Teilen 50%tg. Kupfersilicids und 10 Teilen amorphen Wolframs  $1\frac{1}{4}$  Minute lang durch einen Strom von 800—900 Amp. u. 50 Volt, behandelt die Reaktionsmasse nacheinander mit verd.  $HNO_3$ , verd. Natronlauge u. h. konz. HF, wäscht sie mit W. und entfernt die leichteren Bestandteile, insbesondere das Kohlenstoffsilicid, durch Methylenjodid. Ein zweites Verfahren zur Darst. des  $Si_3W$  besteht darin, daß man ein Gemisch aus 180 g  $SiO_2$ , 45 g Wolframsäureanhydrid, 250 g S u. 200 g Al in üblicher Weise in Rk. bringt, das von der Schlacke befreite Prod. abwechselnd zuerst mit verd., dann mit immer konz. HCl u. Natronlauge u. zum Schluß mit h. konz. HF behandelt. Glänzende, hellgraue, prismatische Nadeln oder zusammenhängende, graue Krystalle, anscheinend dimorph,

D°. 9,4, nicht magnetisch. Chlor greift das Silicid bei 450° unter B. von Siliciumchlorid und Wolframhexachlorid leicht an, Cu zers. es bei 1200° in Kupfersilicid u. Metall, HF—HNO<sub>3</sub>-Gemisch reagiert heftig mit dem Silicid, schm. Ätzalkalien und Alkalicarbonate bilden mit demselben Alkalisilicat u. -wolframat, schm. Gemische von Carbonat u. Nitrat, bezw. von Carbonat u. Chlorat lösen das Silicid oberhalb ihrer FF. auf. Gasförmige HCl, verd. u. konz. HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Königsw., schm. KHSO<sub>4</sub> greifen das Silicid nicht an. Beim Erhitzen an der Luft wird das Silicid selbst bei 900° noch nicht verändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 848—51. [22/4\*].)

DÜSTERBEHN.

C. Chabrié, *Über ein neues Tantalchlorid*. Zur Darst. des *Tantalchlorürs*, TaCl<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O, mischt man 7,2 g Tantalpentachlorid mit 15,2 g 3%ig. Na-Amalgam, erhitzt das Gemisch in einer Glasröhre im Vakuum allmählich auf Rotglut, läßt es im Vakuum erkalten, bringt das Reaktionsprod. in stark verd. HCl, filtriert u. engt das Filtrat unter vermindertem Druck rasch ein, wobei sich das Chlorür in Form eines aus mkr. smaragdgrünen, hexagonalen Krystallen bestehenden Pulvers abscheidet. Das Chlorür ist im Augenblick seiner B. in W. l., und zwar in h. mehr als in k. An der Luft verwandelt sich das feste Chlorür in einen braunen Körper von gleicher Krystallform, bei Rotglut zers. es sich unter Glüherscheinungen in Chlor und Tantalsäureanhydrid. Wird das grüne Chlorür mit HNO<sub>3</sub> behandelt, so geht es selbst bei 100° nicht in Tantalsäureanhydrid, sondern in ein Zwischenglied zwischen diesem und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in ein rötlichbraunes Pulver über, welches durch SnCl<sub>2</sub> + HCl in das grüne Chlorür zurückverwandelt, durch Oxydationsmittel in der Hitze zu Tantalsäureanhydrid oxydiert wird. HNO<sub>3</sub> u. Bromwasser verwandeln die grüne Lsg. des Chlorürs in eine gelbe Fl., welche durch SnCl<sub>2</sub> wieder grün wird und bei längerer Einw. von Bromwasser in der Hitze Tantalsäureanhydrid liefert. Die durch HNO<sub>3</sub> oxydierte Lsg. wird bei der Behandlung mit NH<sub>3</sub> farblos unter Abscheidung eines braunen Nd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 804—6. [15/4\*].)

DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über einige ergänzende Beobachtungen, welche eine von Henri Moissan gemeldete Eigenschaft des Platinamalgams betreffen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 593; C. 1907. I. 1664.) Die Amalgame der übrigen Metalle der Platingruppe zeigen das l. c. beschriebene Verhalten des Platinamalgams nicht. Ebenso verliefen die Verss. mit den das W. mehr oder weniger rasch zers. Amalgamen negativ, mit Ausnahme beim Ca- und Li-Amalgam, welche mit Bzl. u. CCl<sub>4</sub> voluminöse, beständige Emulsionen liefern. — Die Menge Platin, welche in dem Amalgam zur Erzielung einer Emulsion vorhanden sein muß, ist eine sehr geringe; so vergrößert ein Amalgam mit 0,57% Pt beim Schütteln mit W. sein Volumen um das 5fache. Selbst ein Amalgam mit 0,038% Pt bläht sich noch merklich auf, doch sind die Emulsionen, welche aus W. und einem Amalgam mit weniger als 0,1% Pt hergestellt werden, wenig beständig. — Setzt man dem Platinamalgam fl. in Hg l. Amalgame, wie Zn-, Pb-, Ca- oder Sn-Amalgam, zu, so geht ihm die Eigenschaft, mit W. Emulsionen zu bilden, verloren.

Das Platinamalgam und die Amalgame der Metalle der Platingruppe sind in Hg unl. Durch die Natur der Fl. u. die Ggw. eines in Hg l. Amalgams wird die Fähigkeit des Pt-Amalgams zur B. von Emulsionen demnach stark beeinflußt. Ein aus sehr fein verteiltem Platinmohr bereitetes Amalgam gibt äußerst voluminöse Emulsionen, ein aus stärker geglühtem Platinmohr bereitetes zeigt diese Eigenschaft bereits in weniger starkem Maße, ein mit Platinfällspänen bereitetes vermag sich überhaupt nicht mehr mit W. zu emulgieren. Eine Emulsion aus 5%ig. Gelatine-lösung und 0,57%ig. Platinamalgam zeigte u. Mk. die Struktur von Seifenschaum,

in welchem das Gas durch Fl. ersetzt ist. — Die Leichtigkeit, mit der das Platinamalgam die erwähnten Emulsionen bildet, dürfte auf die Wrkg. der Oberflächenspannung zwischen W. (oder einer anderen Fl.), Platinamalgam und Hg zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 843—45. [22/4.\*]) DÜSTERBEHN.

W. Guertler, *Die moderne Metallographie*. Vf. setzt die modernen Anschauungen über die Konstitution der Legierungen auseinander. (Chem.-Ztg. 31. 495—96. 15/5. 514—15. 18/5.) GROSCHUFF.

E. Isaac und G. Tammann, *Über die Legierungen des Eisens mit Zinn und Gold*. I. Eisen-Zinn. Flußeisen von KRUPP und Zinn „Kahlbaum“ wurden in Mengen von 20 g unter N<sub>2</sub> in Porzellan im elektrischen Kohlerohfen zur Ausarbeitung des Zustandsdiagramms zusammengeschmolzen (Temperaturen bezogen auf die FF. des Sn 232°, Sb 630,6°, Au 1064°, Ni 1451°).

Krystallisierte  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Eisen bilden mit Sn Mischkristalle bis zu 19% Sn-Gehalt; die Temperatur des Verlustes der magnetischen Permeabilität wird nicht merklich geändert. Von 50—89% Sn sind die geschmolzenen Metalle bei 1140° nicht miteinander mischbar; die schwerere, eisenreichere Schicht mit 50% Sn zerfällt beim Abkühlen bei 1140° in den gesättigten Mischkristall mit 19% Sn und die zinnreichere Schmelze mit 89%. Bei 893° (Haltepunkte auf den Abkühlungskurven von 20—97,5% Sn) reagiert der Mischkristall mit 19% Sn mit der Schmelze unter B. einer Verb., deren Zus., da die Rk. infolge der Schichtenbildung u. Saigerung unvollständig bleibt, nicht festgestellt werden konnte, und die bei 780° eine polymorphe Umwandlung zeigt, der sich bei 496° eine zweite Wärmetönung (Umwandlung oder neue Verb.) anschließt. Die Verb. ist gegen SS. widerstandsfähiger als ihre Komponenten, doch nicht in dem Maße, daß auf diesem Wege ihre Trennung möglich wäre. Aus den Schmelzen von 89—100% Sn scheidet sich von 1140 bis 893° der Mischkristall mit 19% Sn, später die Verb., bzw. ihre Umwandlungsprod., zuletzt (bei 232°) das überschüssige Sn aus. Alle Reguli (auch mit nur 2,5% Fe) wirken auf die Magnetnadel. Aussehen und Härte (2—3) der Sn-reichen Reguli ist wie bei Sn. Die Sn-ärmeren Reguli sind hart, von 5—50% Sn sehr spröde, mit muscheligen, silbergrauem Bruch; Härte des Fe 4,5, der Mischkristalle etwas größer als 5.

II. Eisen-Gold. Flußeisen und reines Au wurden in Mengen von 20—30 g (konstantes Volumen) zusammengeschmolzen, wie bei I. Im fl. Zustande mischen sie sich in allen Verhältnissen; beim Abkühlen bilden sich Mischkristalle mit einer Mischungslücke, die bei 1168° von 28—63% Au reicht u. mit fallender Temperatur sich bis auf 18 und 85% verbreitert, wie die mkr. Unters. abgeschreckter u. langsam gekühlter Legierungen zeigte. Der gesättigte Mischkristall mit 28% Au reagiert bei 1168° mit der Schmelze (74% Au) unter B. des gesättigten Mischkristalls mit 63% Au. Bei 95% Au liegt auf der Schmelzkurve ein Minimum 24° unterhalb des F. vom Au. Au beeinflußt die Umwandlungstemperatur des Fe nicht merklich.

Die Schiffe von 0—5% Au wurden mit Kupferammoniumchlorid, die von 5 bis 73% mit Pikrinsäure in A., HNO<sub>3</sub> (1:20) oder HCl (die Fe-reichen Teile werden von den beiden ersten SS. braun, von der letzten schwarz gefärbt) geätzt, die von 76—100%, indem sie als Anode bei der Elektrolyse einer Kochsalzleg. dienten. Von 0—73% haben sie die Farbe des Fe; dann tritt mit steigendem Gehalt an Au die Gelbfärbung hervor. Mit dem Au-Zusatz nimmt die Härte des Fe von 4,5 bis auf 4 bei 5% ab, steigt auf etwas über 5 bei 10%, fällt wieder auf 4 bei 70%, 3,5 bei 80%, 2,5 bei 90—100% Au. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 281—97. 17/4. [19/2.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Léon Guillet, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen*. (Vgl. VIGOUROUX, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 712; C. 1907. I. 1664.) Die Wiederaufnahme der mikroskopischen Unters. dieser Legierungen hat folgendes ergeben. Ni und Sn bilden 4 feste Lsgg. und eine Verb., und zwar eine magnetische Lsg.  $\alpha$  mit 0–5% Sn, eine nicht magnetische Lsg.  $\alpha$  von gleichem Zinngehalt, eine Lsg.  $\beta$  mit 38–41% Sn, eine Lsg.  $\gamma$  mit 55–60% Sn und die kristallinische Verb. SnNi. Die Konstitution der anderen, langsam erkalteten Legierungen ist die folgende. Die Legierungen mit 5–38% Sn bestehen aus der Lsg.  $\alpha$  oder der Lsg.  $\beta$ , umgeben von einem eutektischen Gemisch  $\alpha$ – $\beta$ . Die Legierungen mit 41–55% Sn bestehen aus der Lsg.  $\beta$  und der Lsg.  $\gamma$ , diejenigen mit 60–67% Sn aus der Lsg.  $\gamma$  und der Verb. NiSn, diejenigen mit 65–100% Sn aus der Verb. NiSn oder Sn, umgeben von dem eutektischen Gemisch  $\gamma$ –Sn.

Die Legierungen mit weniger als 38% Sn sind die einzigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur magnetisch sind; sie enthalten sämtlich die Lsg.  $\alpha$ , entweder im freien Zustande oder im eutektischen Gemisch. Diese Lsg. ist der einzige magnetische Bestandteil der Ni-Sn-Legierungen. Alle diese Legierungen besitzen Umwandlungspunkte, welche mit dem Übergang des magnetischen in den nicht magnetischen Zustand korrespondieren.

In industrieller Beziehung sind nur diejenigen Legierungen, welche entweder aus der Lsg.  $\alpha$  oder aus Sn und dem eutektischen Gemisch Sn– $\gamma$  bestehen, dehnbar und befähigt, die gleichen mechanischen Behandlungen, wie Ni und Sn selbst, zu ertragen, wobei die Härte der ursprünglichen Metalle eine Zunahme erfahren hat. Alle übrigen Legierungen, mit Ausnahme derjenigen mit mehr als 90% Sn, welche wenig von der Lsg.  $\gamma$  erhalten, sind außerordentlich hart und brüchig; das Maximum der Brüchigkeit wird mit der Lsg.  $\gamma$  erreicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 752–53. [8/4\*].) DÜSTERBEHN.

Léon Guillet, *Bemerkungen über die Konstitution der Kupferlegierungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1047; C. 1906. II. 221.) Vf. hat auf mikroskopischem Wege die Struktur der binären Kupferlegierungen — Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Sb, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Mg, Cu-Mn, Cu-Ni — studiert und folgendes festgestellt. Alle diese Legierungen zeigen eine Zone von sehr großer Brüchigkeit, welche ein und demselben Bestandteil entspricht, der sich den Reagenzien gegenüber stets gleich verhält. Diese brüchige Zone ist stets die gleiche, wenn man von reinem Kupfer ausgeht, ausgenommen bei den Cu-Cd-Legierungen, welche im Gegensatz zu den anderen Legierungen für die kupferreichen Prodd. keine feste Lsg. kennen. Unter diesen metallurgischen Prodd. sind einige walz- u. hämmerbar, u. zwar alle diejenigen, welche aus  $\alpha$ -Lsgg. oder zwei festen Lsgg. bestehen, von denen die eine eine  $\alpha$ -Lsg. ist; im letzteren Falle sind die Prodd. nur in der Hitze walzbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 144. 845–48. [22/4\*.] 1008. [6/5\*].) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

D. Vorländer und A. Gahren, *Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischen von Substanzen*. Mischt man verschiedene Mengen von Anissäure (F. 184°) und  $\alpha$ -Anisalpropionsäure (F. 154°) durch Verreiben oder Zusammenschmelzen, so erhält man, trotzdem beide Säuren für sich allein nicht krystallinisch-fl. sind, ein krystallinisch-flüssiges Säuregemisch. Der F. variiert je nach der Zus. Eine Verb. von konstanter Zus. scheint nicht vorzuliegen. Die Krystalltropfen der Mischungen zeigen bei Beobachtung mit Polarisator weiß-gelb-blauen Pleochroismus und Drehung des Objekts.

Ganz analog entstehen liquokristallinische Gemische durch Schmelzen von *Anissäure* mit einer der folgenden Säuren:  $\alpha$ -*Anisalbuttersäure* (F. 124°), *Acetyl-p-oxybenzoesäure* (F. 186°), *Benzoyl-p-oxybenzoesäure* (F. 220—222°), *Carboxyäthyl-p-oxybenzoesäure* (F. 150°), *Piperonylacrylsäure*, *p-Methoxyphenylpropionsäure*, *Piperinsäure* oder *Sorbinsäure*.

Ebenso durch Schmelzen von  $\alpha$ -*Anisalpropionsäure* mit einer der folgenden Säuren: *Äthyl-p-oxybenzoesäure*, *1,2-Kresolmethyläther-5-carbonsäure*, *Terephthaläthylestersäure*, *Zimtsäure*,  $\alpha$ - $\beta$ -*Hydropiperinsäure*, *Piperonylacrylsäure*, *p-Methoxyphenylpropionsäure*, *Piperinsäure*. Es scheint, daß die Bedingung für die B. eines solchen kristallinisch-fl. Gemisches die ist, daß mindestens eine der Säuren liquokristallinische Konstitution zeigt (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1415; C. 1907. I. 1775, sowie das folgende Referat).

Vf. betont, daß die Erscheinung nicht auf die Bildung von Emulsionen zurückzuführen sei, da solche bei Beobachtung mit Polarisator keinen Pleochroismus zeigen würden. — Anhangsweise wird noch erwähnt, daß *p-Acetoxybenzoesäure* und *p-Benzoyloxybenzoesäure*, auch ohne gemischt zu werden, an unterkühlten Tropfen kristallinisch-flüssig sind. Diese Beobachtung ist deshalb wichtig, weil in diesen beiden Fällen Strukturisomerie oder Stereoisomerie ausgeschlossen scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1966—69. 11/5.)

BRILL.

D. Vorländer, *Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-flüssigen Zustand*. Vf. faßt die Resultate seiner Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 803; 40. 1415; C. 1906. I. 1245; 1907. I. 1775) über den Zusammenhang zwischen der Eigenschaft fl. Krystalle zu bilden und der Konstitution dahin zusammen, daß der kristallinisch-fl. Zustand durch eine „möglichst lange Struktur des Moleküls“ bedingt ist. Er tritt daher nur bei den p-Disubstitutionsprodd., nicht bei den m- und o-Verbb. des Benzols auf, verschwindet aber auch bei den p-Verbb., wenn durch Eintritt eines dritten Substituenten „die Gerade geknickt wird“. (So sind z. B. die *Furfurolverbb.* trotz des O-Gehaltes, der starken Färbung und der großen chemischen Aktivität nicht liquokristallinisch.) Je länger die in solchem Sinne geradlinige Strukturformel ist, desto sicherer ist die Substanz kristallinisch-fl. Befindet sich aber eine der endständigen Gruppen im Endbenzolkern in o- oder m-Stellung, so fehlt die kristallinisch-fl. Phase immer. Das wird an einer Reihe von Beispielen gezeigt.

Diesen Zusammenhang zwischen solcher „linearer Gestalt der Moleküle“ und der Anisotropie der Fl. versucht Vf. so zu erklären, daß er sich mit LEHMANN vorstellt, daß in kristallinischen Fl. die Moleküle, da sie linear sind, sich allmählich parallel richten, ebenso wie gerade Drahtstücke beim Schütteln parallel werden. Dagegen werden die winkelförmigen Moleküle amorpher isotroper Fl. (o- oder m-Derivate oder Verzweigungen in der Struktur) beliebige Lagen zueinander annehmen, also isotrop erscheinen. Danach würde die Anisotropie eines Moleküls durch die Strukturformel geradezu veranschaulicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1970—72. 11/5.)

BRILL.

M. Mayer u. V. Altmayer, *Über das Methangleichgewicht*. Der eine der Vff. hat in Gemeinschaft mit F. Henseling  $\text{CH}_4$  aus C und  $\text{H}_2$  bei Ggw. von Ni, Co oder Fe synthetisch dargestellt. Vff. untersuchten diese Darst. nun auch quantitativ durch Best. des Gleichgewichtes  $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$  mittels strömender Gase, von beiden Seiten her ausgehend, zwischen 470 u. 620°.  $\text{CH}_4$  aus Aluminiumcarbid, gereinigt durch Leiten über glühendes  $\text{CuO}$ , konz. Kalilauge und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wurde [regulierbar durch einen kleinen angeschlossenen Hg-Gasometer,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Manometer und Blasenähler (meist 2—3 Blasen in der Minute)] durch ein Jenaer

U-Rohr mit Ni-, resp. Co-Tonscherben (im Rohr selbst mittels  $H_2$  hergestellt) geleitet, welches sich in einem mit Ziegelsteinen, resp. Asbest umgebenen durch drei TECLUSche Brenner geheizten Bleibade mit eisernem Rührer und Thermoelement befand. Für die Synthese wurde zuvor  $CH_4$  bei  $400-600^\circ$  im U-Rohr in C u.  $H_2$  gespalten, bis das Gewicht das C  $\frac{1}{2}-1$  g betrug, u. dann  $H_2$  aus chemisch reinem Zn u.  $H_2SO_4$ , gereinigt durch  $KMnO_4$ -Lsg. u. Pd, durchgeleitet. Die Gase wurden vor und nach Passieren des U-Rohres im App. von PETERSON u. DREHSCMITT, verbessert von HABER u. ALLNER (ALLNER, Dissertation, Karlsruhe 1905) analysiert. Die Gleichgewichte wurden berechnet nach der Formel (Berechnung s. im Original):

$$\text{konst. } T = -18507 + 5,9934 T \ln T + 0,002936 \cdot T^2 + RT \ln(p_{CH_4}/p_{H_2}).$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante war im Mittel aus den Verss. beim  $CH_4$ -Zerfall an Ni 21,6, an Co 21,1, bei den synthetischen Verss. an Ni und an Co 20,8. Bei niederen Temperaturen sind die Konstanten für die Synthese (vermutlich infolge der Reaktionsträgheit des C) etwas zu tief. Durch Einsetzen des Wertes 21,1 und der Temperaturwerte  $T$  wurde die Gleichgewichtskonstante  $p$  und daraus die Gleichgewichtswerte für  $CH_4$  u.  $H_2$  zwischen  $250$  u.  $850^\circ$  für eine Atmosphäre Gesamtdruck von  $50$  zu  $50^\circ$  berechnet: bei  $250^\circ$  98,79%  $CH_4$  u. 1,21%  $H_2$ ,  $450^\circ$  76,80 u. 23,20%,  $650^\circ$  19,03 u. 80,97%,  $850^\circ$  1,59 u. 98,41%. Das von BONE u. JERDAN (Chem. News 73. 151; 74. 268; C. 96. I. 990; 97. I. 24; Journ. Chem. Soc. London 71. 41; C. 97. I. 582) bei  $1200^\circ$  erhaltene  $CH_4$  (1-2%) kann hiernach, sowie nach BERTHELOTS (Ann. Chim. et Phys. [8] 6. 183; C. 1905. II. 1521) Vers. bei  $1300^\circ$  in Quarzgefäßen nicht aus C und  $H_2$  entstanden sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2134-44. 11/5. [20/3.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Louis Meunier und E. Desparmet, *Über einige Reaktionen des Natriumamids.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 342-46. 20/4. — C. 1907. I. 1101.)

DÜSTERBEHN.

Jean Meunier, *Bestimmung der Entflammungsgrenzen der explosiven Gemische von Ätherdampf und Luft.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 611; C. 1900. II. 1060.) Für Ä. bestehen analoge Entflammungsgrenzen, wie für Methan. Die untere Entflammungsgrenze des Ä.-Luftgemisches liegt zwischen  $45$  u.  $90$  mg, wahrscheinlich bei  $75$  mg Ä. pro l Luft. Als obere Entflammungsgrenze könnten  $200$  mg Ä. pro l Luft gelten; oberhalb dieser Grenze entzündet sich das Gemisch erst nach Zusatz von Luft. Da der käufliche Ä. feucht ist u. A. andere Verunreinigungen enthält, so müssen die gefundenen Werte höher sein, als die auf Grund theoretischer Erwägungen berechneten. Immerhin liegt die untere Entflammungsgrenze des Ä. tiefer, als die des Methans, während die oberen Grenzen für beide Körper nahezu die gleichen sind. — Für rasche Bestat. genügen Büretten von  $250$  ccm Fassungsvermögen, für genauere Bestat. sind App. von 1 l Inhalt unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 796-98. [15/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

O. Boudouard und H. Le Chatelier, *Über die Entflammungsgrenze der Gemische von Ätherdampf und Luft.* Bezugnehmend auf die Mitteilungen von J. MEUNIER (s. vorst. Ref.) weisen Vf. darauf hin, daß sie bereits vor mehreren Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1510; C. 98. II. 6) eine ausführliche Unters. über die Entflammungsgrenzen der brennbaren Dämpfe veröffentlicht und unter Benutzung von Gefäßen von mehr als 1 l Fassungsvermögen die Entflammungsgrenze des Ätherdampfes zu  $60$  mg pro l Luft gefunden haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 910-11. [29/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier, *Über die direkte Hydrierung der Allylverbindungen*. Es gelingt sehr leicht, die Allylverb. in die korrespondierenden Propylverb. überzuführen, wenn man sie der direkten Hydrierung in Ggw. von nur schwach erhitztem Ni unterwirft. Über die Reduktion des Allylaldehyds, Propylens u. der Acrylsäureester ist bereits berichtet worden. — Leitet man *Allylkohol* zusammen mit überschüssigem H über 130–170° h. Ni, so erfolgt glatte B. von *Propylalkohol*, der lediglich eine geringe Menge Propylaldehyd, aber keine Spur von Allylkohol enthält. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich weniger glatt und weniger rasch in Ggw. von Cu oberhalb 180°. — *Allyloxyd*, erhalten durch Einw. von HgO auf Allylbromid, Kp. 94°, geht in Ggw. von Ni u. überschüssigem H bei 135–140° glatt in *Propyloxyd* über (Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 90,5°. — Allylchlorid, -bromid und -jodid lassen sich auf diese Weise nicht reduzieren; unterhalb 140° ist noch keinerlei Einw. zu beobachten, während bei höherer Temperatur Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 879–81. [29/4.\*].) DÜSTERBEHN.

William Jackson Pope und Stanley John Peachy, *Eine neue Klasse von Organometallverbindungen. Vorläufige Notiz. Trimethylplatinimethylhydroxyd und seine Salze*. Man kennt bisher keine Alkylverb. von Metallen aus der 8. Gruppe des periodischen Systems. Die Vf. fanden nun, daß die Chloride und in einigen Fällen die Oxyde von Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin (8. Gruppe) u. von Gold (1. Gruppe) lebhaft mit Magnesiummethyljodid reagieren. — *Trimethylplatinimethyljodid*,  $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$ , entsteht aus Platinchlorid in Ä. mit Magnesiummethyljodid in Ä.-Bzl. Strohgelbe Platten aus Bzl. Nicht flüchtig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter leichter Explosion. Sehr beständig gegen Alkalien,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. Liefert beim Kochen mit Silberhydroxyd in feuchtem Bzl.-Aceton *Trimethylplatinimethylhydroxyd*,  $(\text{CH}_3)_3\text{PtOH}$ , unl. in W. Reagiert nicht alkal. gegen Lackmus. Farblose rhombische Dodekaeder des kubischen Systems. — *Trimethylplatinimethylnitrat*,  $(\text{CH}_3)_3\text{PtNO}_3$ . Aus dem Hydroxyd u.  $\text{HNO}_3$ . Farblose Platten, ll. in W. Liefert in wss. Lsg. mit Alkylchlorid *Trimethylplatinimethylchlorid*,  $(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$ . Farblose, rhombische Dodekaeder des kubischen Systems. Ähnlich wurden andere Salze, wie das Bromid u. Cyanid, erhalten. Letzteres wird beim Erhitzen mit KOH unter  $\text{NH}_3$ -Entw. hydrolysiert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 86–87. 28/3. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) POSNER.

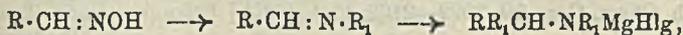
J. Bishop Tingle und Ernest E. Gorsline, *Über den Einfluß von Lösungsmitteln bei der Claisenschen Kondensation und die katalytische Wirkung, die Äther und tertiäre Basen bei dieser Reaktion und bei der Bildung von Grignards Reagens ausüben. (Vorläufige Mitteilung)*. Vf. berichten über Verss., aus denen hervorgeht, daß das Lösungsmittel einen spezifischen Einfluß auf den Verlauf der CLAISENSchen Kondensation ausübt. Vf. fanden, daß gewisse Rkk., wie z. B. die zwischen Oxalsäureester u. Campher, leicht u. mit scheinbar der gleichen Geschwindigkeit, sowohl in Ligroin, als auch in ätherischer Lsg. verlaufen. Andere, wie die Rk. zwischen Phthalsäureester u. Campher, erfordern in Lg.-Lsg. viele Stunden oder Tage, während sie in äth. Lsg. leicht eintreten. Wird in einem solchen Falle der Lg.-Lsg. etwas Ä. zugesetzt, so beginnt die Rk. sofort u. schreitet schnell bis zur Vollendung fort. Unter sonst gleichen Bedingungen hängt die Zeitdauer, in welcher die Rk. einen Endpunkt erreicht, von der Menge des zugesetzten Ä. ab, d. h. also, man kann die Kondensation durch Zusatz oder Fernhalten von Ä. beschleunigen oder verzögern. Bei den Verss. wurde in allen Fällen Na-Draht als Kondensationsmittel benutzt.

Ebenso wie  $\ddot{A}$ . üben auch Pyridin und Chinolin einen beschleunigenden Einfluß auf die Kondensation aus. Dieser Einfluß ist aber geringer als bei  $\ddot{A}$ . Wenn die Kondensationsprodd. sowohl in der Enol-, als auch in der Ketoform existenzfähig sind, ist bei Anwendung von Pyridin oder Chinolin (in Lg.-Lsg.) die B. der Ketoform begünstigt.

Nach den Angaben von TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3664; C. 1905. II. 1719) ist *Grignards Reagens* wahrscheinlich ein Oxoniumderivat, das  $\ddot{A}$ . als integrierenden Teil des Mol. enthält. TSCHELINZEW hat auch gezeigt, daß gewisse tertiäre Amine, wie Diäthylamin, die Stelle von  $\ddot{A}$ . vertreten können, u. daß bei Abwesenheit von  $\ddot{A}$ . oder tertiären Basen die B. von GRIGNARDS Reagens zwar nicht bei der Siedetemperatur des  $\ddot{A}$ ., aber doch bei höherer Temperatur eintritt. Die Verb., welche das Mg-Derivat mit  $\ddot{A}$ . oder mit der tertiären Base bildet, sollen die Konstitutionsformeln  $(C_2H_5)_2O \leftarrow \begin{smallmatrix} MgR \\ Hal. \end{smallmatrix}$ , bzw.  $C_6H_5(CH_2)_2N \leftarrow \begin{smallmatrix} MgR \\ Hal. \end{smallmatrix}$  besitzen. Nach Verss. der Vf. ist die Schnelligkeit, mit der Mg von der Halogenverb. angegriffen wird, bei sonst gleichen Bedingungen von der Art des Alkyl- oder Arylhaloids abhängig. Die Ggw. von  $\ddot{A}$ . ist für die Rk. nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Auch ist für die Erreichung eines Endpunktes keine hohe Temperatur, sondern nur eine genügend lange Einwirkungsdauer erforderlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber durch die Anwendung von  $\ddot{A}$ ., tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) oder Jod, oder durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Es besteht also ein vollkommener Parallelismus zwischen der GRIGNARDSchen und der CLAISENSchen Reaktion. Die Formel von GRIGNARDS Reagens ist nach Ansicht der Vf.  $MgRHal.$ , d. h.  $\ddot{A}$ . bildet keinen wesentlichen Anteil desselben. Die Ursache für den beschleunigenden Einfluß von  $\ddot{A}$ . oder tertiären Basen ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß  $\ddot{A}$ . mit dem Halogenalkyl eine Oxoniumverb.  $(C_2H_5)_2O \leftarrow \begin{smallmatrix} R \\ Hal. \end{smallmatrix}$  bildet, die sehr unbeständig sein muß u. sich deshalb leicht mit Mg zu  $MgRHal.$  vereinigt. Entsprechend ist der Reaktionsverlauf bei den tertiären Basen.

Von den zur Erklärung der CLAISENSchen Rk. bisher aufgestellten Theorien halten Vf. noch keine für genügend begründet. Bei künftigen Verss. zur Erklärung dieses Vorganges ist es erforderlich, den beschleunigenden Einfluß von  $\ddot{A}$ . und tertiären Basen u. die Ähnlichkeit zwischen der CLAISENSchen Reaktion und der Bildung von GRIGNARDS Reagens in Betracht zu ziehen. (Amer. Chem. Journ. 37. 483—94. Mai. [April.] Baltimore. Maryland, JOHNS HOPKINS Univ.)  
ALEXANDER.

M. Busch u. Richard Hobein, *Über das Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Oxime und deren O-Äther*. Magnesiumhalogenalkyle reagieren mit Oximen in der Weise, daß zunächst wohl die Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt wird; das neue Prod. addiert dann meist noch einmal Magnesiumhalogenalkyl:



und beim Zerlegen mit W. erhält man sekundäre Basen. Die O-Äther der Oxime reagieren analog, *Ketoxime* gar nicht oder nur sehr schwer; auch bei den Aldoximen ist der Reaktionsverlauf kein glatter.

2 g Mg werden in 13 g Brombenzol und absol.  $\ddot{A}$ . gelöst, der  $\ddot{A}$ . größtenteils abdestilliert, 5 g  $\alpha$ -Benzaldoxim allmählich zugegeben, schließlich mit Eiswasser und konz. HCl zerlegt. Es scheidet sich das *Chlorhydrat des Diphenylanilidomethans*,  $C_{19}H_{17}N \cdot HCl = (C_6H_5)_2CHNHC_6H_5 \cdot HCl$ , in bräunlich gefärbtem Zustande (6 g) aus. Weiße Nadeln aus A., F. 199°, durch h. W. zerlegt; liefert mit Nitrit ein öliges

*Nitrosamin* (BUSCH u. RINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1767; C. 1905. I. 1598).  $\beta$ -Benzaldoxim reagiert ebenso; mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  entstehen nur minimale Mengen basischer Verbb. — Das Reaktionsprod. aus 2 g Mg, 17,5 g  $\alpha$ -Naphthylbromid und 5 g Benzaldoxim in absol. Ä. gibt nach dem Zerlegen mit kochender HCl *Naphthalin* (12 g) und  $\alpha$ -*Naphthylamin* (2 g); letzteres muß intermediär gebildetem *Benzylidennaphthylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NC}_{10}\text{H}_7$ , entstammen. —  $\alpha$ -Benzaldoximethyl- u. -benzyläther liefern mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  ebenfalls *Diphenylanilidomethunchlorhydrat* neben geringen Mengen einer öligen Base, mit  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$  *Naphthalin* u.  $\alpha$ -*Naphthylamin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2096—99. 11/5. [17/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

MEISENHEIMER.

M. Busch u. Richard Hobein, *Über Triphenylhydrazin*. Phenylhydroxylamin liefert mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  an Stelle des erwarteten Diphenylamins (s. vorsteh. Ref.) mit etwa 20% Ausbeute *Triphenylhydrazin*. Für die B. kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder entsteht intermediär aus Phenylhydroxylamin Azobenzol, welches dann  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  addiert:



oder das Phenylhydroxylamin wird zuerst durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in Diphenylamin übergeführt, welches sich mit einem weiteren Molekül Phenylhydroxylamin zu Triphenylhydrazin kondensiert:



Eine Synthese gelang auf keinem von beiden Wegen. *Triphenylhydrazin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$ . Zu 4 g Mg, mit 28 g Brombenzol in absol. Ä. gel., wird unter Eiskühlung eine äth. Lsg. von 4 g Phenylhydroxylamin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser und S. zerlegt, die äth. Schicht abgehoben u. abdestilliert. Der hinterbleibende dunkelbraune Krystallbrei wird abgesaugt, die Krystalle aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose derbe Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 142° (bei 139° Bräunung), zll. in w. A., ll. in Ä., sl. in Bzl. Ist nicht basisch und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; l. sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb, die Fl. wird dann grünlich, schließlich schmutzig violett. Ähnlich verhält sich die Lsg. in Eg., sie wird beim Kochen farblos. — Versetzt man die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte alkoh. Lsg. unter Kühlung mit Nitrit, so färbt sich die Fl. violett, dann bordeauxrot, und mit W. fällt das *Nitrosamin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , rotbraune Nadeln aus A., die bei 115° schm. und die LIEBERMANNsche Rk. geben. — Beim Erwärmen mit alkoh. HCl verwandelt sich das Triphenylhydrazin in *N-Phenylbenzidin* (*p*-*Aminop-anilindiphenyl*),  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , bräunliches Pulver aus A., F. 136—137°, die schwach violettrote Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt sich mit Spuren von Nitrit oder Nitrat tief violett. Läßt sich diazotieren. — Aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  entsteht unter den oben angegebenen Bedingungen *p,p*-*Dichlorazobenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$ , gelbe Nadeln, F. 184°, zwl. in A., sl. in Benzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2099—2102. 11/5. [17/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

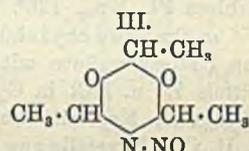
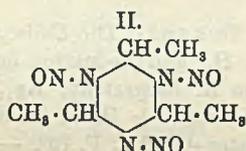
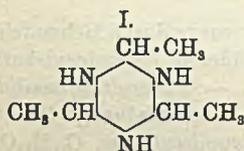
MEISENHEIMER.

Hugo Ditz, *Über einige Reaktionen des Formaldehyds bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure*. I. Das Verhalten von *Naphthalin*, *Fluoren*, *Phenanthren* und anderen *Kohlenwasserstoffen* gegen *Formaldehyd* und *konzentrierte Schwefelsäure*. Fügt man zu einer Lsg. von *Naphthalin* in Chlf. eine 40%ig. Lsg. von *Formaldehyd* und überschüssige konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entsteht ein blauer, voluminöser Nd., der beim Kochen mit W. u. noch schneller beim Behandeln mit A. oder Methylalkohol entfärbt wird. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. ähnlich auch konz.  $\text{HNO}_3$ , ruft danach wieder Blaufärbung hervor. Die nähere Unters. des blauen Körpers ist noch nicht ausgeführt

worden. In gewissen Fällen eignet sich die Rk. zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd; setzt man die konz.  $H_2SO_4$  zur Lsg. des Naphthalins und zu diesem Gemisch die Formaldehydlsg., so können noch 0,00008 g Formaldehyd an der Blaufärbung erkannt werden. Bei der Unters. der Milch ist zuerst das Casein mit verd.  $H_2SO_4$  zu fällen, sehr geringe Mengen Formaldehyd sind aber auch dann noch nicht sicher zu erkennen. *Fluoren* und *Phenanthren* verhalten sich wie das Naphthalin. Um zu untersuchen, ob in der B. der blauen Ndd. ein Oxydationsvorgang gegeben sei, wurden die drei KW-stoffe in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  mit 10%ig.  $H_2O_2$  behandelt; man erhält hierbei blaue Lsgg., während die Prodd. der Formaldehyd-Schwefelsäurerk. unl. sind. *Anthracen* gibt schon mit konz.  $H_2SO_4$  ein dunkelgefärbtes Prod., das in Ggw. von Formaldehyd noch dunkler erscheint; W. erzeugt eine braune bis schwarzgrüne Abscheidung. *Reten* liefert ein schmutzigblaugrünes, *Chrysen* ein rotviolettes Reaktionsprod., die beide durch W. entfärbt werden. Das blaue Prod. aus *Carbazol* ist gegen W. beständig. Acetaldehyd und Benzaldehyd geben unter gleichen Bedingungen keine blauen Prodd. (Chem.-Ztg. 31. 445—47. 1/5. 486—87. 11/5. Brünn. Chem.-technol. Lab. d. deutschen Techn. Hochsch.)

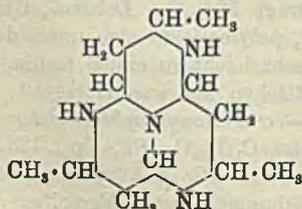
FRANZ.

**Marcel Delépine**, *Über das Äthylidenimin (Aldehydammoniak) und das Hexaäthylidentetramin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 105; C. 99. I. 420.) Die Konstitution des Aldehydammoniaks als *Triäthylidentriamin* (I.) wird endgültig bewiesen durch die B. des *Trinitrosotriäthylidentriamins* (II.). Zur Darst. der letzteren Verb. kann man Chloroformlsgg. von  $N_2O_3$  und Äthylidenimin bei  $-23^\circ$  mischen oder besser einen  $N_2O_3$ -Strom in eine durch Chlormethyl abgekühlte Chloroformlsg. von Äthylidenimin leiten. Gelblichweiße, matte Nadeln aus A., schwefelgelbe, durchscheinende, orthorhombische Prismen aus Bzl. oder Chlf., F.  $161^\circ$  (korr.), recht beständig, l. bei gewöhnlicher Temperatur in 195 Tln. absol. A., 32 Tln. Bzl.,



9—10 Tln. Chlf., 17 Tln. Eg., unl. in W. Die Ausbeute ist infolge von Nebenrkk. sehr gering, 0,2—0,3 g pro 5 g Imin. Durch h. Eg. wird das Trinitrosoderivat nahezu vollständig in  $3\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  und  $3\text{N}_2$  zers., während durch k. HCl von den 38,9% N nur 30—33% als gasförmiger N in Begleitung von nitrosen Dämpfen in Freiheit gesetzt werden, der Rest aber, wahrscheinlich infolge der B. von Nitrosoparalidin von CURTIUS (III.), in ammoniakalischer Form zurückgehalten wird.

Das Trinitrosotriäthylidentriamin ist also von der KUDERNATSCHSchen Verbindung  $C_{15}H_{25}O_5N_{11}$  (Monatshefte f. Chemie 21. 137; C. 1900. I. 901) völlig verschieden. Die Muttersubstanz dieser Verb., das Hexaäthylidentetramin von KUDERNATSCH,  $C_{12}H_{24}N_4$ , erwies sich als identisch mit dem *Tricotonylidetramin* von WURTZ, dem aber nicht die von seinem Entdecker aufgestellte Formel, sondern die nebenstehende zukommen

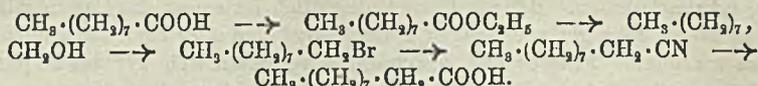


dürfte. — *Crotonaldehyd*,  $D_4$ . 0,8715,  $D_{14}$ . 0,8593. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 853—56. [22/4.\*])

DÜSTERBEHN.

**P. Bagard**, *Über eine Methode zur Darstellung der acyclischen Aldehyde*. II. XI. 2.

(Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 307; C. 1907. I. 1782.)  $\alpha$ -Oxycaprinsäure u. Nonanal: Zur Darst. der *Caprinsäure* geht man von der *Pelargonsäure* aus und unterwirft dieselbe den folgenden Rkk.:



Die Überführung der *Caprinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{25}$ ,  $170^\circ$ , in die  $\alpha$ -Oxycaprinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3$ , erfolgte auf die l. c. angegebene Weise. —  $\alpha$ -*Bromcaprinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ , farblose Fl., l. in Ä., krystallisiert beim Abkühlen dieser Lsg. auf  $-80^\circ$ , F.  $4^\circ$ . —  $\alpha$ -*Bromcaprinsäureäthylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}$ , farblose Fl.,  $\text{Kp}_{21}$ ,  $163-164^\circ$ . —  $\alpha$ -*Oxycaprinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , Krystalle aus Chlf. oder PAe., F.  $70,5^\circ$ . —  $\alpha$ -*Oxycaprinsäuremethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , Blättchen aus PAe., F.  $30^\circ$ . —  $\alpha$ -*Oxycaprinsäurecanilid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle aus Bzl. + PAe., F.  $79^\circ$ , wl. in Ä. —  $\alpha$ -*Oxycaprinsäure-p-toluid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle aus Essigester, F.  $100^\circ$ , wl. in Ä. —  $\alpha$ -*Acetoxycaprinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{COOH}$ , aus der S. und Acetylchlorid, Krystalle aus PAe., F.  $40^\circ$ , ll. in PAe. — Analog der  $\alpha$ -Oxyheptylsäure zerfällt die  $\alpha$ -Oxycaprinsäure bei rascher Dest. unter n. Druck in CO und Nonanal; Ausbeute an letzterem 71%. n.-*Nonanal*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHO}$ , farblose, sehr bewegliche Fl. von ziemlich durchdringendem, aber nicht unangenehmem Geruch,  $\text{Kp}_{23}$ ,  $93,5^\circ$ , polymerisiert sich unter dem Einfluß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht zu einem bei gewöhnlicher Temperatur fl. Prod. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , Krystalle aus Bzl. + PAe., F.  $100^\circ$ . — *Oxim*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ , Krystalle aus PAe., F.  $64^\circ$ . — *Azin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2$ , Fl., l. in PAe., krystallisiert aus dieser Lsg. beim Abkühlen mit Chlormethyl. —  $\alpha$ -n.-*Oktylnaphthocinchoninsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ , F.  $238-240^\circ$  unter Zers. — *Nonanaldiäthylacetal*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , farblose Fl.,  $\text{Kp}_{30}$ ,  $130^\circ$ .

$\alpha$ -Oxyundecylsäure u. Dekanal: Die *Undecylsäure* wurde durch Behandeln von Undecylensäure mit konz. HJ und Reduktion der gebildeten Jodundecylsäure mittels Zn u. HCl in Ggw. von A. dargestellt;  $\text{Kp}_{11}$ ,  $169^\circ$ . — *Undecylsäureanilid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$ , Krystalle aus Essigester + PAe., F.  $68^\circ$ . — *Undecylsäure-p-toluid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ON}$ , Krystalle aus Essigester + PAe., F.  $75^\circ$ . —  $\alpha$ -*Oxyundecylsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , aus der Undecylsäure in der l. c. angegebenen Weise, glänzende Nadeln aus PAe. oder Chlf., F.  $69^\circ$ , fast unl. in k. W., ll. in A. u. Ä. —  $\alpha$ -*Oxyundecylsäureäthylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_3$ , Krystalle aus Chlf., F.  $33^\circ$ . —  $\alpha$ -*Oxyundecylsäureanilid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle aus Essigester + PAe., F.  $80^\circ$ . —  $\alpha$ -*Oxyundecylsäure-p-toluid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle aus Essigester, F.  $92^\circ$ . — Durch möglichst rasche Dest. unter n. Druck zerfällt die  $\alpha$ -Oxyundecylsäure in CO und Dekanal; als Nebenprod. bildet sich etwas *Octyläthylen*,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH}_3$ ,  $\text{Kp}$ ,  $172^\circ$ ,  $\text{Kp}_{12}$ ,  $60-61^\circ$ . Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 52%. — *Dekanal*,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHO}$ , Fl. von angenehmem Geruch,  $\text{Kp}_{10}$ ,  $92^\circ$ , polymerisiert sich unter dem Einfluß der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren sehr leicht zu einem festen, in PAe. zl. Prod. vom F.  $43^\circ$ . — *Oxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$ , Blättchen aus wss. Holzgeist, F.  $69^\circ$ . — *Azin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2$ , Krystalle aus Bzl., F.  $34^\circ$ . —  $\alpha$ -n.-*Nonylnaphthocinchoninsäure*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}$ , F.  $239-242^\circ$ . — *Dekanaldiäthylacetal*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , Fl.,  $\text{Kp}_{14}$ ,  $133,5^\circ$ .

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylnonylsäure u.  $\alpha$ -Äthylacetal: Die  $\beta$ -Äthylnonylsäure wurde durch Kondensation von Jodnonanol-3 mit Natriummalonester, Verseifen des Esters und Zers. der S. im Ölbad bei  $180^\circ$ , das *Nonanol-3*,  $\text{Kp}_{24}$ ,  $99,5-101,5^\circ$ , selbst durch Kondensation von Heptanal mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  erhalten. — *Jodnonanol-3*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{J}$ ,  $\text{Kp}_{29}$ ,  $126^\circ$ . —  $\beta$ -*Äthylnonylsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2$ , Fl.,  $\text{Kp}_{28}$ ,  $170^\circ$ . — Die Überführung der  $\beta$ -Äthylnonylsäure in die  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylnonylsäure und die Zers. der letzteren erfolgte in der l. c. angegebenen Weise. —  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylnonylsäure,

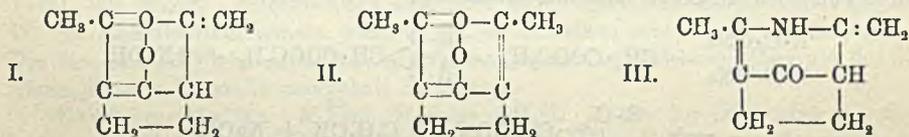
$C_{11}H_{23}O_2 = C_6H_{13} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO \cdot COOH$ , Krystalle aus PAc., F. 47°. — Bei der Dest. der Oxyäthylnonylsäure entsteht neben dem  $\alpha$ -Äthylactanal in beträchtlicher, nahezu gleicher Menge ein Äthylen-KW-stoff  $C_{10}H_{20}$ , von vermutlich folgender Konstitution:  $C_5H_{13} \cdot C(C_2H_5) : CH_2$ ;  $K_{P_{15}}$ , 60°. —  $\alpha$ -Äthylactanal,  $C_{10}H_{20}O = C_5H_{13} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$ , farblose, ziemlich bewegliche Fl. von stark durchdringendem Geruch,  $K_{P_{14}}$ , 92°. — Semicarbazon,  $C_{11}H_{23}ON_3$ , Krystalle, F. 53°. Oxim,  $C_{10}H_{21}ON$ , farblose Fl.,  $K_{P_{13}}$ , 131–132° ohne Zers. — *n*-Nonyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure,  $C_{23}H_{37}O_3N$ , F. 190–195° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 346–65. 20/4. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, *Umwandlung der Glycerinäther  $R \cdot C(OH)(CH_2OR)_2$  in die ungesättigten Aldehyde ( $\alpha$ -Alkylacroleine)  $R \cdot C : (CH_2) \cdot CHO$* . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 409–16. 20/4. — C. 1907. I. 874.) DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, *Untersuchungen in bezug auf die Synthese der  $\alpha$ -Äthoxyketone*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 377–90. 20/4. 391–93. — C. 1907. I. 871. 872.) DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, *Kondensation der Ketone und Ester mit den Chlormethyläthern. Synthese der Monoäther der primär-tertiären Glykole und der Diäther der 1,2,3-Triole*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 393–404. 20/4. — C. 1907. I. 872.) DÜSTERBEHN.

Alexander William Bain, *Die Einwirkung von Äthylenbromid und von Propylenbromid auf die Dinatriumverbindung des Diacetylacetons*. Durch die Einw. von Äthylenbromid auf die wasserfreie Dinatriumverb. des Diacetylacetons entsteht eine Verb.  $C_9H_{10}O_2$ , der Vf. die Konstitution I. zuschreibt. Diese Verb. erleidet leicht



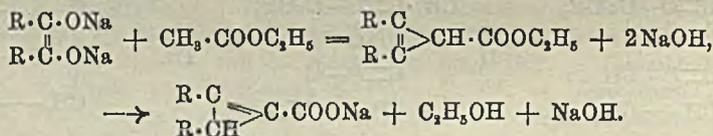
eine isomere Umlagerung in ein Pyronderivat (II.) und liefert mit Ammoniak die Verb. III. Ähnliche Derivate entstehen mit Propylenbromid, während Alkyl- und Alkylenhaloide von höherem Mol.-Gew. schwierig reagieren u. unbeständige Verbb. liefern.

Verb.  $C_9H_{10}O_2$  (I.). 28 g trockenes Dinatriumdiacetylaceton werden in 150 cem absol. A. suspendiert und mit 31 g Äthylenbromid 5 Stunden gekocht. Hellgelbes Öl.  $K_{P_{20}}$ , 270°. Erstarrt nach einigen Tagen zu einer festen, nicht krystallinischen M. vom F. 62–63°, unl. in W., ll. in A., Chlf., Ä., l. in NaOH mit gelber, beim Erwärmen roter Farbe. Beim Erhitzen mit NaOH, A. und Chlf. entsteht eine tiefrote Lsg., die beim Verdünnen mit W. grün fluoresciert. Kocht man die Verb. 6 Stunden mit konz. Salzsäure, so entsteht Dimethyläthylenpyronhydrochlorid,  $(C_9H_{10}O_2)_2HCl, 2H_2O$  (II.). Weiße Nadeln, die sich mit W. zers. — Chloroplatinat,  $(C_9H_{10}O_2)_2H_2PtCl_6, 2H_2O$ . Gelbe Krystalle aus w. W. Zersetzt sich beim Kochen mit W. Löst man 1 g der Verb.  $C_9H_{10}O_2$  in konz. Ammoniak und erhitzt im Rohr 5 Stunden auf 135–140°, so entsteht die Verb.  $C_9H_{11}ON$  (III.). Hellgelbes Öl.  $K_{P_{23}}$ , 280–285°. Erstarrt zu einer hellgelben M. vom F. 97–98°. Mit Propylenbromid entsteht analog eine Verb.  $C_{10}H_{12}O_2$  (Konstitution analog I.). Hellgelbes Öl.  $K_{P_{20}}$ , 274°. Erstarrt zu einer M. vom F. 66–67°, unl. in W. Ähnelt der Verb.  $C_9H_{10}O_2$ . (Proceedings Chem. Soc. 23. 77. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 544–51. April. London. Univ. Coll. Organ. Chem. Lab.) POSNER.

L. Bouveault und René Locquin, *Kondensation der Natriumderivate der Acyloine der Fettreihe mit den Essigestern*. Um festzustellen, ob das Acetoin (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 629; C. 1906. II. 1113) ein Zwischenprod. der Acetessigestersynthese sei, haben Vf. Essigester auf die Natriumderivate der Acyloine einwirken lassen, aber an Stelle der  $\beta$ -Ketonsäureester,  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , ganz neue, unerwartete Körper erhalten. Wurde z. B. das Na-Derivat des Butyroids in Ggw. seiner äth. Mutterlauge mit Essigester versetzt, der Ä. im Wasserbade abdestilliert, der Rückstand 4–5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die rote, pastenförmige Reaktionsmasse mit W. behandelt und die wss. Lsg. nach Entfernung der neutralen Prodd. angesäuert, so schied sich eine farblose Säure von der Zus.  $C_{10}H_{18}O_2$ , ab; Krystalle aus PAe., F. 104–105°,  $Kp_{10}$ . 200–210°, fixiert energisch Brom, verflüssigt sich mit der Zeit unter Gelbfärbung. Liefert bei der Einw. von Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat in einer Ausbeute von 45%, einen *Methylester* vom  $Kp_8$ . 142–143°, der in Berührung mit wss.  $NH_3$  im Laufe einiger Wochen in ein in 10%ig. HCl l., sich im trocknen Vakuum zers. *Amid* vom F. 83° u. bei der Behandlung mit Na und absol. A. in einen gesättigten *Alkohol*,  $C_{10}H_{20}O$ , Fl. von angenehmem Minzengeruch,  $Kp_{10}$ . 97–99°,  $Kp_{16}$ . des *Acetats* 114–115°, F. des *Semicarbazons des Brenztraubensäureesters* 97–98°, übergeht.

In analoger Weise erhält man aus Propionnatrium und Essigester die *Säure*  $C_8H_{14}O_2$ ,  $Kp_{12}$ . 190–195°, deren *Methylester* den  $Kp_{20}$ . 145–150° besitzt. *Alkohol*  $C_8H_{16}O$ ,  $Kp_{15}$ . 90°; *Semicarbazon des Brenztraubensäureesters*, F. 114°. — Die Einw. von Essigester auf Isovalerionnatrium führt zur *Säure*  $C_{12}H_{20}O_2$ ,  $Kp_{12}$ . 205–215°, F. 151–152°; *Methylester*,  $Kp_{12}$ . 155–160°. — Capronionnatrium und Essigester liefern die *Säure*  $C_{14}H_{24}O_2$ ,  $Kp_{12}$ . 230–235°; *Methylester*,  $Kp_{20}$ . 195–200°.

Wahrscheinlich besitzen diese SS.  $C_nH_{2n-4}O_2$  die Konst.  $R \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}}(\text{COOH}) \cdot \text{CH} \cdot R$  und entstehen im Sinne folgender Gleichung:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 851–53. [22/4.\*])

DÜSTERBEHN.

Marcel Sommelet, *Darstellung einiger Derivate der Glykolsäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 365–70. 370–76. 20/4. — C. 1907. I. 400. 871.) DÜSTERB.

A. Wahl, *Über die isomeren Dioximinobernsteinsäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 56; C. 1906. II. 597.) Vf. hat zunächst das Verf. von SÖDERBAUM bei einem dioxyweinsäuren Na von anderer Herkunft (Badische Anilin & Soda-Fabrik) wiederholt u. das Reaktionsprod. durch langwierige fraktionierte Krystallisation aus Ä. + Bzl. in Oxalsäure, Isonitrosocyanessigsäure und eine Dioximinobernsteinsäure zerlegen können. Konzentrisch gruppierte Nadeln, die beim Trocknen im Vakuum matt werden u. dann der Zus.  $C_4H_4O_6N_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$  entsprechen, bei 190° oder im Vakuum bei Wasserbadtemperatur ihr Krystallbenzol verlieren und alsdann weiße, sehr harte Krystalle vom F. 168–170° unter Zers., ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl. und PAe., bilden. Die wss. Lsg. der Säure gibt mit  $AgNO_3$  und Calciumacetat weiße Ndd., mit Kupferacetat eine voluminöse, grüne Fällung, die sich mit der Zeit oder beim Erhitzen in ein blaugrünes, krystallinisches Prod. verwandelt. Diese Dioximinobernsteinsäure unterscheidet sich also in ihren Eigenschaften wesentlich von den beiden Isomeren SÖDERBAUMS vom F. 145–150°.

Da die Reindarst. dieser S. eine sehr langwierige Arbeit ist, versuchte Vf., den *Dioximinobernsteinsäureäthylester* vom F. 196° denselben Isomerisationsrkk. zu unterwerfen, welche SÖDERBAUM bei der  $\beta, \beta$ -Dioximinobernsteinsäure angewandt hat. Leitet man trocknes HCl-Gas in die äth. Lsg. des genannten Esters u. verdunstet die Lsg. im Vakuum über KOH, so hinterbleibt ein isomerer Dioxyiminobernsteinsäureäthylester von ganz anderen Eigenschaften. Sehr dünne, verworrene Nadeln aus W., F. 143°, bildet auf Zusatz von AgNO<sub>3</sub> zu seiner wss. Lsg. ein Ag-Salz, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·AgNO<sub>3</sub>, weiße, explosive, sich an der Luft schwärzende Krystalle aus W., welches mit Vorteil zur Reindarst. des Esters benutzt wird. — Acetylchlorid bewirkt die gleiche Isomerisation wie HCl-Gas, dagegen bildet Essigsäureanhydrid lediglich das *Diacetat* des Dioximinobernsteinsäureäthylesters, farblose Prismen, F. 105°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 922—24. [29/4.\*]) DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew, *Über komplexe Verbindungen organischer Imide. IV. Ein Beitrag zur Kenntnis der Biuretreaktion.* Es werden komplexe Kupferverb. beschrieben, die durch Wechselwirkung von Kupfersalzen mit Säureimiden in Ggw. von freien Alkalien entstehen. Die Existenz dieser meist ziegelroten Verb. ist bereits früher vom Vf. erkannt worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1481; C. 1904. I. 1330). Über diese Verb. ist eine weitere Mitteilung vom Vf. bereits erschienen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1083). Läßt man Alkalihydroxyde auf Cu-Salze und überschüssiges Succinimid in wss., alkoh. Lsg. einwirken, so entstehen Verb. der allgemeinen Zus. Cu(Sn)<sub>n</sub>Me<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O oder (Sn)<sub>n</sub>Cu·2SnMe·nH<sub>2</sub>O (Sn = Succinimid, Me = Alkalimetall). Das K-Salz ist hellrotviolett, das Pb-Salz rotviolett, Cs-Salz rotviolett, Na<sub>2</sub>-Salz blau, Li<sub>2</sub>-Salz ultramarinblau. Die Salze sind im festen Zustand beständig, erleiden durch W. Hydrolyse. Die entsprechenden Ni-Verb. sind gelbe, krystallisierende Stoffe. Die Cu-Verb. erinnern an die bekannten Verb. des Biurets, unterscheiden sich aber durch geringere Beständigkeit gegen W. In Koordinationsformeln werden sie zu schreiben sein, z. B. als [CuSn<sub>4</sub>]K<sub>2</sub>. Die Na- und Li-Verb. sind blau gefärbt und wahrscheinlich nicht Derivate der S. [CuSn<sub>4</sub>]H<sub>2</sub>, ihr Krystallwassergehalt ist unpaar.

Experimentelles. *K-Verb.*, K<sub>2</sub>CuSn<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. B. aus 1 g Cu-Acetat, 4 g Sn in 50 ccm 95%ig. A. und Zusatz von 10 ccm W. Beim Zusatz von 5 ccm konz. KOH entsteht ein bläulicher, sich bald lösender Nd. Aus der Lsg. entsteht die komplexe Verb. in rötlichen Nadeln. In der wss. Lsg. scheidet sich bald Cu(OH)<sub>2</sub> ab. Verd. SS. bewirken Zers. — *Rb-Verb.*, Rb<sub>2</sub>CuSn<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Nadelchen u. hexagonale, prismatische Krystalle. — *Cs-Verb.*, Cs<sub>2</sub>CuSn<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Hexagonale, violettrote Prismen. — *Na-Verb.*, Na<sub>2</sub>CuSn<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Hellblaue, verfilzte Nadelchen. — *Li-Verb.*, Li<sub>2</sub>CuSn<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Ultramarinblaue Nadelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1973—80. 11/5. [28/3.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Ch. Moureu und I. Lazennec, *Methode zur Synthese der nicht substituierten  $\beta$ -Ketonsäureamide.* Von den Acetylenamiden, R·C : C·CONH<sub>2</sub>, geht nur das Phenylpropionsäureamid unter dem Einfluß von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das korrespondierende  $\beta$ -Ketonsäureamid über (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 211; C. 1906. I. 651), während die Acetylenamide der Fettreihe sich auf diese Weise nicht hydratisieren lassen. Erhitzt man jedoch die alkoh. Lsgg. der Acetylenamide am Rückflußkühler mit einem sekundären Amin, am besten mit Piperidin, so erhält man aus Amylpropionsäureamid glatt das *Caproylacetamid*, CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, F. 99—100°, aus Hexylpropionsäureamid das *Heptylacetamid*, CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, F. 106—107°, aus Phenylpropionsäureamid das *Benzoylacetamid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, F. 111—113°. Während bei den beiden aliphatischen Acetylenamiden einige Tropfen

Piperidin zur Hydratation genügen, bedurfte es bei dem Phenylpropionsäureamid hierzu der äquimolekularen Menge an Amin.

Der Mechanismus der Hydratation besteht in einer intermediären Kondensation des Piperidins mit dem Acetylenamid. Dieses Kondensationsprod. wurde beim Phenylpropionsäureamid isoliert; Krystalle von der Zus.  $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_{10}) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ , F. 135—136°, zerfällt bei der Einw. von Oxalsäure in äth.-alkoh. Lsg. in Piperidinoxalat und Benzoylacetamid. — Die  $\beta$ -Ketonsäureamide,  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , sind wtl. in Ä., ll. in h. W., l. in Ätzalkalilauge; ihre alkoh. Lsgg. werden durch  $FeCl_3$  intensiv rotviolett gefärbt. Hydrazinhydrat bildet mit den Amiden unter Austritt von  $NH_3$  die korrespondierenden Pyrazolone. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 806—8. [15/4.\*])

DÜSTERBERN.

John Norman Collie u. Thomas Percy Hilditch, *Eine isomere Umlagerung der Dehydracetsäure*. Bei der Darst. einer größeren Menge von Triacetylacton wurde gefunden, daß die Ausbeute an diesem Lacton stark vermindert wird, wenn man anstatt 90%ig. 85%ig.  $H_2SO_4$  auf Dehydracetsäure einwirken läßt. Hierbei erhält man eine mit der Dehydracetsäure isomere Säure  $C_8H_8O_4$ . Die Verb. ist eine wahre S., schm. bei 99° und hat eine elektrische Leitfähigkeit  $K = 0,00152$ . Beim Erhitzen auf 200° wird sie fast quantitativ in  $CO_2$  und Dimethylpyron übergeführt. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser liefert sie Essigsäure, Aceton u. Malonsäure. Eine Lsg. des neutralen Natriumsalzes liefert beim Kochen das Salz der Dehydracetsäure. Die freie S. gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak Lutidoncarbonsäure. Die Verb.  $C_8H_8O_4$  ist eine wahre Pyroncarbon-

säure von der Formel:  $CH_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
 $\begin{array}{c} \parallel \\ HC \cdot CO \cdot CH \end{array}$ . (Proceedings Chem. Soc. 23.

92. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 787—89. Mai. London. Univ. College. Organ. Lab.)

POSNER.

J. von Braun, *Synthese von Aminosäuren aus cyclischen Iminen*. Der Vf. beschreibt ein Verf., das von gegebenen cyclischen Iminen zu Aminocarbonsäuren mit größerem Kohlenstoffgehalt führt. Die aus cyclischen Basen  $(>C)_x > NH$  durch Halogenphosphoraufspaltung gewonnenen gechlorten Amide  $(>C)_x < \begin{array}{c} NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ Cl \end{array}$

werden mit KCN oder Na-Malonsäureester kondensiert. Die hierbei entstandenen Nitrile,  $(>C)_x < \begin{array}{c} NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CN \end{array}$  und Malonesterderivate,  $(>C)_x < \begin{array}{c} NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{array}$ ,

liefern nach der Verseifung, bezw. nach der Verseifung und  $CO_2$ -Abspaltung die Aminosäuren  $(>C)_x < \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$  und  $(>C)_x < \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ . Es führt dieses Verf. bei sechsgliedrigen cyclischen Basen zu  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -Aminosäuren. Dargestellt wurden nach diesem Verf. teils von dem Piperidin, teils von dem Tetrahydrochinolin ausgehend das  $\epsilon$ -Leucin,  $NH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ , die  $\zeta$ -Aminoheptylsäure,  $NH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ , die  $\gamma$ -o-Aminophenylbuttersäure,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ , u. die  $\delta$ -o-Aminovaleriansäure,  $NH_2 \cdot C_6H_4(CH_3)_1 \cdot CO_2H$ . — Bei dem Vers., von den Aminosäuren aus zu stickstoffhaltigen ringförmigen Verbb. mit mehr als 6 Gliedern (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4317; C. 1907. I. 277) zu gelangen, liefert entsprechend den Beobachtungen am 6-Bromhexylamin das  $\epsilon$ -Leucin nur zum Teil das siebengliedrige

monomolekulare Anhydrid,  $[CH_2]_6 < \begin{array}{c} CO \\ | \\ NH \end{array}$  und zum größten Teil eine polymere Modifikation,  $\left[ (CH_2)_6 < \begin{array}{c} CO \\ | \\ NH \end{array} \right]_x$ , die  $\zeta$ -Aminoheptylsäure, analog dem 7-Bromphenylamin,

nur ein polymeres Lactam,  $\left[ (\text{CH}_2)_7 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \right]_x$ . Während sich von den aromatischen SS. die Aminophenylvaleriansäure nach EINHORN u. DIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 377) durch Wasserabspaltung nicht in ein achgliedriges Lactam überführen läßt, kann die Aminophenylbuttersäure als solche überhaupt nicht isoliert werden. Sie bildet zwar mit SS. u. Alkalien Salze, in denen die offene Kette der S. enthalten ist, geht aber, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, unter Wasserverlust in das sieben-gliedrige Lactam,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_5 \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , das *Homohydrocarbostyryl* über, das sich in seinem chemischen Verhalten an das Isohydrocarbostyryl von BAMBERGER u. DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1205) und das Äthylhydrocarbostyryl von E. FISCHER und KUZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1446) anschließt.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des  $\epsilon$ -Leucin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , wird das Aufspaltungsprod. des Piperidins, das Benzoyl- $\epsilon$ -chloramylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$ , in A. mit KJ in das entsprechende Jodid übergeführt und dieses in der früher beschriebenen Weise (v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 176; C. 1905. I. 506) mit KCN in das Nitril der Benzoylaminocapronsäure verwandelt, welches beim Erhitzen mit HCl auf 160–170° die Aminocapronsäure in Form ihres HCl-Salzes liefert. — *Benzolsulfosäureverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nadeln aus h. W., sintert bei 120°, schm. bei 122°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in Lg., swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen. — Übereinstimmend mit den Angaben von GABRIEL u. MAASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1266; C. 99. I. 1285) gibt das  $\epsilon$ -Leucin beim Erhitzen neben 20–30% *cyclo-Hexanonisoxim* ein Polymeres dieses Lactams als zähe, gelatinös erstarrende M. — Kocht man das Benzoyljodamylamin mit Na-Malonester in alkoh. Lsg., so erhält man neben geringen Mengen Benzoylpiperidin ein braunes, nicht destillierbares Öl, das den Ester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  enthält. Durch Erhitzen mit HCl auf 160–170° u. Zers. des erhaltenen salzsauren Salzes mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  entsteht die *6-Aminoheptylsäure*,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; F. 186–187°. — *Benzolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Krystallinische Flocken, F. 80°. — Das aus Tetrahydrochinolin gewonnene *o*-Chlorpropylbenzanilid gibt mit NaJ in A. das *o*- $\gamma$ -Jodpropylbenzanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$ ; Krystalle aus A. oder Ä.; F. 112–113°. — Bei der Umsetzung des Jodids mit Malonester wird ein zähes Öl erhalten, das neben unverändertem Ausgangsmaterial Benzoyltetrahydrochinolin u. den gesuchten Malonester enthält. Zur Darst. der  $\delta$ -*o*-Aminophenylvaleriansäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , erhitzt man das Öl mit HCl auf 160°, wobei die S. selbst gewonnen wird, oder veraeift es durch Alkalien. Das in letzterem Falle entstandene *Benzoylderivat*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , geht beim Erhitzen über seinen F. in die *Benzoylverb.* der Aminophenylvaleriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , über. Krystalle aus W. + A., F. 127°.

Beim Kochen des *o*-Jodpropylbenzanilids mit KCN in wss.-alkoh. Lsg. entsteht das Nitril der Benzoylaminophenylbuttersäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$ ; Nadeln aus Methylalkohol, F. 128°. — Das Nitril gibt beim Erhitzen mit HCl auf 125° und Eindampfen der Lsg. ein Gemenge von salzsauren Salzen, aus dem durch Lösen in W. und Abdampfen mit  $\text{NH}_3$  das oben erwähnte *Homohydrocarbostyryl* gewonnen wird; Nadeln aus W. oder verd. A., F. 139–140°; sll. in A., wl. in Ä. und Lg., swl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen; swl. in k. SS. und Alkalien; geht beim Eindampfen mit konz. SS. oder Alkalien in die *Salze der  $\gamma$ -o-Aminophenylbuttersäure* über. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Blättchen aus A.-Ä., F. 201°; zwl. in A. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Krystalle, färbt sich bei 185°; schm. bei 208°; wl. in k. W. — *Benzoylaminophenylbuttersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Krystalle aus verd. A., F. 156°; ll. in Ä., wird beim Erhitzen auf 160–170° nicht verändert. — *Äthylester der Aminophenylbuttersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,



Hydrolyse mit 10%ig. HCl l-Leucin. — Verb.  $C_{10}H_{16}O_4N_2$  (228); aus l- oder d- oder dem Gemisch der beiden  $\alpha$ -Bromisocapronyl-l-asparagine beim Schütteln mit Acetylchlorid. Krystallinischer Nd. (aus Aceton + W.), F. 128–130° (korr.) unter Aufschäumen u. Gelbfärbung; wl. in k. W., l. in h. W. (unter Zers.), ll. in verd. k. Alkali, wird aus dieser Lsg. durch SS. wieder gefällt, gibt beim Kochen mit Alkali  $NH_3$ ; zers. sich beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  (unter B. von Isocaprone Säure?)

*Chloracetyl-l-asparaginychlorid*,  $C_6H_9O_3N_2Cl_2 = ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (227); aus Acetylchlorid, Chloracetyl-l-asparagin u.  $PCl_5$  unter Kühlung; l. in k. W. unter baldigem Übergang in Chloracetyl-l-asparagin, l. in A. unter Erwärmung. — *Chloracetyl-l-asparaginyll-leucin*,  $C_{19}H_{29}O_6N_2Cl$  (322); zentimeterlange, meist büschelförmig angeordnete, zugespitzte Prismen (aus W.), F. unscharf gegen 167° (korr.) unter Rotfärbung, schmeckt nicht bitter. — *Äthylester*,  $C_{14}H_{24}O_5N_2Cl$  (350); mkr., meist zu warzenartigen Klumpen verwachsene Nadeln (aus h. W.), F. 166 bis 167° (korr.), zwl. in k. W., zll. in h. W. u. A., swl. in Ä., schmeckt sehr bitter, dreht in alkoh. Lsg. ziemlich stark rechts; gibt mit wss. oder besser fl.  $NH_3$  *Glycyl-l-asparaginyll-leucin*,  $C_{12}H_{22}O_6N_4$  (I.) (302); mkr., schimmelpilzrasenartig vereinigte Nadeln oder Spieße (aus h. W.) von schwachem Geschmack, verliert im Vakuum bei 80° Krystallwasser, zwl. in k. W., ll. in Alkali und Mineralsäuren, die alkal. Lsg. gibt mit Cu-Salzen blauviolette Färbung;  $[\alpha]_D^{20}$  in  $1/1$ -n. HCl =  $-46,8^\circ$ .

*l-Asparaginsäuredimethylester*,  $C_6H_{11}O_4N$  (161); Darst. siehe Original; farblose Fl.,  $Kp_{15}$ . 119–120°; geht bei dreitägigem Erhitzen auf 100° in den *Dimethylester*,  $C_{10}H_{14}O_6N_2$  (258) (mkr. Nadeln, flache Spieße oder lange, dünne Prismen aus h. W., F. gegen 248° korr. unter Braunfärbung, wl. in k. W.), der *2,5-Diketopiperazin-3,6-diessigsäure*, über. Die S.,  $C_8H_{10}O_6N_2$  (II.) (230) bildet mkr. schiefe Tafeln oder kurze, schiefe Prismen (aus h. W. + HCl), zers. sich gegen 300° unter Aufschäumen nach vorhergehender Bräunung, swl. in k. W., wl. in h. W. — *Asparagylasparaginsäure* (?),  $C_6H_{12}O_7N_2$  (248); farbloses, sauer schmeckendes Pulver, zers. sich gegen 120° unter starkem Aufschäumen, sl. in k. W., fast unl. in k. absol. A., scheint sich beim Aufbewahren zu verändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2048–61. 11/5. [3/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

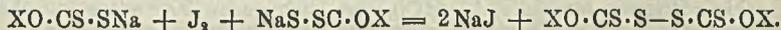
BLOCH.

H. N. Morse, J. C. W. Frazer u. W. W. Holland, *Der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen in der Nähe des Gefrierpunktes von Wasser*. (Vgl. MORSE, FRAZER und LOVELACE, Amer. Chem. Journ. 37. 324; C. 1907. I. 1536.) Vff. berichten eingehend über die Einzelheiten ihrer Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen in der Nähe von 0°. Das bemerkenswerteste Resultat dieser Messungsreihen besteht in der Beobachtung, daß der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen in der Nähe des Gefrierpunktes des Lösungsmittels beträchtlich größer ist, als die für die gleichen Temperaturen berechneten Gasdrucke. Über die Ursachen dieser Erscheinung läßt sich nichts Bestimmtes sagen, bevor weiteres Tatsachenmaterial gesammelt ist. Aus dem Umstande, daß die osmotischen Drucke in der Nähe von 20° u. von 0° nahezu gleich groß sind, könnte geschlossen werden, daß der osmotische Druck im Gegensatz zum Gasdruck nur einen geringen oder keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Ebenso gut kann auch angenommen werden, daß zwischen 0 und 20° eine Temperatur vorhanden ist, bei welcher der osmotische Druck, wie das Volumen des Lösungsmittels, ein Minimum aufweist, von dem aus er nach beiden Richtungen hin ansteigt. Die Methoden der Vff. sind wahrscheinlich genau genug, um mit Sicherheit festzustellen, ob ein solches Minimum existiert oder nicht. Es sind deshalb neue Reihen von Messungen bei Temperaturen zwischen 0 und 20° begonnen worden. (Amer. Chem. Journ. 37. 425–67. Mai. [1/2.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

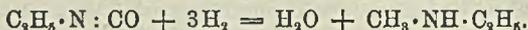
Henry John Horstman Fenton, *Die Reduktion von Kohlendioxyd zu Formaldehyd in wässriger Lösung*. Vf. findet, daß bei der Einw. von metallischem Magnesium auf eine wss. Lsg. von  $\text{CO}_2$  unter geeigneten Umständen nachweisbare Mengen von *Formaldehyd* entstehen, u. daß die Mengen beträchtlich zunehmen, wenn schwache Basen wie  $\text{NH}_3$ , Anilin, Phenylhydrazin oder Aluminiumhydroxyd zugegen sind. Auch *Ameisensäure* läßt sich mit Magnesium zu Formaldehyd reduzieren, so daß sich die Reduktion von  $\text{CO}_2$  auch in zwei Stufen, mit Ameisensäure als Zwischenprod., ausführen läßt. Von den bekannten Nachweismethoden für Formaldehyd findet Vf. die folgenden drei am schärfsten: 1. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Nitroprussidnatrium u.  $\text{NaOH}$  vorübergehende Blaufärbung. 2. Mit alkob. Gallussäurelsg. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Auftreten eines blauen Ringes. 3. Mit Resorcinlsg. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Auftreten eines roten oder rotvioletten Ringes. Essigsäure gibt mit Magnesium deutliche Mengen Acetaldehyd, während mit Propionsäure u. n. Buttersäure bisher das Ergebnis negativ war. (Proceedings Chem. Soc. 23. 83—84. 28/3; Journ. Chem. Soc. London 91. 687—93. April.) POSNER.

Charles Frederic Cross, Edward John Bevan und John Frederic Briggs, *Einwirkung von Alkalistärke auf Schwefelkohlenstoff*. Xanthogenester der Stärke. Alkalistärke in ihrer Hydratform bildet eine gelatinöse, undurchdringliche M., die von  $\text{CS}_2$  nur oberflächlich angegriffen wird. Durchfeuchtet man Stärke mit  $\text{CS}_2$  u. behandelt dann mit Natronlauge (15—20%ig), so findet Rk. u. Umwandlung in den Xanthogenester (Na-Salz) statt. Die Derivv. sind in jeder Beziehung denen der Cellulose (Journ. Chem. Soc. London 63. 857) analog. Das entstehende Natriumxanthogenat reagiert mit Jod quantitativ nach der Gleichung:

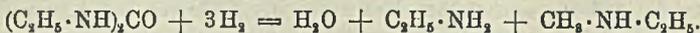


Die Verss. zeigen, daß die ursprüngliche Rk. annähernd nach dem stöchiometrischen Verhältnis  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 : \text{CS}_2 : \text{NaOH}$  stattfindet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 90. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 612—14. April. Lab. der Soc. Française de la Viscose.) POSNER.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der Isocyanester*. Leitet man *Äthylisocyanat* mit Hilfe eines H-Stromes über eine auf 180—190° erhitze Schicht fein verteilten Nickels, so erhält man als Hauptprod. der Rk. Methyläthylamin neben etwas Äthylamin, Di- u. Triäthylamin. Die Reduktion des Äthylisocyanats verläuft also in der Hauptsache n. im Sinne folgender Gleichung:

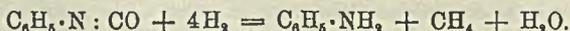


Das während der Rk. entstehende W. reagiert mit einem Teil des Äthylisocyanats unter B. von  $\text{CO}_2$  u. Diäthylharnstoff, welch letzterer durch das Ni sofort reduziert wird:



Das Äthylamin erleidet unter dem Einfluß des Ni z. T. eine sekundäre Spaltung in  $\text{NH}_3$  u. Di- u. Triäthylamin.

*Phenylisocyanat* liefert bei der Reduktion durch H in Ggw. von Ni bei 190° in der Hauptsache Diphenylharnstoff neben Anilin, Methan und  $\text{CO}_2$ . Die Reduktion vollzieht sich also in folgendem Sinne:



Der größte Teil des bei der Rk. entstehenden W. reagiert sofort auf eine neue Menge Phenylisocyanat unter B. von Diphenylharnstoff u.  $\text{CO}_2$ . Die Reduktion

des Phenylisocyanats verläuft also nicht n., sondern unter Abspaltung von CO, welches weiter in Methan übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 824—26. [22/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Robert Selby Morrell und Albert Ernest Bellars, *Einige Verbindungen des Guanidins mit Zuckerten*. I. Teil. Wenn eine alkoh. Lsg. von Guanidin zu einer ebensolchen Lsg. von Dextrose, Lävulose, Mannose, Arabinose, Rhamnose, Galaktose oder Maltose hinzugefügt wird, entstehen weiße, mikrokristallinische Ndd. Die Formel für Dextrose-, Lävulose- oder Mannose-Guanidin ist:  $3C_6H_{12}O_6, 2CN_2H_4$ . In  $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. sind die Verb. zu 71% dissoziiert. Die Gefrierpunktsbestimmungen gemischter Lsgg. von Dextrose u. Guanidin nach EULER bestätigen dessen Ansicht von dem sauren Charakter der Kohlehydrate in wss. Lsg. Die Stärke des Guanidins als Base wurde nach zwei Methoden bestimmt und zu 0,8 zu der des Natriumhydrats gefunden. Wss. Lsgg. von Dextrose-, Lävulose- u. Mannose-Guanidin zeigen allmählichen Abfall der optischen Drehung bis zu einem Minimum, das für die drei Verb. gleich ist. Dies Verhalten ähnelt dem von LOBBY DE BRUYN bei der Einw. von Alkalien auf Zucker gefundenen. Die Unters. der Mutarotation der drei Verb. ergab folgendes: 1. Der Abfall der optischen Drehung bis zu einem konstanten Minimum stellt anscheinend ein Gleichgewicht dar im Falle des Dextrose- u. Lävulose-Guanidins zwischen zwei Zuckern über eine intermediäre Substanz X, deren Konzentration sehr klein ist:  $G \longleftrightarrow X \longleftrightarrow F$ . 2. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umformung von Dextrose in Lävulose u. umgekehrt, wurden zu 0,0015; bzw. 0,0021 gefunden. Die Konstanten für den Übergang von Mannose in Lävulose und Dextrose sind 0,0005, bzw. 0,00036. Die Geschwindigkeit der umgekehrten Umlagerung von Lävulose u. Dextrose in Mannose ist sehr klein. 3. Die intermediäre Substanz X verschwindet langsam unter B. von SS. Wenn das optische Gleichgewicht erreicht ist, bleibt das Verhältnis von Lävulose zu Dextrose konstant, bis die B. von SS. aufhört. Diese Umlagerungen lassen sich durch das

Schema:  $M \begin{matrix} \nearrow G \\ \searrow F \end{matrix} \rightleftharpoons X \longrightarrow \text{Säure ausdrücken.}$  (Proceedings Chem. Soc. 23. 87—88.

28/3. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

POSNER.

William Caldwell und Emil Alphonse Werner, *Derivate des mehrwertigen Jods*. III. Teil. Die Einwirkung der Hitze auf Jodbenzoldichlorid und auf die *m*- und *p*-Nitro- und *p*-Chlorderivate. (Fortsetzung von C. 1907. I. 1197.) Wenn man Jodbenzoldichlorid erhitzt, so findet bei 112—136° plötzliche Zers. statt. Je nach dem Erhitzen werden 17—27% der gesamten Chlormenge in Freiheit gesetzt. Die Hauptrk. besteht in der B. von *p*-Chlorjodbenzol. Behandelt man letztere Verb. in Chlf. mit Chlor, so entsteht *p*-Chlorjodbenzoldichlorid,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$ . Hellgelbe mkr. Nadeln. Beim Erhitzen dieser Verb. findet bei 112° Zers. unter Entw. von 72% der theoretischen Chlormenge statt. *m*-Jodnitrobenzoldichlorid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$ . Glänzende Platten. Bei 103° findet plötzliche Zers. statt unter Entw. von 73% der theoretischen Chlormenge. *p*-Jodnitrobenzoldichlorid. Bei 106° beginnt Chlorentw. und schreitet bis 173° fort. Es wird die gesamte theoretische Chlormenge in Freiheit gesetzt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 64—65. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 528—31. April. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) POSNER.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. III. Teil. *dl*-Benzylmethyläthylpropylsilicium und Versuche zur Spaltung seiner Sulfo-derivate. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 91. 224; C. 1907. I. 1192.) *dl*-Benzylmethyl-

*äthylpropylsilicium* (Proceedings Chem. Soc. 21. 65; C. 1905. I. 930) wird durch  $H_2SO_4$  bei  $130^\circ$  sulfoniert und liefert ein Gemisch von SS., von denen zwei in Form ihrer l-Menthylaminsalze isoliert wurden. Analysen des einen dieser Salze scheinen zu zeigen, daß dasselbe sich von *Benzyläthylpropylsilicolsulfosäure*  $(C_6H_5)(C_6H_7)Si(OH)CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  ableitet, d. h., daß die Methylgruppe hydrolytisch abgespalten worden ist, ähnlich wie bei der Sulfonierung des Phenylbenzyläthylpropylsiliciums (vgl. l. c.) die Phenylgruppe. Das zweite Salz ist das l-Menthylaminsalz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure,  $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_7)SiCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H, C_{10}H_{21}N$ . Aus ihm wurden noch die Chinin-, Cinchonidin-, Cinchonin-, Narkotin- und andere Salze dargestellt und unter verschiedenen Bedingungen fraktioniert krystallisiert, aber ohne daß irgend ein Anzeichen für eine Spaltung der S. zu beobachten war.

*Benzyläthylsiliciumdichlorid*,  $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_3)SiCl_2$ . Aus Äthylsiliciumtrichlorid und Magnesiumbenzylchlorid in Ä. unter Eiskühlung. Farblose, bewegliche, rauchende Fl.,  $Kp_{100}$ .  $169^\circ$  (korr.). Zers. sich mit W. unter B. von *Benzyläthylsilicon*, das später beschrieben werden soll. *Benzyläthylpropylsiliciumchlorid*  $(C_6H_5)(C_6H_7)(C_6H_5 \cdot CH_3)SiCl$ . Aus Benzyläthylsiliciumdichlorid u. Magnesiumpropylbromid in Ä. beim Kochen. Farblose, rauchende Fl.,  $Kp_{100}$ . ca.  $195^\circ$ . Zers. mit W. unter B. des entsprechenden Alkohols u. Oxyds (s. weiter unten). Die Einw. des Chlorids auf Silber-d-bromcamphersulfonat, p-Toluidin u. Natriumacetessigester ergab keine sicheren Resultate. Mit p-Toluidin wurde ein zersetzliches Prod. vom  $Kp_{70}$ .  $260$  bis  $265^\circ$  erhalten, das vielleicht das *Benzyläthylpropylsilicyl-p-toluidid* darstellt. *Benzyläthylpropylsilicol*,  $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)(C_6H_7)SiOH$ , entsteht gleichzeitig mit dem entsprechenden Oxyd („Äther“) bei der Zers. des Chlorids mit W. Farblose, bewegliche Fl.,  $Kp_{25}$ . ca.  $155^\circ$ , unl. in W., leichter als W. *Benzyläthylpropylsilicyloxyd*,  $[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)(C_6H_7)Si-]_2O$ . Fl.  $Kp_{25}$ .  $250-260^\circ$ .

Es ist früher (l. c.) erwähnt worden, daß Phenylbenzyläthylpropylsilicium mit konz.  $H_2SO_4$  Benzol und Benzyläthylpropylsilicium und bei weiterem Erhitzen Sulfosäuren liefert. Die dort isolierte *Benzyläthylpropylsilicyloxydisulfosäure* entsteht bequemer aus Benzyläthylpropylsilicol (5 g) u. 2 Vol. konz.  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  beim Schütteln und wird als Ammoniumsalz isoliert. *Benzylmethyläthylpropylsilicium*  $(C_6H_5CH_2)(CH_3)Si(C_6H_5)(C_6H_7)$  entsteht aus Benzyläthylpropylsilicylchlorid mit Magnesiummethyljodid bei  $110-120^\circ$  (2 Std.). Farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Fl.  $Kp_{760}$ . ca.  $250^\circ$ ,  $Kp_{100}$ . ca.  $177^\circ$ , unl. in W., leichter als W. Sulfoniert man diese Verb. mit konz.  $H_2SO_4$  bei ca.  $130^\circ$  und verwandelt das entstehende Säuregemisch über das Ammoniumsalz in das l-Menthylaminsalz, so lassen sich durch schwierige Fraktionierung folgende beiden Salze isolieren: *l-Menthylaminsalz der Benzyläthylpropylsilicolsulfosäure*,  $(C_6H_5)(C_6H_7)Si(OH)CH_2 \cdot C_6H_4SO_3H, C_{10}H_{21}N$ . Krystallinisches Pulver aus h. trockenem Aceton. Absorbiert unter Erweichen W. und wird dann wieder krystallinisch hart. Krystalle mit 2 Mol.  $H_2O$  aus feuchtem Essigester. F. unter  $100^\circ$ , swl. in Ä., sd. W. und trockenem Essigester, aber ll. in feuchtem Essigester, ll. in A. F. (wasserfrei)  $211-212^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -15^\circ$  (0,443 g in 25 ccm Methylalkohol). *l-Menthylaminsalz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure*,  $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_7)SiCH_2 \cdot C_6H_4SO_3H, C_{10}H_{21}N$ . (Bequemere Darst. s. weiter unten.) Das wasserfreie Salz ist sll. in trockenem PAe., aus feuchtem PAe. krystallisiert es in Platten oder Prismen mit 2 Mol. W., unl. in W., sll. in Essigester, A. u. a. Das wasserhaltige Salz schm. unter  $100^\circ$ , das wasserfreie bei  $122-123^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -15^\circ$  (0,488 g in 25 ccm Methylalkohol). Ammoniumsalz. Butterartige M., ll. in W. Natriumsalz, sll. in W. Ba-Salz. Butterartige M., unl. in W., ll. in verd. A. — Ca-Salz. Öl, l. in W. Pb-Salz, wl. in W.

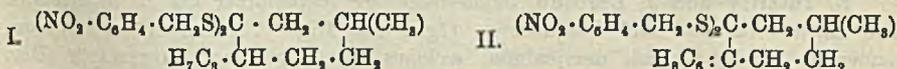
Bequemer entsteht dieselbe Sulfosäure aus Benzylmethyläthylpropylsilicium in 3-4 Vol. trockenem Chlf. mit Chlorsulfosäure in Chlf. unter Eiskühlung. Zur

Darst. der anderen Salze wird die Lsg. des Menthylaminsalzes zunächst mit Soda versetzt u. die Base mit Dampf abgeblasen. — d-Hydrindaminsalz. Öl, swl. in W. — l-Hydrindaminsalz. Öl. — dl-Hydrindaminsalz. Platten aus verd. A. F. 50° bei schnellem, ca. 130° bei langsamem Erhitzen, ll. in A., unl. in W. — d-Bornylaminsalz. Schneeartige Krystalle aus PAe., sl. in allen organischen Lösungsmitteln. — Brucinsalz. Öl. — Morphinsalz. Öl. — Normales Chininsalz. Weißes Pulver aus Essigester u. Petroleum. F. 172—173°. Aus wasserhaltigen Lösungsmitteln krystallwasserhaltige Nadeln. F. 130° bei schnellem Erhitzen, ll. in A., Bzl., unl. in W. und Petroleum. — Saures Chininsalz, entsteht aus dem neutralen Salz mit überschüssiger methylalkohol. Salzsäure. F. 207—208°. Krystalle aus trockenem Aceton. — Normales Cinchonidinsalz. Prismen oder Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 194—195°.  $[\alpha]_D = -71,9$  (0,5270 g in 25 cem Methylalkohol), ll. in Methylalkohol u. Chlf., unl. in PAe. u. W. — Saures Cinchonidinsalz. Aus dem neutralen Salz mit methylalkoh. HCl. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 220—222°.  $[\alpha]_D = -50,3^{\circ}$  (0,4518 g in 25 cem Methylalkohol), unl. in W., ll. in Methylalkohol. — Normales Cinchoninsalz, Nadeln mit Krystallwasser aus verd. A. oder Aceton. F. 87—90°. F. wasserfrei 110—112°, ll. in Chlf., wl. in PAe.  $[\alpha]_D = +115,4$  (0,7170 g in 25 cem Methylalkohol). — Saures Cinchoninsalz. Aus dem neutralen Salz mit methylalkoh. HCl. Krystalle aus verd. Aceton. F. 210—212°.  $[\alpha]_D = +78,7^{\circ}$  (0,3794 g in 25 cem Methylalkohol). — Saures Narkotinsalz. Krystalle aus wss. Aceton. F. ca. 70—85°.  $[\alpha]_D = +40,7^{\circ}$  (0,5830 g in 25 cem Methylalkohol). (Proceedings Chem. Soc. 23. 83. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 717—47. April. Nottingham. Univ. College.)

POSNER.

A. Schaeffer und A. Murúa, *Über einige p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole*. A. SCHAEFFER (Inaug.-Dissert. München 1906) fand, daß das *p-Nitrobenzylmercaptan* sich als qualitatives Reagens auf Aldehyde und Ketone und zur Abscheidung dieser Stoffe eignet, da es gut krystallisiert, nur schwachen Geruch zeigt, beständig ist und gut krystallisierende Mercaptale u. Mercaptole liefert; es eignet sich auch zur Abscheidung und Identifizierung von hydroaromatischen Ketonen. Die Vff. beschreiben eine Anzahl dieser Kondensationsprodd., welche sie zumeist nach PFYL und WATERS (WATERS, Inaug.-Diss. München 1905) durch Lösen von *p-Nitrobenzylzinkmercaptid* in mit HCl gesättigtem A. und Hinzufügen des Aldehyds oder Ketons darstellten.

*p-Nitrobenzylmercaptan*, reines, hat F. 51° (WATERS); gibt mit Acetaldehyd: *p-Nitrobenzyläthylidenmercaptal*,  $C_{16}H_{16}O_4N_2S_2 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot CH_3$ ; farblose, mkr. Blättchen (aus absol. A.), F. 82°. — Mit Salicylaldehyd: *p-Nitrobenzyl-o-oxybenzylmercaptal*,  $C_{21}H_{18}O_6N_2S_2$ ; farblose Prismen (aus absol. A.), F. 152°. — Mit Cuminol: *p-Nitrobenzyl-p-isopropylbenzylmercaptal*,  $C_{24}H_{24}O_4N_2S_2$ ; farblose, prismatische Nadeln (aus absol. A.), F. 84°. — Mit Zimtaldehyd: *p-Nitrobenzyl-phenylpropenylidenmercaptal*,  $C_{23}H_{20}O_4N_2S_2$ ; farblose, mkr. Prismen (aus absol. A.), F. 140°. — Mit Menthon: *Menthon-p-nitrobenzylmercaptol*,  $C_{24}H_{30}O_4N_2S_2$  (I), Nadeln



(aus absolutem Alkohol), F. 171°. — Mit Pulegon: *Pulegon-p-nitrobenzylmercaptol*,  $C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$  (II), farblose, mkr. Blättchen (aus absol. A.), F. 133°. — Aus Furfurol entsteht beim Erwärmen mit der Lsg. von reinem *p-Nitrobenzylmercaptan* in absol. A. *p-Nitrobenzylfurfuralmercaptal*,  $C_{19}H_{14}O_6N_2S_2$ ; farblose Blättchen (aus absol. A.), F. 87°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2007—8. 11/5. [27/4.] München. Lab. f. angew. Chemie a. d. Univ.)

BLOCH.

**J. Herzog**, *Diphenylharnstoffchlorid als Reagens für Phenole*. Diphenylharnstoffchlorid ist bisher nur vereinzelt zur Best. von alkoholischen Hydroxylgruppen verwendet worden (vgl. H. ERDMANN, HUTH, Journ. f. prakt. Ch. 52. 45; 56. 7; C. 96. I. 312; 97. II. 706; E. ERDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1851; C. 1902. II. 64; J. HERZOG, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 1905. 121; C. 1905. II. 553). Vf. hat nun festgestellt, daß dieses Chlorid auch ein ausgezeichnetes Reagens für Phenole ist, mit denen es leicht gut krystallisierende Verbb.  $R \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$  liefert. Da tertiäre Alkohole, wie Trimethylcarbinol, diese Rk. nicht geben, so läßt das Diphenylharnstoffchlorid einen charakteristischen Unterschied zwischen dem Verh. der Hydroxylgruppen von tertiären Alkoholen u. Phenolen erkennen. — Nur die Phenolcarbonsäuren geben keine glatte Urethanrk.; auch bei den veresterten Phenolcarbonsäuren treten Unregelmäßigkeiten auf.

Zur Darst. der Phenol-Urethane wird das betreffende Phenol in der vierfachen Menge Pyridin mit Diphenylharnstoffchlorid 1 Std. auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Umkrystallisieren erfolgt aus Lg., bei hochmolekularen Substanzen aus A. — Wahrscheinlich bildet sich bei der Rk. zunächst ein Additionsprod., das dann durch die Phenole in salzsaures Pyridin u. Urethan zerfällt:  $C_6H_5N(Cl) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 + R \cdot OH = C_6H_5N \cdot HCl + R \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ . Das als Zwischenprod. auftretende *Diphenylharnstoffchloridpyridin*:  $C_6H_5N(Cl) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , läßt sich isolieren, wenn man unter Fortlassung des Phenols Diphenylharnstoffchlorid u. Pyridin reagieren läßt; am Licht sich rot färbende Nadeln aus wasserfreiem A. + Ä.; erweicht bei  $105^\circ$ , schm. bei  $110^\circ$  unter Zers.; sublimiert unter teilweiser Zers.; ll. in W. u. A.; unl. in Ä.; zerfällt bei der Wasserdampfdest. in  $CO_2$ , Diphenylamin u. salzsaures Pyridin. — Mit Phenolen in Rk. gebracht, gibt dieses Zwischenprod. die entsprechenden Urethane besser u. reiner als Diphenylharnstoffchlorid selbst.

Vf. hat folgende Phenoldiphenylurethane dargestellt: *Phenoldiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_5$ , beginnt bei  $102^\circ$  zu erweichen; F.  $104-105^\circ$ . — *Besorcindiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , F.  $129-130^\circ$ . — *Pyrogallöldiphenylurethan*,  $C_6H_3[O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2]_3$ ; F.  $211,5-212,5^\circ$ . — *o-Kresöldiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ; F.  $72-73^\circ$ . — *m-Kresöldiphenylurethan*; F.  $100-101,5^\circ$ . — *p-Kresöldiphenylurethan*; F.  $93-94^\circ$ . — *o-Nitrophendiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ ; F.  $113,5-114,5^\circ$ . — *o-Aminophendiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ; bei  $173^\circ$  beginnt Gelbfärbung; F.  $177^\circ$ . —  *$\beta$ -Naphthöldiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$ ; F.  $140,5-141,5^\circ$ . — *Eugenöldiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{11}O$ ; F.  $107-108^\circ$ . — *Salöldiphenylurethan*,  $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{13}H_9O_3$ ; F.  $143$  bis  $144,5^\circ$ . — Diese Körper lassen sich verseifen durch zweistünd. Erhitzen mit alkohol. KOH auf  $100^\circ$ ; durch Wasserdampf wird dann das Diphenylamin und, nach dem Ansäuern, das Phenol übergetrieben. — Die Urethanverbb. bieten ein bequemes Mittel sowohl für die Reinigung wie für die Identifizierung der Phenole; in letzterem Falle genügt eine Menge von 0,1 g Phenol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1831-34. 11/5. [9/4.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) STELZNER.

**E. Tassilly und J. Leroide**, *Jodderivate der Methyläther des Brenzcatechins*. Die Einw. von Jod auf Guajacol in Ggw. von  $HgO$  führt zu einem braunen, amorphem Prod., ähnlich demjenigen, welches MESSINGER und VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2312; C. 89. II. 749) durch Einw. von Jod auf eine alkal. Guajacollsg. dargestellt haben. Geht man jedoch von Acetyl- oder Benzoylguajacol aus und bringt diese in Ggw. von  $CCl_4$  und Essigsäureanhydrid mit Jod und  $HgO$  in Rk., so erhält man Acetyl-, bezw. Benzoyljodguajacol und durch Verseifung derselben mittels Kalilauge reines, krystallinisches Jodguajacol. *Acetyljodguajacol*,  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3J \cdot OCH_3$ , Krystalle aus A., F.  $74^\circ$ . — *Benzoyljodguajacol*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3J \cdot OCH_3$ , F.  $80-81^\circ$ , krystallisiert schwer. — *Jodguajacol-1,2,4*,  $OH \cdot$

$C_6H_5J \cdot OCH_3$ , farblose, glänzende Blättchen aus 75%ig. A., große, schwach bräunliche Krystalle aus 96%ig. A., F. 87–88°, wl. in k. W., etwas mehr in h. W., etwas flüchtig mit Wasserdämpfen, l. in den organischen Lösungsmitteln und fetten Ölen, wird von  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  unter Abspaltung von Jod in Sulfo-, bezw. Nitroderivate des Guajacols verwandelt. Das Na-Salz bildet wenig beständige Nadeln.

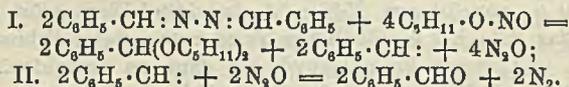
Das gleiche Jodguajacol erhält man aus dem 4-Nitroguajacol von COUSIN durch Reduktion und Behandeln der Diazoverb. mit konz. HJ. Methylierung des 1,2,4-Jodguajacols führt zu 1,2,4-Jodveratrol,  $C_6H_5J(OCH_3)_2$ , F. 34–35°, identisch mit dem aus Veratrylamin erhaltenen Prod. Durch Demethylierung wurde stets freies Brenzcatechin, aber kein Jodbrenzcatechin erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 757–59. [8/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

C. Paal und Kurt Zahn, *Über 1,1-Diphenylglycerin*. Mit Unterss. über die Synthese diarylsubstituierter Hexite (vgl. PAAL, HÖRNSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1361. 2823; C. 1906. I. 1653; II. 1182; PAAL, WEIDENKAFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2827; C. 1906. II. 1183) beschäftigt, haben Vff. auch die Darst. 1,1-substituierter 3-, 4-, u. 5-atomiger Alkohole begonnen. — Das *rac.-1,1-Diphenylglycerin*,  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ , wurde durch Einw. von *Phenylmagnesiumbromid* auf *rac.-Glycerinsäuremethylester* in Ä. erhalten. Miteinander verwachsene Tafelchen aus Bzl. + Ä.; Blättchen, bezw. Tafeln aus A., je nach Schnelligkeit der Ausscheidung; gezähnte und gerippte, tafelförmig ausgebildete Aggregate aus Essigäther + PAe.; F. 157–158°; in kleinen Mengen fast unzersetzt destillierbar; ll. in h. A., Aceton, Essigäther; wl. in h. Bzl.; swl. in sd. W. und Ä.; unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1819–21. 11/5. [9/4.] Göttingen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.)

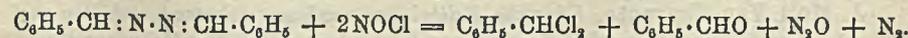
STELZNER.

Hartwig Franzen und F. Zimmermann, *Über die Einwirkung von Nitriten und von Nitrosylchlorid auf Aldazine*. Während man Benzaldazin mit Amylnitrit längere Zeit kochen kann, ohne daß eine merkliche Einw. stattfindet, erfolgt sofort Rk., wenn man 1–2 Tropfen Acetylchlorid zufügt. Unter Gasentw. entstehen Benzaldehyd und Benzylidenisoamyläther (*Benzaldehyddiisoamylacetal*). Die Rk. verläuft in der Weise, daß zunächst 2 Mol. Benzaldazin und 4 Mol. Isoamylnitrit sich umsetzen unter B. von 2 Mol. Acetal, 4 Mol.  $N_2O$  und 2 Mol. eines Restes  $C_6H_5 \cdot CH$ ; letzterer wird jedoch sofort durch 2 Mol.  $N_2O$ , unter Entw. von N, zu Benzaldehyd oxydiert. Das entweichende Gas muß daher zu gleichen Volumenteilen aus  $N_2O$  und  $N_2$  bestehen, was auch experimentell festgestellt wurde:



Statt Amylnitrit kann auch Äthylnitrit verwendet werden; desgleichen sind substituierte Aldazine dieser Rk. fähig. So lieferte *Isopropylbenzaldazin* mit Amylnitrit *Isopropylbenzylidenisoamyläther* und *Cuminaldehyd*. — Dagegen gaben Verss. mit *Salicylaldazin* und mit *o-Methoxybenzaldazin* ein negatives Resultat.

*Nitrosylchlorid*, aus Amylnitrit und Acetylchlorid in absol. Ä. bereitet, liefert mit Benzaldazin, das in groben Stücken eingetragen werden muß, unter Wärme- und Gasentw. Benzalchlorid, Benzaldehyd,  $N_2O$  und N:



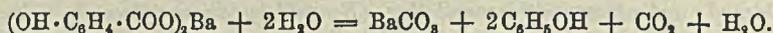
Mit Rücksicht auf diese Gleichung könnte sich die obige Rk. zwischen Amylnitrit und Benzaldazin vielleicht so erklären lassen, daß das primär gebildete

Benzalchlorid auf den im Amylnitrit frei vorhandenen Amylalkohol einwirkt unter B. von Benzylidenisoamyläther und HCl. Da diese Anschauung sich jedoch durch angestellte Verss. nicht hat stützen lassen, so verdient die erstere Interpretation den Vorzug, obwohl sie das Acetylchlorid unberücksichtigt läßt.

*Benzylidendiisoamyläther*,  $C_{17}H_{28}O_2$ , aus Amylnitrit, Benzaldazin und wenig Acetylchlorid in Bzl. Kp<sub>14</sub>. 161°. — Von den entstehenden Nebenprodd. wurde Benzaldehyd als Benzaldazin vom F. 93° identifiziert. — *Benzylidendiäthyläther*,  $C_{11}H_{18}O_2$ , Kp<sub>13</sub>. 145°, bildet sich neben Benzaldehyd,  $N_2O$  und N bei der Einw. von Benzaldazin auf Äthylnitrit und wenig Acetylchlorid in Bzl. — *p-Isopropylbenzylidendiisoamyläther*, helles Öl, aus Isoamylnitrit, p-Isopropylbenzaldazin und wenig Acetylchlorid in Ä. — Nach der *Einw. von Nitrosylchlorid auf Benzaldazin* in Ä. ergaben sich bei der Fraktionierung zunächst: *Isoamylacetat*, dann *Benzaldehyd* und schließlich das stechend riechende *Benzalchlorid* vom Kp. 205—206°, das durch Verseifung zu Benzaldehyd identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2009—12. 11/5. [18/4.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

**Marcel Sommelet**, *Synthese der sich von den  $\alpha$ -Glykoläthern ableitenden gesättigten Aldehyde*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 404—9. 20/4. — C. 1907. I. 873.) DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis der Oxybenzoate*. Um festzustellen, ob die p-Oxybenzoesäure in Salicylsäure übergehen kann, hat Vf. den Einfluß der Hitze auf p-oxybenzoesaures Ba studiert. Während in den ersten Verss. eine Veränderung des Salzes nicht zu beobachten war, verwandelte sich dasselbe, als es 32 Stunden auf 235—240° und darauf 2 Stunden auf 285° erhitzt wurde, zwar nicht in Salicylsäure, sondern in einen Farbstoff, eine braune, phenolartig riechende M., die in k. W. teilweise mit hellroter, in h. W. mit hyacinthroter, in  $NH_3$  und Kalilauge mit hellroter, in HCl und Eg. mit dunkelgelber, in verd.  $HNO_3$  (1 + 1) mit brauner, in gewöhnlicher  $H_2SO_4$  mit hellroter, in Ä. nach Zusatz von HCl mit granatroter Farbe l., in starkem A. unl. war. Die Rk. dürfte im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



p-Oxybenzoesaures Ba: Beginnt bei 280—281°  $CO_2$  zu entwickeln; innerhalb 1 Stunde werden von 10 ccm W. bei 18° 1,4 g, von 10 ccm Holzgeist bei 16,2° 0,37 g, von 10 ccm 95%ig. A. bei 19,5° 0,27 g gelöst. — p-Oxybenzoesaures Ca: Beginnt bei 245—246°  $CO_2$  zu entwickeln; innerhalb 1 Stunde werden von 10 ccm W. bei 20° 1,09 g, von 10 ccm 95%ig. A. bei 18° 1,13 g gelöst. Mit Holzgeist verbindet sich das Salz bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen liefert diese Verb. Methanol und etwas Formaldehyd, um dann zu verkohlen. Versetzt man das Salz allmählich mit W., so wird die M. ähnlich wie Gips fest. — Salicylsaures Ba: Beginnt bei 250—251°  $CO_2$  zu entwickeln; innerhalb 1 Stunde werden von 10 ccm W. bei 18° 0,28 g, von 10 ccm Holzgeist bei 18° 0,18 g, von 10 ccm A. bei 16,5° 0,133 g gelöst. — Salicylsaures Na: Beginnt bei 260—261°  $CO_2$  zu entwickeln; l. bei gewöhnlicher Temperatur in 1,55 Tln. W., bei 16,5° in 20,9 Tln. 95%ig. A., bei 16° in 11,4 Tln. Holzgeist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 756—57. [8/4.\*]) DÜSTERBEHN.

**J. Moll Van Charante**, *Über die Salicylsäuresynthese*. (Vortrag, gehalten auf dem 11. Natur- und Geneeskundig Congres te Leiden.) Bei der Umsetzung von Na-Phenolat in Salicylat bildet sich als erstes Zwischenprod. Na-Phenylcarbonat, das nur mit Hilfe eines Moleküls Na-Phenolat in Salicylat übergehen kann. Und

zwar entsteht damit zunächst ein Additionsprod.,  $C_6H_5OC(ONa)_2 \cdot OC_6H_5$ , das durch intramolekulare Atomverschiebung in  $C_6H_4(OH) \cdot C(ONa)_2OC_6H_5$  übergeht, um dann in Na-Salicylat und Na-Phenolat gespalten zu werden. Zu dieser Anschauung ist Vf. aus eigenen Beobachtungen gekommen, hat aber auch in der Literatur Stützen dafür gefunden.

Daß das Salicylat nicht durch direkte Einw. des bei der Erhitzung des Na-Phenylcarbonats entstehenden  $CO_2$  auf Na-Phenolat gebildet wird, glaubt Vf. damit bewiesen zu haben, daß der  $CO_2$ -Druck einer mit Phenylcarbonat gefüllten, hundert Stunden auf  $100^\circ$  erhitzten Röhre auch nach 4 Wochen noch derselbe war. Das angenommene Additionsprod. konnte nicht isoliert werden, von dem erhitzten Na-Phenylcarbonat aber hatten sich ca. 10% in Na-Salicylat umgesetzt. Durch Ä. wurde dem Reaktionsprod. auffallend viel, 14%, Phenol entzogen und mit Aceton darauf unter Gasentw. und Temperaturerhöhung, wohl eine Folge der Zers. von 50 bis 60% unangegriffenem Phenylcarbonat, eine Lsg. erhalten, aus der mit PAe. weiße, acetonhaltige Nadelchen ausgefällt wurden, die an der Luft verwitterten. Die Analyse stimmte auf eine Verb. von je einem Molekül Na-Salicylat u. Aceton, das Mol.-Gew. war aber viel größer, als man danach hätte erwarten sollen. Dieselbe Verb. entstand auch beim Umkrystallisieren von Na-Salicylat aus Aceton u. PAe. Mit Jodmethyl lieferte die Verb. keine nennenswerten Mengen Salicylsäureester.

*Na-Phenolat*, l. in sd. Aceton, bei Zimmertemperatur erst in 1000 Teilen, krystallisiert daraus in cm-langen Nadeln mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Aceton, das im Vakuum über  $H_2SO_4$  wieder entweicht. — *Na-Phenylcarbonat* zeigt beim Auflösen in Aceton heftige  $CO_2$ -Entw. und schwache Temperatursteigerung. Es wird etwa  $\frac{1}{3}$  der gesamten  $CO_2$  frei, und die entsprechende Menge Phenol gebildet. Ungelöst bleibt ein Gemisch von saurem und neutralem Na-Carbonat. In Anbetracht der Verwendung nur trockener Reagenzien glaubt Vf., daß die zur Umsetzung von  $3C_6H_5OCOONa$  in  $3C_6H_5 \cdot OH + CO_2 + NaHCO_3 + Na_2CO_3$  notwendigen  $2H_2O$  aus dem Aceton durch B. von Kondensationsprodd. gewonnen werden. — *Na-Salicylat*, l. in 21 Teilen Aceton bei  $16^\circ$ . — *Dinatriumsalicylat*, unl. in Aceton. (Chemisch Weekblad 4. 324 bis 329. 18/5.)

LEIMBACH.

Francesco Nicola, *Einwirkung von Monomethylamin auf den Salicylsäure- und Äthylsalicylsäuremethylester*. Ammoniak liefert bekanntlich mit Salicylsäure- und Äthylsalicylsäuremethylester Salicylamid (vergl. CAHOURS, Ann. Chim. et Phys. 10. 349), bezw. Äthylsalicylamid (vergl. LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 98. 260). Eine wss., 33%ig. Monomethylaminlg. verhielt sich, wie zu erwarten war, ähnlich wie  $NH_3$ . Mit Salicylsäuremethylester entstand, allerdings weit schwieriger, erst bei 4-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr bei  $100^\circ$  *Methylsalicylamid*. Mit dem Äthylsalicylsäuremethylester trat dagegen auffälligerweise Verseifung ein, indem nur Äthylsalicylsäure erhalten wurde.

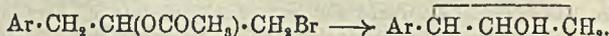
Experimenteller Teil. Zu 20 g Methylsalicylat,  $C_6H_4(OH)COOCH_3$ , Kp. 217 bis  $218^\circ$ , fügt man allmählich unter Kühlung 7,36 g KOH in wss. Lsg. und 10 g des so erhaltenen K-Salzes werden behufs Darst. des Äthylsalicylsäuremethylesters in 10 g absol. A. im Einschlußrohr bei  $100^\circ$  4 Stunden mit 8,2 g  $C_2H_5J$  behandelt. Beim 4-stdg. Erhitzen von 20 g Methylsalicylsäureester mit 12,8 g Monomethylamin in 33%ig. wss. Lsg. im Einschlußrohr bei  $100^\circ$  entsteht der *Methylester* des *Salicylamids*,  $C_6H_4(OH)CONHCH_3$ , weiße Blättchen, F.  $91^\circ$ , zl. in sd. W., swl. in k. W., sl. in A. u. Ä. Die wss. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$  violett u. zers. sich mit KOH in Monomethylamin und Kaliumsalicylat. Der *Äthylsalicylsäuremethylester*,  $C_6H_4(OC_2H_5)COOCH_3$ , Kp.  $260^\circ$ , ergab mit Monomethylamin unter den verschiedensten Bedingungen immer nur unter Verseifung die *Äthylsalicylsäure*,  $C_6H_4(OC_2H_5)COOH$ .

(GIRON. Farm. Chim. 56. 193—97. 15/5. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Lab. von Prof. GUARESCHI.)  
ROTH-Cöthen.

L. Balbiano, *Über die stereoisomeren 1-Oxethyl-p-phenyl-1,2-propylenglykole*. Im Verein mit V. PAOLINI u. G. DE CONNO hat Vf. unter den augenscheinlich von VARENNE u. GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 591; C. 1905. I. 1013) innegehaltenen Bedingungen alkoh. KOH auf Dibromanethol einwirken lassen, dabei aber nicht ein Glykol,  $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCHOHCH}_3$ , wie die französischen Forscher annahmen, sondern das *Äthylanisylketon*,  $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , erhalten. Bei der Oxydation von Anethol mit einer wss. Mercuriacetatlg. unter den früher angegebenen Bedingungen (vergl. Vf. und NARDACCI, Gaz. chim. ital. 36. I. 257; C. 1906. II. 120) wurde, außer dem bereits beschriebenen Glykol  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , noch ein zweites, ebenfalls festes Prod.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , gewonnen, wahrscheinlich zwei geometrisch Isomere, da das letztere Glykol sich zum Teil bei der Esterifizierung mit Acetanhydrid und darauffolgende Verseifung in das andere verwandelt. Ein öliges Prod., wie das von VARENNE u. GODEFROY (l. c.), wurde nicht beobachtet. Weitere Unters. über die Natur der beiden Glykole sind noch im Gange, zumal auch im Hinblick auf die Verschiedenheit der Ergebnisse des Vfs. mit denen von TIFFENEAU und DAUFRESNE (s. nachst. Ref.).

Experimenteller Teil. Das nach LADENBURG u. GUNTHERT bereitete *Dibromanethol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ , F. 67°, wurde (20 g), in 40 g 95%ig. A. gel., 3—4 Stdn. am Rückflußkühler mit einer Lsg. von 7,5 g KOH in 75 ccm 90%ig. A. erhitzt, der A. abdestilliert, der Rückstand mit der 3—4fachen Menge W. verd. u. im  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf destilliert. Das dabei erhaltene Prod.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ,  $D_{15}^{15}$ , 1,079,  $K_{p_{10}}$ , 140—141°,  $K_{p_{787}}$ , 266—267°, erwies sich als das *Anisylketon* von WALLACH,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , und wurde noch durch sein *Semicarbazon*, F. 174°, und sein *Oxim*, F. 74°, identifiziert. — Bei der Einw. von Mercuriacetat auf Anethol in der früher angegebenen Weise während der Monate Juli bis Oktober wurde das bereits beschriebene  $\beta$ -Glykol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Krystalle (aus A. oder sd. W.), F. 114—115°, statt des früher angegebenen F. 98°, der sich noch auf ein Gemisch der Isomeren bezog, erhalten. Aus den Mutterlaugen konnte ein Isomeres  $\alpha$  in der Form des Hydrats  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , F. 30—31°, isoliert werden, das wasserfrei weiße Krystalle, F. 62 bis 63° bei raschem Erhitzen, bei langsamem zwischen 58—68° schm. infolge schon eintretender Umwandlung in das Isomere, bildet. *Diessigsäureester*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von 5 g des  $\alpha$ -Glykols in 12 ccm Acetanhydrid. Farblose, viscose Fl., bei  $-15^\circ$  dichter, ohne zu krystallisieren,  $K_{p_{20}}$ , 203°, l. in A. Bei der Verseifung des Esters mit Natriumalkoholat wurden Krystalle des  $\beta$ -Glykols, F. 108°, erhalten neben dem Ausgangsprod., dem  $\alpha$ -Glykol, so daß also eine teilweise Umwandlung des  $\alpha$ - in das  $\beta$ -Glykol stattfindet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 477—84. 7/4. Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

Tiffeneau und Daufresne, *Über die Dibromide der Allylphenoläther; Bildung von Cyclopropanolen*. Die Dibromide der Allylphenoläther tauschen, wie diejenigen der Propenylphenoläther, ihr dem aromatischen Kern v. Bromatom leicht gegen OH aus. So liefern sie beim Erhitzen mit alkoh. Kaliumacetatlg. Acetobromhydrine:  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , die bei der Behandlung mit sd. alkoh. Kalilauge in Cyclopropanole übergehen:



Diese Cyclopropanole sind ausgezeichnet durch ihre leichte Überführbarkeit in Hydratopaaldehyde,  $\text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$ , und die erhebliche Höhe ihrer D.D. oder

der D.D. ihrer Acetate, wodurch sie sich von den isomeren Äthylenoxyden scharf unterscheiden.

*Esdragoldibromid*, durch Bromieren von Esdragol in der Kälte in Ggw. von  $\text{CS}_2$ ,  $K_{p_{18}}$  188—192° unter Zers.,  $D^{17}$  1,639. — Acetobromhydrin,  $K_{p_{13}}$  160° unter Zers.,  $D^0$  1,249, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Anisylcyclopropanol*,

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2}$ , durch 12-stdg. Erhitzen des Acetobromhydrins mit alkoh. Kalilauge oder durch 24-stdg. Kochen des Dibromids mit ws.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg., im letzteren Falle mit etwas *p*-Methoxyhydratropaaldehyd verunreinigt, Nadeln aus Bzl. + PAe.,  $F$ . 79°, zers. sich allmählich im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sd. unter n. Druck bei 250—260° unter Übergang in *p*-Methoxyhydratropaaldehyd. — *Anisylcyclopropanolacetat*,  $K_{p_{13}}$  164—165°,  $D^0$  1,123.

*Safrolidibromid* liefert das entsprechende Cyclopropanol  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ ,  $K_{p_{15}}$  170—178°,  $D^0$  1,286, welches sich in *Methylendioxyhydratropaaldehyd* isomerisiert u. ein Acetat von der  $D^0$  1,255 bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 924—26. [29/4\*.]  
DÜSTERBEHN.

Johannes Müller, *Untersuchung über den Scyllit*. (I. Mitteilung.) Der von STAEDELER 1856 in den Organen von Plagiostomen entdeckte *Scyllit* wurde bereits von seinem Entdecker für eine dem in den Tiermuskeln vorkommenden *Inosit* nahe-stehende Substanz gehalten, ohne daß durch Elementaranalyse der Beweis für die Richtigkeit der Vermutung erbracht war. Vf. weist durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Rkk., durch Acetylierung und polarimetrische Messung die Identität des *Scyllits* mit einem bisher unbekanntem, optisch inaktiven *Inosit* von der Formel eines Cyclohexanhexols nach, dessen Krystalle kristallographisch bestimmt wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1821—26. 11/5. [3/4.] Rostock. Physiol. Inst.)  
LÖB.

J. Gutt, *Ein Beitrag zur Kenntnis der hexahydroaromatischen Amine*. Der Vf. hat die fünf theoretisch möglichen isomeren Monoamine des 1-Methylcyclohexans untersucht, die sich durch die FF. ihrer Benzoylverb. gut charakterisieren lassen. Die Amine wurden aus den um ein C-Atom reicheren Carbonsäuren nach der Methode von JEFFREYS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 898; C. 97. I. 1022) gewonnen. — Methyl(1)-cyclohexan(3)-derivate (m-Verb.).  *$\beta$ -Methylcyclohexanol*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$ .  $K_{p_{85}}$  91,5—92,5°,  $\alpha_D = -3,68^\circ$  ( $l = 1$  dm);  $D^{20}_4$  0,9144;  $n_{20}$  = 1,4555. — Der Alkohol gibt mit  $\text{PCl}_5$  das *Chlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ ;  $K_{p_{100}}$  92—92,5°;  $\alpha_D = -0,58^\circ$  ( $l = 1$  dm),  $D^{24}_4$  0,9424;  $n_{21}$  = 1,457. — Aus dem Chlorid wird durch Mg u.  $\text{CO}_2$  in Ä. die *Hexahydro-m-toluylsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{H}$ , erhalten;  $K_{p_{15}}$  132,5°,  $\alpha_D = +1,25^\circ$  ( $l = 1$  dm),  $D^{30}_4$  0,9984;  $n_{20}$  = 1,4551. — *Chlorid*.  $K_{p_{15}}$  80—81°. — *Amid*.  $[\alpha]_D = -3,22^\circ$  (1,242 g in 10 ccm Äthylalkohol). — Aus dem Amid in Methylalkohol wird in Ggw. von Na-Methylat durch Br das *Urethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , erhalten.  $F$ . 60—61°;  $K_p$  ca. 240°;  $K_{p_{19}}$  123—123,5°, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln;  $[\alpha]_D = -21,48^\circ$  (0,745 g in 10 ccm Bzn.). — Bei der Dest. des Urethans mit gelöschem Kalk entsteht das *1-Methyl-3-aminocyclohexan*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ ;  $K_{p_{747}}$  150—150,5°,  $D^{22}_4$  0,8441;  $n_{22}$  = 1,4488;  $\alpha_D = 0,8^\circ$  ( $l = 0,5$  dm). — *Benzoylverb.* Nadeln aus A.,  $F$ . 163—163,5° (korr.). — Um die Konstitution des Amins sicherzustellen, wurde sein Hydrochlorid durch  $\text{KNO}_3$  in Ggw. von wenig konz.  $\text{HCl}$  wieder in das ursprüngliche  *$\beta$ -Methylcyclohexanol* übergeführt und dieses als *Phenylcarbaminsäureester* (Krystalle aus A. + Lg.,  $F$ . 118—118,5°) identifiziert. Der A. gibt mit  $\text{HJ}$  im Rohr bei 100° ein *Jodid*, das durch Zn u. Essigsäure zu Methylcyclohexan,  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , reduziert wird.

1-Methylcyclohexan-2-derivate (o-Verb.) *1-Methyl-2-chlorhexan*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ .  $K_{p_{100}}$  88—89°;  $K_{p_{745}}$  156—153° unter geringer Zers.;  $D^{15,5}_4$  0,98;  $n_{18,5}$  = 1,4635.

— Die aus dem Chlorid durch Mg u.  $\text{CO}_2$  erhaltene *Hexahydro-o-toluylsäure* schm. bei ca.  $50^\circ$ ,  $\text{Kp}_{13,5}$ .  $125^\circ$ ;  $\text{Kp}_{710}$ .  $239$ – $240^\circ$ . — *Chlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{COCl}$ .  $\text{Kp}_{15}$ .  $75$ – $76^\circ$ ;  $\text{D}^{20}_4$ .  $1,0544$ ;  $n_{\text{D}^{20}} = 1,4653$ . — *Amid*, F.  $180$ – $181^\circ$ . — *Urethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Schuppen aus wss. A., F.  $76$ – $77^\circ$ ;  $\text{Kp}_{14}$ .  $123^\circ$ . — Das aus dem Urethan durch Dest. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erhaltene *1-Methyl-2-aminocyclohexan*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{NH}_2$ , siedet bei  $149$ – $150^\circ$  (korr.);  $\text{D}^{14}_4$ .  $0,8611$ ;  $n_{15,7} = 1,4575$ . — Hydrochlorid. Nadeln, aus A. durch Ä. gefällt. —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$ . Gelbe Nadeln, F.  $205$ – $207^\circ$ , ll. in A. —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Gelbe Platten, zers. sich bei ca.  $250^\circ$ ; ll. in A. — *Benzoylverb.* Nadeln aus A., F.  $146$ – $147^\circ$ .

1-Methylcyclohexan-4-derivate (p-Verbb.). Das 1-Methylcyclohexanol (4) gibt mit  $\text{PCl}_5$  das 1-Methylcyclohexen (3) ( $\text{Kp}_{780}$ .  $102,5$ – $103^\circ$ ) und das *1-Methyl-4-chlorhexan*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ ;  $\text{Kp}_{100}$ .  $92$ – $92,5^\circ$ ;  $\text{Kp}_{758}$ .  $159^\circ$ ;  $\text{D}^{15}_4$ .  $0,9737$ ;  $n_{18,5} = 1,4583$ . — *Hexahydro-p-toluylsäure*, entsprechend den isomeren SS. dargestellt. F.  $110$ – $111^\circ$ ,  $\text{Kp}_{18}$ .  $135^\circ$ . — *Amid*. Krystalle aus A., F.  $220$ – $221^\circ$  (korr.). — *Urethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Krystalle aus wss. Methylalkohol, F.  $76$ – $76,5^\circ$ ;  $\text{Kp}_{21}$ .  $138$ – $139^\circ$ . — *1-Methyl-4-aminocyclohexan*.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ , aus dem Urethan wie oben gewonnen.  $\text{Kp}_{743}$ .  $150$  bis  $150,5^\circ$ ;  $\text{D}^4_4$ .  $0,8573$ ;  $\text{D}^{20}_4$ .  $0,8472$ ;  $n_{14,5} = 1,4535$ . — Hydrochlorid. Schuppen aus A. durch Ä., F. ca.  $260^\circ$ . —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$ . F.  $189$ – $190^\circ$ . —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Zers. sich bei ca.  $290^\circ$ . — *Benzylverb.* Nadeln oder Platten aus  $50\%$ ig. A., F.  $180$  bis  $181^\circ$ .

Die in der Methylgruppe substituierten Derivate des Methylcyclohexans (primäre Verbb.). Das aus Hexamethylen dargestellte *Chlorcyclohexan* ( $\text{Kp}_{780}$ .  $143^\circ$ ;  $\text{D}^{20}_4$ .  $0,9986$ ;  $n_{19} = 1,4625$ ) liefert mit Mg und Trioxymethylen in Ä. den primären Alkohol. Das aus diesem mittels  $\text{PCl}_5$  gewonnene *Chlorid*  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$  sd. bei  $98$ – $99^\circ$  unter  $100$  mm und bei  $166$ – $167^\circ$  unter  $745$  mm;  $\text{D}^{22}_4$ .  $0,9637$ ;  $n_{23} = 1,4565$ . Bei der unbefriedigenden Ausbeute an Chlorid wird für synthetische Verss. besser das *Jodid* verwendet, das beim Erhitzen des Alkohols mit J u. rotem P in  $85\%$  Ausbeute entsteht. — *Hexahydrophenylessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ , aus dem Chlorid oder Jodid wie oben erhalten. F.  $32$ – $33^\circ$ ,  $\text{Kp}_{13}$ .  $134$ – $135^\circ$ ,  $\text{Kp}_{718}$ .  $245$ – $246^\circ$ ;  $\text{D}^{22}_4$ .  $0,985$ ;  $n_{23} = 1,4573$  (im Zustande der Überschmelzung). — *Amid*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ . F.  $171$ – $172^\circ$  (korr.). — *Urethan*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ . F. ca.  $35^\circ$ ;  $\text{Kp}_{15}$ .  $140^\circ$ . — *Hexahydrobenzylamin*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ , aus dem Urethan durch Dest. mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gewonnen;  $\text{Kp}$ .  $163,5^\circ$  (korr.),  $\text{D}^{20}_4$ .  $0,8702$ ;  $\text{D}^{14}_4$ .  $0,8746$ ;  $n_{18} = 1,4646$ . —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Platten, F.  $183^\circ$ ; zwl. in W. —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Platten, zers. sich oberhalb  $280^\circ$ ; zwl. in W. *Benzoylverb.* F.  $107$ – $108^\circ$ .

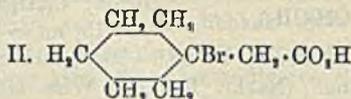
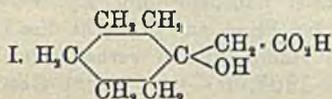
1-Methylcyclohexyl-1-derivate (tertiäre Verbb.). Das aus Cyclohexanon mittels Magnesiummethyljodid gewonnene *1-Methylcyclohexanol* (1) schm. bei  $96^\circ$ . — *1-Methyl-1-chlorcyclohexan*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ , aus dem Alkohol durch HCl erhalten.  $\text{Kp}_{130}$ .  $86^\circ$ ,  $\text{Kp}_{780}$ .  $151^\circ$ ;  $\text{D}^{20}_4$ .  $0,9684$ ;  $\text{D}^{10}_4$ .  $0,9772$ ;  $n_{17} = 1,4582$ . — Die *1-Methylcyclohexancarbonsäure* (I),  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ , die aus obigem Chlorid durch Mg u.  $\text{CO}_2$  neben Methylcyclohexan und Methylcyclohexen erhalten wird, schm. bei  $38$ – $39^\circ$ ;  $\text{Kp}_{24}$ .  $137$  bis  $138^\circ$ ;  $\text{Kp}_{745}$ .  $234^\circ$ . — *Amid*. Krystalle aus Essigester, F.  $68$ – $69^\circ$ . — *Urethan*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . F. ca.  $33^\circ$ ;  $\text{Kp}_{23}$ .  $124$ – $125^\circ$ . — *1-Methyl-1-aminocyclohexan*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ .  $\text{Kp}_{750}$ .  $142$ – $142,5^\circ$ ;  $\text{D}^{20}_4$ .  $0,8565$ ;  $\text{D}^{10}_4$ .  $0,8652$ ;  $n_{18} = 1,4547$ . —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Tiefgelbe Nadeln aus h. W., zers. gegen  $260^\circ$ ; zll. in W. —  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . F. ca.  $225^\circ$  unter Zers. — *Benzoylverb.* Nadeln aus verd. A., F.  $101$ – $101,5^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2061–70. 11/5. [25/4.] Moskau. Lab. f. org. u. anal. Ch. der Univ.)

SCHMIDT.

O. Wallach, *Über Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe*. Die Synthese derartiger, noch wenig bekannter Verbb. ist vom Vf. auf folgendem Wege durchgeführt worden: die einfachsten cyclischen Ketone, Cyclopentanon, Cyclohexanon,

Cycloheptanon wurden bei Ggw. von Zink mit Bromessigester kondensiert und in den entstehenden Oxyestern mittels HBr das Hydroxyl durch Brom ersetzt; die so erhaltenen, gebromten Säureester oder freien Säuren wurden mittels Zink und Essigsäure zu halogenfreien Verbb. reduziert. Zu den gleichen halogenierten SS. gelangt man auch, wenn man den Oxy Säuren erst Wasser entzieht und an die gewonnenen, ungesättigten SS. Halogenwasserstoff anlagert.

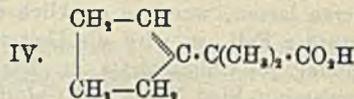
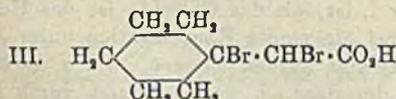
1. Verbindungen aus Cyclohexanon. *Cyclohexanolessigsäure* (I.), F. 63 bis 64°, Kp<sub>11</sub>. 164—166°. — *Monochlorcyclohexylelessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>: CCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 83°. — *Monobromcyclohexylelessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>: CBr·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 89—90°. — *Monojodcyclohexylelessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>: CJ·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 99—100°. — *Dibromcyclohexylelessigsäure* (II.), F. 119—120°. — *Dibromcyclohexylelessigsäure* (III.), F. 133—134°.



*Cyclohexylelessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 30—31°, Kp. 245—247°. — *Cyclohexylacetamid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CONH<sub>2</sub>, F. 168°. — *Cyclohexylacetonitril*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>CN, Kp. 215—217°. — *Cyclohexylmethylamin*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, gewonnen aus Cyclohexylacetamid durch Einw. von Brom und NaOH; Kp. 162—164°. Chlorhydrat, F. oberhalb 210°. — *Carbamid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, F. 170—172°. — *Trimethylammoniumjodid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, F. 225°; Chloroplatinat, F. 240° (Zers.). — *β-Cyclohexyläthylamin*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, dargestellt durch Reduktion des Cyclohexylacetonitrils, Kp. 188—189°; Chlorhydrat, F. 252—253°. — *Carbamid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, F. 85—86°. — *Trimethylammoniumjodid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, F. 221—222°. — *Dicyclohexylaceton* (hydriertes Dibenzylyketon), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, entsteht bei der trocknen Dest. des Ca-Salzes der Cyclohexylelessigsäure; erstarrt bei niedriger Temperatur. Semicarbazon, F. 142—145°.

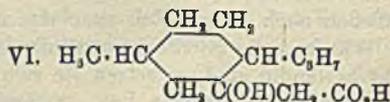
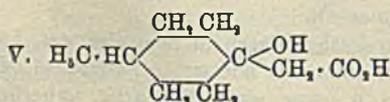
2. Verbindungen aus Suberon. *Suberylessigsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, Kp<sub>19</sub>. 165°. — *Monobromsuberylessigsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>: CBr·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 68—69°. — *Monojodsuberylessigsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>: CJ·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 80—81°. Die beiden halogenierten SS. schmelzen nicht scharf und zersetzen sich beim Aufbewahren. — *Suberylacetamid*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, F. 146—145°. — *Suberylmethylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, Kp. 195—196°. — *Carbamid*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, F. 127—129°.

3. Verbindungen aus Cyclopentanon (mitbearbeitet von Karl Fleischer). *Cyclopentylelessigsäure*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, Kp. 226—230°. — *Cyclopentylacetamid*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, F. 143—145°. — *Cyclopentylmethylamin*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, Kp. 139 bis 145°. — *Cyclopentenisobuttersäure* (IV.), Kp<sub>17</sub>. 148—150°. — *Monochlorcyclopentyl-*



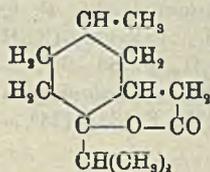
*isobuttersäure*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: CCl·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 122,5—123,5°. — *Monobromcyclopentylisobuttersäure*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: CBr·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 113—114° (nicht scharf). — *Monojodcyclopentylisobuttersäure*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: CJ·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, F. 107—108°.

4. Verbindungen aus 1,4-Cyclomethylhexanon (mitbearbeitet von Edgar Evans). *Cyclo-1,4-methylhexanolessigsäure* (V.) wurde in zwei Modifikationen,



F. 139,5—140,5° und 88—90°, erhalten. — *Monochlorcyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, F. 88—89°. — *Monobromcyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, F. 85—86°. — *Dibromcyclo-1,4-methylhexylessigsäure*, F. 97—99°. — *Cyclo-1,4-methylhexylessigsäure*,  $H_3C \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , F. 63—65°. — *Cyclo-1,4-methylhexylacetamid*,  $H_3C \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , F. 161—162°.

5. Verbindungen aus Menthon (mitbearbeitet von E. Schellack). *Menthol-essigsäure* (VI.), F. 82—83°,  $K_{p11}$ . 193—197°. — *Menthol-essigsäuremethylester*, F. 32—33°,  $K_{p10}$ . 136—137°. — *Brommenthyl-essigsäure*, F. (schnell erhitzt) 135—137°.



Beim Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln liefert Menthol-essigsäure neben flüssiger *Menthen-essigsäure* ein *Lacton*,  $C_{12}H_{20}O_2$  (Formel nebenstehend),  $K_p$ . 300—305°,  $D$ . 1,015,  $n_D = 1,4781$ ; bei Einw. von HJ geht dies Lacton in ein isomeres, F. 83,5—89,5°, über. Beide Modifikationen verhalten sich wie  $\gamma$ -Lactone. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 60—64. [23/2.\*] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

O. Wallach, *Über das Verhalten der Nitrite primärer Basen und über Ring-erweiterung carbocyclischer Systeme*. Allgemein ist die Ansicht verbreitet, daß die Nitrite primärer, aliphatischer Amine ganz unbeständige und im Augenblicke des Entatehens zerfallende Verbb. seien. Das ist nach Vf. keineswegs der Fall und trifft noch weniger für die primären, alicyclischen Amine zu, von denen einzelne Nitrite liefern, die aus w. W. umkrystallisiert und in trockenem Zustande Monate lang aufbewahrt werden können. Wenn man solche Nitrite isolieren will, so ist die Hauptbedingung die, daß man jede Spur freier Säure, die in hohem Grade beschleunigend auf die Umsetzungsrk. wirkt, fernhält; am leichtesten lassen sich diejenigen Nitrite isolieren, welche wl. in W. sind. Derartige beständige und wl. Nitrite sind vom Vf. bereits beschrieben worden, so von primären Basen das Fenchylaminnitrit, von sekundären das Dibornylamin- und Dicyclohexylaminnitrit; diesen Beispielen fügt er nun folgende hinzu.

*l*-Menthylaminnitrit kann man erhalten durch Umsetzen des Chlorhydrats der Base in konz., wss. Lsg. mit 1 Mol. käuflichem  $NaNO_2$ ; es krystallisiert aus w. W. in Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei etwa 139° liegt. Kocht man seine wss. mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte Lsg., so entsteht neben etwas zurückgebildetem Menthylamin gewöhnliches *l*-Menthol. Das auf gleiche Weise dargestellte *Pinylaminnitrit*, derbe Krystalle (aus W.), die sich bei etwa 125° zers., liefert bei Zers. in wss. Lsg. vorzugsweise *Pinocarveol*.

Das Nitrit einer Base wird sich als solches immer dann bei der Umsetzung isolieren lassen, wenn es merklich weniger l. ist, als das Chlorid; ist das Umgekehrte der Fall, so wird die Umsetzung bei steigender Konzentration unter Ausscheidung des Chlorhydrats der Base rückläufig werden können, wie z. B. beim Benzylamin. Sind Nitrit und Chlorhydrat der Base all., so lassen sich durch Eindunsten wenigstens Nitritlsgg. erhalten, solange freie S. ferngehalten wird.

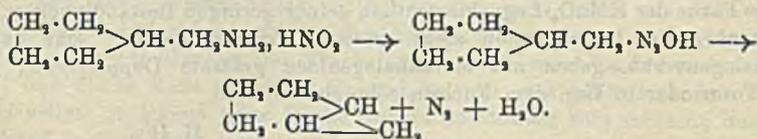
Auf dem angegebenen Wege läßt sich auch von einer aromatischen Base, dem 4-Amino-1,3-xylo, das ein wl. Nitrat liefert, ein *Nitrit* darstellen, wenn man 5 g des ganz weißen, reinen Chlorhydrats der Base in 20 ccm W. löst, in die mit Eis gekühlte Lsg. 2,3 g  $NaNO_2$ , gel. in 5—6 ccm W., einträgt und abkühlt; die sich abscheidenden, schwach gelben Krystalle färben sich allerdings bald gelb und zerfließen nach einiger Zeit zu einem rotbraunen Öl.

Während die Nitrite namentlich der alicyclischen Basen in neutraler wss. Lsg. recht beständig sind, zersetzen sie sich sofort, wenn die mit wenig Essigsäure oder Mineralsäure angesäuerte Lsg. erwärmt wird, u. zwar, wenn Nebenrk. unberück-

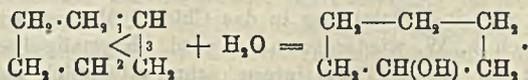
sichtigt bleiben, vorzugsweise entweder unter B. von KW-stoffen oder eines oder mehrerer (isomerer) Alkohole; welche Zersetzungsrichtung bevorzugt wird, scheint von der Natur der vorliegenden Base, sowie von den Versuchsbedingungen abzuhängen. So liefert l-Menthylaminnitrit ziemlich glatt l-Menthol, d-Menthylaminnitrit dagegen im wesentlichen *Menthen*; aus Isothujylaminnitrit erhält man fast nur KW-stoff, während Thujylaminnitrit unter gleichen Bedingungen auch reichlich Alkohol liefert.

Die Annahme nun, daß im Falle der B. eines Alkohols aus dem Nitrit eines primärenamins dieser stets der dem angewandten Amin entsprechende sei, ist unzutreffend, es können auch isomere Alkohole dabei entstehen, u. neuerdings hat DEMJANOW (C. 1903. I. 828; 1904. I. 1214) sogar beobachtet, daß sich aus Tetramethylenmethylamin Cyclopentanol u. aus Hexamethylenmethylamin Suberylalkohol gewinnen läßt. Diese Beobachtungen weisen auf die Möglichkeit einer *Ringverweiterung bei carbocyclischen Verbb.* hin, der zufolge man mit der Ansicht wird brechen müssen, daß die höheren Ringssysteme stets die unbeständigeren sind. Vf. hat eine Reihe von Cyclylmethylaminen (s. vorsteh. Ref.) auf ihr Verhalten gegen  $\text{HNO}_3$  geprüft u. festgestellt, daß ganz neutrale, wss. Lsgg. der Nitrite sich kurze Zeit ohne weitgehende Zers. kochen lassen; durch Ansäuern mit Essigsäure wird aber die Zers. leicht eingeleitet, bei der sich etwas KW-stoff, etwas von dem dem angewandten Methylamin entsprechenden Alkohol und schließlich ein Alkohol des nächst höheren Ringystems bildet. Auf diese Weise ist es Vf. gelungen, aus Cyclopentylmethylamin,  $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , über das Cyclohexanol zum *Cyclohexanon* und in gleicher Weise vom Cyclohexylmethylamin (Hexahydrobenzylamin) zum *Cycloheptanon* (*Suberon*) u. vom Suberylmethylamin zum *Cyclooctanon* (*Azelainketon*) zu gelangen; letzteres wurde aus dem bei  $163-164,5^\circ$  schm. Semicarbazon (der von DERLON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1961; C. 98. II. 758 angegebene F.  $85^\circ$  ist irrtümlich) in reinem Zustande dargestellt, so daß seine Eigenschaften ermittelt werden konnten; es riecht etwas bittermandelölartig, suberonähnlich, F.  $25-26^\circ$ , Kp.  $195-196^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,9584  $n_D^{30} = 1,4694$ .

Was nun den Mechanismus dieses Vorganges anbetrifft, so nimmt Vf. an, daß sich die Übergänge unter intermediärer B. eines unter den gegebenen Bedingungen unbeständigen bicyclischen Systems vollziehen, vielleicht unter primärer Entstehung einer Diazoverb., z. B.:



Je nachdem nun die Spaltung an den Bindungen 2, 3 oder 1 des Dreiringes erfolgt, entstehen entweder der dem Ausgangsamin entsprechende primäre Alkohol, resp. ein sekundärer desselben Ringystems (die unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung auch in KW-stoffe übergehen können) oder aber der sekundäre Alkohol des nächsthöheren Ringystems:



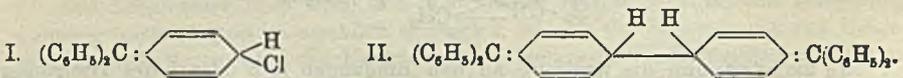
Verss. über das Verhalten der Cyclyläthyl- und -propylamine hat Vf. schon in Angriff genommen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 65—76. [23/2.\*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.



C. J. Enklaar, *Neue Anwendungen der Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens.* (Kurzer Bericht über einen Vortrag auf dem 11. Natur- und Geneesk. Congres te Leiden.) Vf. hat die bekannte Methode der Reduktion mit reinem H und Metallpulver auf aliphatische, mehrfach ungesättigte Verbb., wie *Ocimen*, *Geraniol*, *Linalool* und *Citral* angewandt. Die KW-stoffe ließen sich leicht in die entsprechenden gesättigten verwandeln, die untersuchten Alkohole wurden teils in ihren Grundkohlenwasserstoff, teils in gesättigte aliphatische Alkohole, das letztere vor allem bei Temperaturen von 130—140°, übergeführt. Der Aldehyd *Citral* aber gab außer den erwarteten aliphatischen Verbb. eine ganze Reihe cyclischer Verbb., unter ihnen einen dem Pfefferminzölmenthol ähnlichen A. Die Hydrierungsmethode nach SABATIER u. SENDEBENS ließ sich auch zur Strukturbest. dieser Verbb. benutzen, indem man sie auf dasselbe Decan zurückführte und die aus ihnen erhaltenen gesättigten Alkohole mit synthetisch dargestellten verglich. Besser als Ni eignet sich für die Methode die Verwendung von Cu. Zum Mechanismus der Rk. stellt Vf. die Ansicht in den Vordergrund, daß das Metall den H absorbiert u. keine Verb. mit ihm eingeht. (Chemisch Weckblad 4. 322—24. 18/5.) LEIMBACH.

A. E. Tschitschibabin, *Über einige phenylierte Derivate des p,p-Ditolyls.* Veranlaßt durch die Erörterungen über das GOMBERGSche „Triphenylmethyl“ und die Halogenverbb. des Radikals Triphenylmethyl hat der Vf. das *Tetraphenyl-p,p-ditolyl*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , untersucht. — Nimmt man für das Triphenylchlormethan oder seine tautomere Form die chinoide Struktur (I) an, so kann die B. des genannten KW-stoffs durch Isomerisation des ersten Einwirkungsprod. von Metallen auf die Haloidverbb. des Triphenylmethyls erwartet werden. Als erstes Prod. würde ein KW-stoff II. zu erwarten sein; diese Formel wurde von HEINTSCHEL für den GOMBERGSchen KW-stoff vorgeschlagen. Dem GOMBERGSchen „Triphenylmethyl“ in der Struktur sehr nahe verwandt erscheint auch ein KW-stoff, den man aus dem Tetraphenyl-p,p-ditolyl durch Wegnahme der beiden Methinwasserstoffe entstanden denken kann, u. der die Struktur  $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : C_6H_4 : C(C_6H_5)_2$ , bezw.  $(C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2$  haben würde. — Die Darst. dieser KW-stoffe gelang durch Reduktion, bezw. Einw. von Metallen auf das bis-Diphenylmethylolbiphenyl oder die entsprechenden Halogenverbb. — Der zweite der obigen KW-stoffe, der seiner Struktur nach den Diphenylfarbstoffen (Cörolignon) verwandt ist, gibt Lsgg. von der Farbe der  $KMnO_4$ -Lsg.; hinsichtlich seiner geringen Beständigkeit u. seines Verhaltens gegen Luftsauerstoff steht er dem „Triphenylmethyl“ sehr nahe. — Die Halogenverbb. geben mit Metallhalogeniden gefärbte Doppelverbb., die in fester Form oder in Lsg. dem Fuchsin sehr ähnlich sind.



*Biphenyl-p,p-dicarbonsäuredimethylester*,  $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (ULLMANN etc., LIEBIGS Ann. 332. 38; C. 1904. II. 43). F. 224°. — Das aus diesem Ester und Phenylmagnesiumbromid in Ä. erhaltene Reaktionsprod. gibt bei der Zers. mit Eiswasser das *bis-Diphenylmethylolbiphenyl*,  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ , das zu seiner Reinigung in das Chlorid übergeführt und aus diesem in Pyridinlsg. durch h. W. wiedergewonnen wird. Krystallpulver aus Essigester + PAe.; beginnt bei 160—165° zu sintern, schm. allmählich zu einer trüben Fl. zusammen, die bei 186—187° klar wird. Das Glykol gibt mit verschiedenen Lösungsmitteln Additionprodd.: mit Benzol die Verb.  $C_{33}H_{30}O_2 \cdot C_6H_6$  (weißes, großkörniges Pulver), mit Eisessig die krystallinische Verb.  $C_{33}H_{30}O_2 \cdot 2C_2H_4O_2$ , und mit A. prismatische Krystalle von der Zus.  $C_{33}H_{30}O_2 \cdot 2C_2H_6O$ . — Beim Einleiten von HCl in

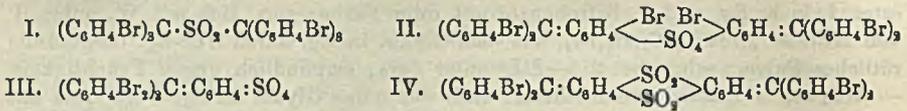
die Eg.-Lsg. des Glykols scheidet sich das *bis-Diphenylchloromethylbiphenyl*,  $(C_6H_5)_2 \cdot CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5)_2$ , ab; weißes Krystallpulver aus Bzl. durch HCl-Eg.-Lsg., schm. bei  $219^\circ$  zu einer trüben Fl., die sich bei  $223^\circ$  klärt; ll. in Bzl. und Essigester, l. in h. Eg. und h. Nitrobenzol mit roter Farbe; zers. sich mit W. unter B. von HCl. — *Bromid*,  $C_{38}H_{38}Br_2$ , aus dem Glykol in Eg. durch HBr-Eg. dargestellt; rötliches Pulver, schm. bei  $215-219^\circ$  unter Zers., empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Wie das Triphenylcarbinol liefert auch das obige Glykol farbige Verb., so mit konz.  $H_2SO_4$  eine intensiv rote Lsg., aus der es durch viel W. unverändert gefällt wird. Eine ähnliche Färbung besitzen die Doppelverb. des Chlorids mit  $ZnCl_2$ ,  $HgCl_2$  u.  $SnCl_4$ , die in Nitrobenzollsg. erhalten werden. —  $C_{38}H_{38}Cl_2 \cdot SnCl_4$ . Krystalle von fuchsinähnlichem Aussehen; unl. in Bzl. — Diese gefärbten Doppelverb. können teilweise auch in wss. Lsg. existieren, z. B. die  $ZnCl_2$ -Verb. in stark salzsaurer Lösung.

Beim Kochen der alkoh. Lsg. des Chlorids mit Sn und konz. HCl oder durch Einw. von HJ-Eg. auf das Glykol wird das *bis-Diphenylmethylbiphenyl*,  $C_{38}H_{30}$ , erhalten; Blättchen aus Bzl. durch A., F.  $162-163^\circ$ . Der KW-stoff geht mit Br in  $CS_2$  im direkten Sonnenlicht in das oben beschriebene Bromid über. — Bei der Einw. von Metallen, wie Zn, Ag, Cu, auf die Lsg. des Chlorids in einer  $CO_2$ -Atmosphäre werden rotviolette Lsgg. erhalten. Die Unters. der hierbei erhaltenen Substanz ist noch nicht abgeschlossen, doch entsteht sehr wahrscheinlich ein dem „Triphenylmethyl“ (Hexaphenyläthan) sehr ähnlicher KW-stoff. Wie die Lsg. des letzteren absorbieren auch die obigen Lsgg. Luftsauerstoff im Verhältnis von ca. 1 Mol. zu 1 Mol. Ausgangschlorid. — Die unter Luftausschluß filtrierte Lsg., die man durch Einw. von Zn auf die Bzl.-Lsg. erhält, entfärbt sich an der Luft und gibt beim Eindampfen ein Pulver (Peroxyd), das sich in konz.  $H_2SO_4$  mit fuchsinroter Farbe löst. — Fällt man die gefärbte Bzl.-Lsg. mit PAe., so erhält man ein violettes Pulver von der Zus.  $C_{38}H_{38}$  (s. Einleitung), das bei Luftabschluß getrocknet seine Farbe einige Zeit bewahrt, sich aber beim Trocknen an der Luft schnell unter Oxydation entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1810—19. 11/5. [4/4.] Petrowskoje-Rasumowskoje b. Moskau. Landw. Inst.)

SCHMIDT.

M. Gomberg, *Über Triphenylmethyl (XVI. Mitteilung: Tautomerie in der Triphenylmethanreihe)*. Wie GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3274; C. 1906. II. 1609) nachgewiesen haben, entfernt molekulares Silber aus *p-halogenierten Triphenylmethylchloriden* nicht nur das Carbinolchlor, sondern auch zwischen  $\frac{1}{2}$  und 1 Atom liegende Mengen des Ringhalogens; die Genannten haben hieraus geschlossen, daß die in Rede stehenden Halogenderivate, weiterhin auch das *Triphenylmethyl* selbst, in irgend einer Weise *chinoid konstituiert* sein müssen; durch die nachstehend beschriebenen Vers. wird diese Folgerung bestätigt u. die Theorie einer chinoiden Struktur der gefärbten Triphenylmethanderivate auch auf die eigentlichen *Farbstoffe* dieser Reihe ausgedehnt. — I. Tautomerie der Carbinolsulfate. Schüttelt man eine Bzl.-Lsg. des Triphenylmethylchlorids oder eines seiner Analogen mit *Silbersulfat*, so bedeckt sich letzteres bald mit einer Schicht des in Bzl. und anderen Solvenzien meist swl. oder unl., gegen Spuren von Feuchtigkeit dagegen äußerst empfindlichen Carbinolsulfats; die Umsetzung ist meist schon bei Zimmertemperatur, sonst aber bei  $50^\circ$ , eine quantitative. Die halogenierten Triphenylmethylchloride geben hierbei, ebenso wie die Triarylcarbinolchloride selbst, intensive Färbungen. Wenn das Auftreten dieser Färbungen lediglich auf die B. eines „*halochromen*“ normalen Carbinolsulfats (I.) zurückzuführen war, so durfte hierbei nur das Carbinolchlor herausgenommen werden; wenn aber die Färbung durch das Entstehen einer *tautomeren chinoiden Verbindung* (II.) bedingt war (KEHRMANN, WENTZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I 44), dann mußte bei den

tri-*p*-halogenierten Derivaten das Halogen in dem chinoid gewordenen Kern labil (BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) und durch verlängerte Einw. des Ag-Salzes unter B. der Körper III. oder IV. abspaltbar sein. Bei der



Hydrolyse mußte dann jedes dieser Bromprodd. *Di-p-bromphenylchinomethan*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$ , liefern. — Beim *p-Monobromtriphenylcarbinolchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{C}\cdot\text{Cl}$ , konnte während der Umsetzung mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  entweder der halogenierte oder einer der beiden halogenfreien Ringe chinoid werden; betraf die Veränderung den ersteren, so mußte 1 Atom Halogen herausgenommen und als Prod. der Hydrolyse das *Diphenylchinomethan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$ , selbst gewonnen werden. — Die *Sulfate aus dem Tri-p-bromtriphenylcarbinolchlorid* u. der *Mono-p bromverb.* zeigten etwa die Farbe des  $\text{HgJ}_2$ ; das *Sulfat aus der o,p,p-Trichlorverb.* war etwas dunkler rot, dagegen das aus dem *Tri-p-chlorderivat* ziegelrot gefärbt; als die Röhren mit Bzl. + den Ndd. auf etwa  $60^\circ$  erwärmt wurden, gingen einige der amorphen Sulfate in Lsg. u. fielen beim Erkalten in roten, bläulich irisierenden Krystallen wieder aus. — Der *Tri-p-chlortriphenylcarbinoläthyläther*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , blieb beim Behandeln mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  unverändert — ein Beweis, daß die Ag-Verb. Ringhalogen nur dann herauspaltet, wenn gleichzeitig Gelegenheit zur B. eines Carbinolsulfats gegeben ist. Auch aus den *o-* oder *m-*halogenierten Triphenylcarbinolchloriden ließ sich auf diesem Wege, obwohl hier noch intensivere Färbungen auftraten als bei den isomeren *p*-Derivaten, kein Ringhalogen entfernen; vermutlich wird demnach bei diesen Körpern einer der halogenfreien Kerne chinoid. — Da die Quantität des aus den *p*-halogenierten Carbinolchloriden abgespaltenen Ringhalogens nur Bruchteile eines Atoms ausmachte, und dieses Manko auf die Unlöslichkeit des in der ersten Reaktionsphase entstandenen Carbinolsulfats im Bzl. zurückzuführen war, wurden die späteren Verss. unter Zusatz von *Dimethylsulfat* ausgeführt, welches, durch Stehen über frisch ausgeglühtem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  befreit, mit den Carbinolen und deren Chloriden farblose Lsgg. gibt, die sich erst beim Erwärmen, sowie nach längerem Stehen infolge Eintritts der Umsetzung:



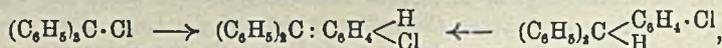
gelb bis hellrot färbten. Unter diesen Bedingungen entsprach das ausgeschiedene Halogensilber in der Tat der theoretisch zu erwartenden Menge; gleichzeitig ließ sich feststellen, daß die Rk. in den beiden zeitlich zu trennenden Phasen: 1. dem Ersatz des Carbinolchlores durch den  $\text{SO}_4$ -Rest und Tautomerisation zur chinoiden Form, 2. der sich viel langsamer vollziehenden Abspaltung des Ringhalogens, bestand. — Die Hydrolyse des aus dem *Mono-p-bromtriphenylcarbinolchlorid* erhaltenen roten Sulfats ergab eine gelbe, krystallinische M., in der wahrscheinlich das schon erwähnte *Diphenylchinomethan* vorliegt. — Das *Tri-p-bromtriphenylmethylsulfat* schied sich aus Bzl. in roten, vermutlich Krystallbenzol enthaltenden Krystallen vom F.  $135\text{--}136^\circ$  ab; beim Lösen in Ä. und Schütteln mit W. ging es unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in eine rote, amorphe M. über, wohl das *Di-p-bromdiphenylchinomethan*, — Bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einige Triarylcarbinolchloride unter Zusatz von etwas Chloral, welches das sich im Verlauf der Rk. bildende W. aufnebmen sollte, hat BAEYER „saure Sulfate“ erhalten, denen er die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Hlg})_2\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$  zuschrieb. Da diese Salze bei der Behandlung mit Ag-Acetat in Eg. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein Halogensilber entstehen ließen, schloß BAEYER, daß sie keine chinoiden Konstitution besitzen, vielmehr ohne Veränderung ihres chemischen Baues die bei ihnen

beobachteten Färbungen annehmen könnten — eine Erscheinung, die er dann unter dem Begriff der „*Halochromie*“ zusammenfaßte. — Vf. ersetzte bei der Darst. der sauren Sulfate das Chloral durch Dimethylsulfat + Bzl., weil es ihm notwendiger erschien, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als die kleine Menge  $\text{H}_2\text{O}$  in Lsg. zu halten. Die von ihm gewonnenen Sulfate enthielten auf 1 Mol.  $\text{R}_3\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H}$   $1\frac{1}{2}$ —2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , krystallisierten aus Dimethylsulfat in durchsichtig roten, im reflektierten Licht meist stark irisierenden Formen, waren in Bzl. fast unl. und in k.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  nur wl.; infolge starker Hygroskopizität und dadurch bedingter Verseifung wurden sie schon bei nur wenigen Minuten dauerndem Liegen an der Luft farblos. — Auch bei mehrstäufigem Schütteln mit Ag-Sulfat in Bzl. bei  $50^\circ$  gaben diese „sauren Sulfate“ kein Ringhalogen ab; dies ist jedoch, wie den eingangs erwähnten analoge, jedoch nunmehr unter Zusatz wechselnder Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführte Verss. mit Mono-p- und Tri-p-bromtriphenylcarbinolchlorid erkennen ließen, lediglich darauf zurückzuführen, daß die *Schwefelsäure* hierbei wie ein *negativer Katalysator* wirkte, der übrigens bis zu einem gewissen Grade auch durch *schweflige Säure* ersetzt werden konnte. Durch die Gegenwart dieser SS. wird also der chinoider Charakter der Carbinolsulfate „*maskiert*“ — ein Umstand, der für die weiter unten folgenden theoretischen Entwicklungen des Vfs. von Wichtigkeit ist.

II. Tautomerisation der Carbinolchloride. Reines, farbloses *Triphenylmethylchlorid* oder *-bromid* l. sich in *flüssigem Schwefeldioxyd* mit gelber Farbe; auch bei anderen, an sich ebenfalls farblosen Carbinolchloriden wurden gelbe oder sogar rote Fl. erhalten, die ein *starkes elektrisches Leitvermögen* zeigten, während sie beim Verdampfen die Carbinolchloride wieder in der ursprünglichen, farblosen Form zurückerhielten. Falls nun die im ersten Abschnitt entwickelte Auffassung zutreffend war, daß die Carbinolsulfate nur deshalb immer gefärbt sind, weil sie ausschließlich in der chinoiden Modifikation existieren, so mußten auch die Carbinolchloride in der farblosen Form zwar normal, d. h. benzoid, konstituiert sein:  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})\text{CR}_2\cdot\text{Hlg}$ , in der gefärbten Form aber tautomerisiert, d. h. nunmehr chinoid gebaut sein:  $\text{CR}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{X} \\ \text{Hlg} \end{array}\right.$ . Falls diese Auffassung zutrif, war demgemäß ein verschiedenes Verhalten des Carbinolchlorids in den farblosen Lsgg. (Bzl., Ä. etc.) und in der gefärbten Lsg. in fl.  $\text{SO}_2$  zu erwarten; dies ist auch der Fall: Fein verteiltes, vollkommen trockenes *Chlorsilber* wirkt auf die Lsgg. der p-bromierten Triphenylchlormethanderivate in der ersteren Kategorie von Solvenzien nicht ein, während es in der Lsg. in fl.  $\text{SO}_2$  alle Bromatome sukzessive, und zwar relativ schnell u. vollständig, durch Chlor verdrängt. Bei der Verdünnung mit Dimethylsulfat tritt der gleiche Ersatz etwas, bei der Verd. mit Toluol sehr erheblich langsamer ein; die schon erwähnte Umsetzung zwischen den Carbinolchloriden und Dimethylsulfat hatte unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen keinen störenden Einfluß auf das quantitative Ergebnis. — Das *Monobrom-p-triphenylmethylchlorid* setzte sich mit AgCl in Toluol überhaupt nicht um, und auch in reinem  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  war die Menge des abgespaltenen Broms nur klein, während in absol.  $\text{SO}_2$  fast genau 1 Mol. Cl durch Br verdrängt wurde, wonach die Fl. fast ebenso intensiv gefärbt erschien wie ursprünglich, als in ihr noch das tribromierte Chlorid vorhanden war. Nach dem Verdunsten des  $\text{SO}_2$  hinterblieb eine farblose, krystallinische M., die nach dem Umlösen aus PAe. bei  $90^\circ$  schmolz und *p-Chlortriphenylmethylchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{C}\cdot\text{Cl}$ , darstellte, obwohl der F. eines nach GRIGNARD dargestellten Präparates nicht höher als auf  $88,5^\circ$  hinaufzutreiben war.

Als *Tri-p-bromtriphenylmethylchlorid* in  $\text{SO}_2$  mit AgCl 5 Tage bei  $50^\circ$  geschüttelt worden war, hatte sich, wie auch die Synthese aus p-Brombenzoesäureester und p-Chlorjodbenzol nach GRIGNARD erkennen ließ, *p,p'-Dichlor-p'-bromtriphenylmethylchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{C}\cdot\text{Cl}$ , gebildet; Nadeln aus PAe.; F.  $122^\circ$ .

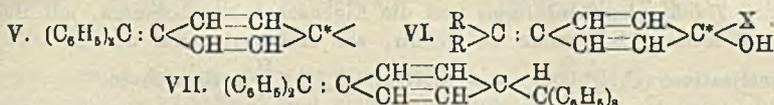
Wurde die Menge des AgCl noch weiter erhöht und 10 Tage geschüttelt, so ließ sich auch das dritte Bromatom durch Chlor verdrängen, u. es entstand *Tri-p-chlor-triphenylmethylchlorid*,  $(C_6H_4Cl)_3C \cdot Cl$ . — Das *p-Chlor-p',p''-dibromtriphenylmethylchlorid* (F. 133°) aus *p,p'*-Dibrombenzophenon und *p*-Chlorjodbenzol u. das *p-Brom-p',p''-dichlortriphenylmethylchlorid* lieferten mit AgCl in  $SO_2$  ebenfalls *Tri-p-chlor-triphenylmethylchlorid*. — Diese Verss. beweisen, daß die sonst so schwer ersetzbaren Bromatome des *Tri-p-bromtriphenylmethylchlorids* unter dem Einfluß des tautomerisierend wirkenden  $SO_2$  sehr leicht austauschbar werden, was sich nur durch aufeinanderfolgendes Chinoidwerden der betreffenden Benzolkerne erklärt. Die Umwandlung der *Tri-p-bromverb.* in das zugehörige *Trichlortriphenylmethylchlorid* durchläuft hierbei 8 Zwischenphasen, von welchen die 4. und 7. durch die auch als solche mit AgCl analog reagierenden, noch 2, bezw. 1 Bromatom enthaltenden, oben erwähnten *Triphenylmethylchloride* repräsentiert werden. — Bei der Einw. von AgCl auf das *Di-p-bromtriphenylmethylchlorid*,  $(C_6H_4)(C_6H_4Br)_2C \cdot Cl$ , in fl.  $SO_2$  entstand das nicht krystallisierende *Di-p-chlortriphenylmethylchlorid*. — Von anderen Ag-Verbb. als das Chlorid gaben das *Nitrat* und *Acetat* mit den in Bzl. gel. halogenierten Carbinolchloriden dunkelrote, jedoch rasch wieder verschwindende Färbungen, ohne daß selbst bei längerem Schütteln Ringhalogen herausgespalten wurde. Mit *Silberoxyd* traten gelbe bis rote, allerdings nur schwache Färbungen auf. Die beim Verdampfen des Bzl. hinterbleibenden Prodd. waren meist amorph oder glasartig, enthielten aber noch alles Ringhalogen, während — ebenso wie bei Anwendung des Acetats oder Nitrats — alles Carbinolchlor quantitativ entfernt war. — Auch mit dem *Silberperchlorat*, das wegen seiner Löslichkeit in organischen Solvenzien vor den anderen Silberverbb. gewisse Vorteile zu besitzen schien, aber leider sehr hygroskopisch ist, wurden lediglich amorphe, swl. Stoffe von gelber bis roter Farbe erhalten. — Im Anschluß hieran hat Vf. geprüft, ob auch die *Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethanreihe* ebenfalls in tautomeren (chinoiden) Formen auftreten oder doch wenigstens reagieren können. Der aus dem *Triphenylchlormethan* durch Umlagerung hervorgehende Chlorkörper mußte identisch sein mit dem bei der Tautomerisation des *Mono-p-chlortriphenylmethans* entstehenden:



und bei der Hydrolyse *Triphenylcarbinol* ergeben. Verss. in dieser Richtung, die sich besonders auch auf die Darst. von Doppelsalzen mit Metallchloriden erstreckten, gaben jedoch keine sicheren Resultate. Andererseits deutet die Beobachtung BAEYERS, daß *Trianisylmethan* mit  $H_2SO_4$  eine rote Lsg. liefert, auf die Möglichkeit hin, daß hierbei ein chinoides Derivat gebildet wird.

III. Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution der *Triphenylmethanfarbstoffe*. Die Fähigkeit des *Triphenylmethylchlorids*, mit konz.  $H_2SO_4$  gefärbte Lsgg. zu bilden und sich mit  $SnCl_4$  etc. zu Doppelsalzen zu vereinigen, haben KEHRMANN und WENTZEL durch die Annahme zu deuten versucht, daß hierbei durch Abspaltung von HCl zunächst der chinoiden Komplex V. entsteht, dessen *p*-ständiges, 2wertiges Kohlenstoffatom  $C^*$  basische Eigenschaften besitzt. Diese Auffassung kann jedoch aus dem Grunde (vgl. BAEYER) nicht völlig zutreffend sein, weil dann bei den *tri-p*-substituierten *Triarylmethylchloriden* die Herst. des 2wertigen C-Atoms mit der Abspaltung eines der *p*-ständigen Substituenten verbunden sein und demgemäß eine rückläufige Isomerisation zu der ursprünglichen *trisubstituierten Substanz* unmöglich sein würde. — Später suchten dann BAEYER wie auch der Vf. die Ursache für den basischen Charakter der in Rede stehenden Verbb. in dem zentralen C-Atom des *Triphenylmethylrad-*

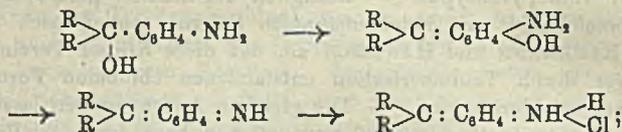
kals, während nach dem Bekanntwerden der elektrischen Leitfähigkeit des Chlorids



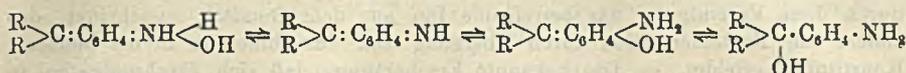
in fl.  $\text{SO}_2$  von WALDEN und dem Vf. eine Spaltbarkeit der Chloride in die Ionen  $\text{Cl}$  und  $\text{R}_3\text{C}^+$  angenommen wurde. Diese Theorie hat BAEYER dann durch die Hilfshypothese erweitert, daß Triphenylmethylchlorid in 2 verschiedenen Zuständen existiere, und zwar einerseits in salztiger, ionisierbarer Form und andererseits in esterartiger, nicht ionisierbarer Form. In der ionisierbaren Modifikation soll das Chlor an das zentrale C-Atom durch eine besondere Art von Valenz, die *Carboniumvalenz*, gebunden sein. Vf. erklärt, daß es ihm unmöglich sei, einzusehen, wie 2 in ihrer Zus. und Konstitution, strukturell und räumlich, identische Substanzen sich in irgend einem Merkmal, z. B. der Farbe, unterscheiden könnten, und daß, selbst wenn man diese Möglichkeit zugeben wollte, noch immer der Mangel einer logischen Erklärung dafür bliebe, wie die zutage tretenden Unterschiede auf Ionisierbarkeit, bezw. Nichtionisierbarkeit zurückzuführen seien, zumal die gleiche Verb. doch, je nach der Art des Lösungsmittels und selbst der Konzentration derselben Lsg., als ionisierbar oder als nicht ionisierbar gelten könne. Aus den angedeuteten Gründen führt er den Begriff der *Chinocarboniumsalze* ein: Er nimmt an, daß das Auftreten der Färbung Hand in Hand geht mit einer Tautomerisation des ungefärbten Stoffes zu einer gefärbten chinoiden Modifikation. Die gefärbten Chloride, Sulfate etc. sind Salze der zur Ionenbildung befähigten *Chinocarboniumbase VI*, in welcher ebenfalls das p-ständige  $\text{C}^*$ -Atom Träger von basischen Eigenschaften ist. Die Unbeständigkeit der eigentlichen chinoiden Basen erklärt sich dann daraus, daß, falls X ein H-Atom ist, *sekundäre Chinole* vorliegen, deren Widerstandsfähigkeit, den Beobachtungen von ZINCKE, AUWERS und BAMBERGER entsprechend, allerdings beim Ersatz von OH durch Säurereste, also bei der Salzbildung, erheblich gesteigert wird. Ist X ein Substituent, wie z. B.  $\text{OCH}_3$  in den Tri-p-anisylcarbinolsalzen von BAEYER, so ist noch eine weitere Zunahme in der Beständigkeit der betreffenden Chinocarboniumsalze zu erwarten. Das basische C-Atom in diesen Salzen nimmt dann die gleiche Stellung ein, wie der 4wertige Sauerstoff in den Oxoniumbasen vom Pyrontypus. — Bezüglich der intensiv gefärbten *Doppelsalze*, die alle *Carbinolchloride mit Metallhalogeniden* liefern, schließt sich Vf. der Auffassung von KEHRMANN und HANTZSCH an, daß diese Körper Vereinigungsprod. mit den zuvor durch Tautomerisation entstandenen chinoiden Formen der betreffenden Carbinolchloride sind. — Die gleichen Anschauungen lassen sich dann auch auf die *Diphenylmethanderivate*, von welchen besonders das *Benzophenondichlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$ , manche Ähnlichkeit mit dem Triphenylmethylchlorid aufweist, und weiterhin auch auf das von STRAUS und ECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2977; C. 1906. II. 1427) eingehend untersuchte *Dicinnamonyldichlormethan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}_2$ , das sich dem  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$  noch enger anschließt, übertragen; sie sind aber auch ganz allgemein auf die *Benzolderivate* als solche anwendbar, von welchen, wie bekannt, viele Hunderte in ihren Lsgg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder in ihren Verb. mit Metallhalogeniden intensiv gefärbt erscheinen. — Auch die Beobachtungen SCHMIDLINS, daß die *Magnesiumverb. des Triphenylmethylchlorids* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 628. 4183; C. 1906. I. 1022; 1907. I. 255) in 2 verschieden reagierenden Modifikationen auftritt, wird am einfachsten durch die Annahme gedeutet, daß es sich hier um tautomere, d. h. benzoide u. chinoiden, Formen handle; auf die n. benzoide Modifikation dürfte in diesem Falle schon der Ä. in gleicher Weise tautomerisierend wirken, wie das  $\text{SO}_2$  auf die Carbinolchloride und alle

Lösungsmittel auf die Carbinolsulfate. — Ferner kann man die intensiv rote Färbung des *Triphenylmethankaliums* und die Eigenschaft des letzteren, mit Benzoylchlorid 2 isomere KW-stoffe zu liefern, am einfachsten auf den Eintritt einer Tautomerisation:  $(C_6H_5)_3C \cdot K \rightarrow (C_6H_5)_3C : C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ K \end{smallmatrix} \right.$  zurückführen.

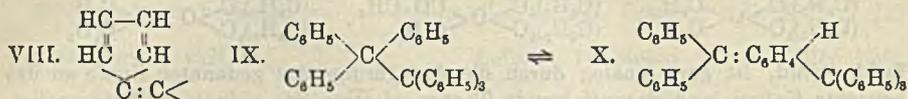
Bei der *Entstehung eines gefärbten Körpers aus einer ungefärbten Substanz* können allgemein die folgenden drei Faktoren mitwirken: 1. die Tautomerisation zu einer chinoiden Form, 2. das Annehmen von basischem oder salzartigem Charakter und 3. die Ionisation eines sich hierbei bildenden Elektrolyten. Von diesen drei Faktoren ist nach der Ansicht des Vfs. nur der erst erwähnte von bestimmendem Einfluß, während die beiden anderen lediglich zufälliger Natur sind. Hierbei ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß z. B. beim Triphenylmethylchlorid, in dessen  $SO_2$ -Lsg. alle genannten Einflüsse sich geltend machen, zuerst Dissoziation unter B. des farblosen Kations  $(C_6H_5)_3C^+$  und dann erst Tautomerisation zu dem farbigen Kation eintritt. In solchen Fällen wäre demnach auch eine *Ionoisomerie* oder *Ionotautomerie* möglich. Die oben mitgeteilten Verss. über die Carbinolsulfate lassen jedoch erkennen, daß wenigstens in diesem Falle die Tautomerisation der Ionisation zeitlich vorangeht. — Da die Chinocarboniumsulfate nicht nur in  $SO_2$ , sondern auch in nicht dissoziierenden Solvenzien und selbst im festen Zustande gefärbt sind, ist zu schließen, daß die bei der Dissoziation entstehenden Kationen nur dann gefärbt sind, wenn dies auch bei dem nicht dissoziierten Salz der Fall ist. Ganz ähnliche Anschauungen über den *Zusammenhang zwischen Farbe und Ionisation* hat bekanntlich auch HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1090; C. 1906. I. 1546) geäußert. — Als typisches Beispiel dafür, daß Salzbildung und Färbung zwar häufig gleichzeitig auftreten, aber zueinander nicht im Verhältnis von Ursache und Wrkg. stehen, kann das *Triphenylmethyl* selbst gelten. Dieser KW-stoff hat in seinen intensiv gefärbten Lsgg. die von JACOBSON vorgeschlagene Formel VII.; er ist also chinoid konstituiert, aber kein Salz. Daß der chinoiden Bau für das Zustandekommen von Färbungen sogar der einzig wesentliche Faktor ist, zeigen die *Fulvene* (VIII), bei welchen infolge Fehlens des p-ständigen C-Atoms überhaupt keine Tautomerisation zu einer benzoiden Modifikation möglich ist. — Die *Entstehung des Parafuchsin* aus dem *Pararosanilin* unter dem Einfluß von SS. erläutert Vf. durch folgende Formelreihe:



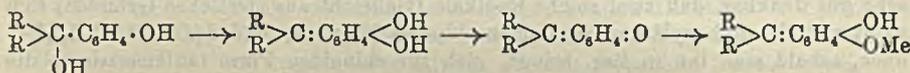
das in erster Phase sich bildende Chinol wäre hier ein tertiärer  $\alpha$ -Aminoalkohol, der wie in allen ähnlichen Fällen unbeständig sein u. deshalb durch Wasserabspaltung rasch in das Chinonimid übergehen wird, welches sich alsbald mit der im Überschuß vorhandenen S. zu einem Imoniums Salz verbinden muß. Letzteres wird bei der Ionisation in der wss. Lsg. ein Kation  $R_3C : C_6H_5 : NH \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ \end{smallmatrix} \right.$  entstehen lassen, das ein H-Atom mehr als das Chinonimid enthält, und aus diesem Grunde eine andere Färbung aufweist. — Unter der Einw. von Alkalien vollziehen sich die gleichen Umwandlungen in umgekehrter Reihenfolge; da aber das Chinonimid wenig stabil ist und Neigung zur Addition von  $H_2O$  hat, so wird es rasch in ein Chinol übergehen, welches sich dann seinerseits zu dem weit beständigeren Carbinol umlagern wird. Da nun dieses Carbinol jedoch in W. unl. ist und sich ausscheidet, so wird das anfangs vorhandene Gleichgewicht zwischen den 4 Verbh.:



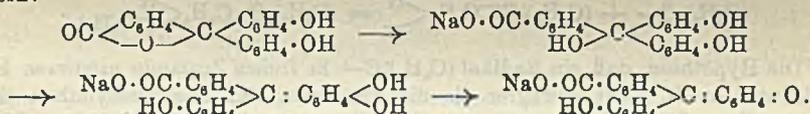
fortgesetzt gestört werden, bis alles in das Carbinol umgewandelt ist. Das Imoniumhydroxyd u. das Carbinol sind nicht miteinander tautomer, da beim Übergang



des einen Körpers in den anderen nicht nur eine Verschiebung, sondern auch eine (durch das Entstehen von 5-wertigem aus 3-wertigem Stickstoff bedingte) Vergrößerung der Zahl der Valenzen bedingt ist; der gleiche Unterschied besteht auch zwischen dem noch hypothetischen Chlorid im Sinne der ROSENSTIEHLSchen Parafuchsinformel und dem wirklichen Parafuchsin. — Die Entstehung der Aurine aus den zugehörigen Carbinolen:



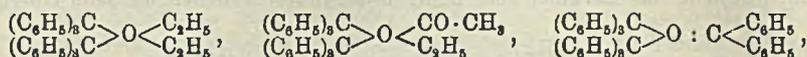
ist der Parafuchsinbildung durchaus analog, u. das Verhalten der Phthaleine gegen Alkalien läßt sich in entsprechender Weise durch die nachstehenden Formeln erläutern:



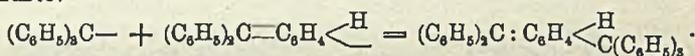
Die Tatsache, daß infolge der Tautomerisation das p-Kohlenstoffatom des Chinonringes basische Eigenschaften annehmen und die Entstehung von Chinocarboniumsalzen veranlassen kann, zwingt auch zur entsprechenden Formulierung der Axoxonium-, Azthionium- und Carboxoniumderivate.

IV. Konstitution des Triphenylmethyls. Diese Frage ist in der letzten Zeit mehrfach diskutiert worden, wobei jedoch fast immer unbeachtet blieb, daß es zwei Arten dieses interessanten KW-stoffes gibt: nämlich die farblose, feste u. die gelbe, in Legg. anzunehmende Form. — Vf. legt nun ausführlich dar, daß sich alle bisher bekannt gewordenen chemischen Eigenschaften des Triphenylmethyls nur unter der Annahme deuten lassen, daß es zwei tautomere dimolare „Triphenylmethylene“,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}$ , gibt, und daß ferner das Radikal  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}$ , bereits als solches zur Existenz und auch zur Tautomerisation befähigt ist. Der feste Kohlenwasserstoff erscheint dann als identisch mit dem Hexaphenyläthan (IX.), das sich beim Lösen alsbald in das gelbe, der JACOBSONSchen Formel X. entsprechende Chinol umlagert, beim Verdunsten der Legg. aber infolge Platzwechsels des Komplexes  $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wieder zurückbildet. — Die erhebliche Leitfähigkeit des Triphenylmethyls in fl. Schwefeldioxyd, die mit der Verdünnung zunimmt, zwingt dann aber noch zu der weiteren Voraussetzung, daß das Chinol X. zur Dissoziation in die Ionen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}]^+$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^-$  befähigt sein muß, die dann bei der Einw. von Sauerstoff das Triphenylmethylperoxyd,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , und mit Jod das Triphenylmethyljodid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{J}$ , ergeben. Daß diese beiden Rkk. quantitativ verlaufen, läßt sich unter der Annahme verstehen, daß zwar Sauerstoff und Jod sich zunächst nur mit dem einen (dem benzoiden) der beiden Ionen vereinigen werden, daß aber in dem Maße wie

durch diese Vereinigung das betreffende Ion aus dem Gemisch ausscheidet, das andere Ion Tautomerisation durch Übergang von der chinoiden in die benzoide Konstitution erleidet. — Die bekannte Erscheinung, daß sich *Triphenylmethyl in Äthern, Estern und Ketonen* mit gelber Farbe löst, während die sich ebenfalls quantitativ ausscheidenden additionalen Verbh.:



farblos sind, ist ganz analog durch die Anlagerung der genannten Stoffe an das benzoide Kation und darauffolgende Tautomerisation der chinoiden Reste zu verstehen. — Diese Darlegungen leiden jedoch an dem Übelstand, daß man gezwungen ist, auch in Solvenzien, wie PAe., in welchen sich die erwähnten Rkk. ebenfalls beobachten lassen, eine durch das Experiment nicht nachweisbare Dissoziation vorauszusetzen; Vf. diskutiert deshalb des weiteren die Annahme, daß Triphenylmethyl das dieser Bezeichnung entsprechende freie Radikal ist, dem man dann allerdings ebenfalls die Fähigkeit zur Tautomerisation zusprechen müßte. Es wäre sehr gut denkbar, daß zwei solche Radikale (vielleicht aus sterischen Gründen) sich nicht zum Hexaphenyläthan zusammenschließen könnten, daß der Rest  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ — aber, sobald man ihn in Lsg. bringt, sich zur chinoiden Form tautomerisiert, die sich dann — da eine sterische Hinderung jetzt nicht mehr vorhanden ist — mit einem benzoide gebliebenen Triphenylmethylrest zu dem JACOBSONSchen Chinol vereinigen müßte:

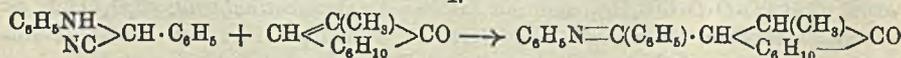


Die Hypothese, daß ein Radikal  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ — in freiem Zustande existieren kann, erscheint dem Vf. nicht gewagter als die Annahme, daß Hexaphenyläthan ein so unbeständiger KW-stoff sein soll, wie dies die ungemein große Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls zur Voraussetzung haben müßte; zweifellos ist jedoch auf jeden Fall, daß Triphenylmethyl in Lösung nicht Hexaphenyläthan ist. — Zum Schluß überträgt Vf. dann die gesammelten Erfahrungen auf die Diskussion des eingangs geschilderten Verhaltens der halogenierten Triarylcannabinolchloride gegen Silber und zeigt, daß die bei diesen Umsetzungen entstehenden Mengen Halogensilber genau mit den theoretisch zu erwartenden Quantitäten im Einklang stehen; gleichzeitig stellt er für die bei den betreffenden Umsetzungen sich bildenden Prodd. Formeln auf, die zum Teil sehr kompliziert sind u. sich der Wiedergabe u. Erläuterung durch das Referat entziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1847—88. 11/5. [Februar.] Ann. Arbor. Mich.)

STELZNER.

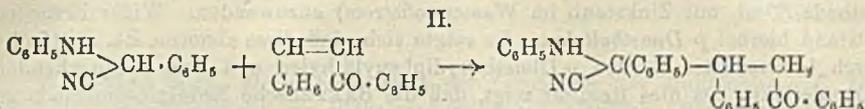
Reginald W. L. Clarke u. Arthur Lapworth, *Eine Ausdehnung der Benzoin-synthese*. Wenn bei der Erklärung der Benzoin-synthese die Ansicht richtig ist, daß zunächst gebildetes *Mandelsäurenitril* mit Benzaldehyd ein aldolartiges Prod., nämlich Benzoincyanhydrin bildet, so muß man annehmen, daß das Nitril auch zu anderen Kondensationen befähigt ist, bei denen aldolbildende Substanzen eine Rolle spielen. Eine derartige Rk. ist die Anlagerung an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone. Mandelsäurenitril oder sein Benzoylderivat erwiesen sich nun als zu unbeständig für diese Rk., wohl aber gelang dieselbe mit dem Anilinderivat *Benzylidenanilinhydrocyanid*. Mit *Carvon* bildet dasselbe *Phenylimino- $\beta$ -benzoyldihydrocarvon*. Letzteres liefert

I.



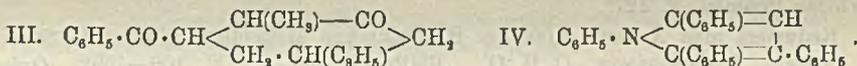
bei der Hydrolyse zwei stereoisomere  $\beta$ -Benzoyldihydrocarvone. Mit *Benzyliden-*

acetophenon entsteht  $\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -benzoyl- $\gamma$ -anilino  $\beta$ , $\gamma$ -diphenylpropan, dessen Konsti-



tution dadurch bewiesen werden konnte, daß es beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$  u. *Tetraphenylpyrrol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH} \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  liefert. In diesen beiden Fällen lieferte Benzylidenanilin allein keine analogen Produkte.

$\beta$ -Phenyliminobenzoyldihydrocarvon,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}$  (I.). Aus 22 g Benzylidenanilinhydrocyanid und 15 g Carvon in A. beim Erwärmen u. Zusatz von 12 ccm 50%ig. Kalilauge. Hellgelbe Rhomben aus A. oder  $\text{CS}_2$ . F. 98,5—100°; wl. in PAe., ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf.  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -369,0^\circ$  (0,2500 g in 25 ccm absol. A.) Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert ein Cyanhydrin, aber kein wohldefiniertes Semicarbazon oder Phenylhydrazon. Mit Hydroxylamin entsteht unter Abspaltung von Anilin das Oxim des entsprechenden Diketons. — *Cyanhydrin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}, \text{HCN}$ . Die Phenyliminoverb. wird in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge KCN u. dann tropfenweise mit Eg. versetzt. Farblose Nadeln mit Krystallchloroform aus Chlf.; zwl. in A., Ä. und  $\text{CS}_2$ , swl. in PAe. Hydrolysiert man die Phenyliminoverb. mit verd. Salzsäure, so erhält man  $\beta$ -Benzoyldihydrocarvon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (III.). Unregelmäßige Platten aus A., F. 117—118°, ll. in den meisten Lösungs-



mitteln  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -50,7^\circ$  (0,2500 in 25,1 ccm absol. A.) Bei Ggw. von etwas Natriumäthylat fällt der Wert auf  $-40,2^\circ$  durch Übergang in ein Stereoisomeres. Ein *stereoisomeres*  $\beta$ -Benzoyldihydrocarvon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , erhält man in geringer Menge aus der Mutterlauge der gewöhnlichen Form. Prismatische Nadeln aus A., F. 84—86°. Das gewöhnliche Diketon liefert folgende Derivate: *Cyanhydrin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2, \text{HCN}$ . Platten aus Bzl. + PAe., ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer PAe. Sintert bei 115°, F. 117—118°. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Krystalle aus Aceton, wl. in den meisten Lösungsmitteln. F. 89° unter Abgabe von Aceton. F. der acetonfreien Substanz 170—173°. — *Dioxim*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}(\text{NOH})_2$ . Durch Erhitzen der Phenyliminoverb. mit einer alkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 138—139°. — Bei der anfangs beschriebenen Darst. des  $\beta$ -Phenyliminobenzoyldihydrocarvons entsteht als wl. Nebenprod. eine *Verb.*  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2$ , Nadeln aus Bzl., F. 210—211°, wl. in A. und Chlf. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. KOH 1 Mol. KCN und 2 Mol. Benzylidenanilin.

$\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -benzoyl- $\gamma$ -anilino- $\beta$ , $\gamma$ -diphenylpropan,  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ON}_2$  (II.). Aus äquimolekularen Mengen Benzylidenacetophenon und Benzylidenanilinhydrocyanid in h. A. bei Zusatz von einigen Tropfen 50%ig. Kalilauge bei 35°. Nadeln aus A., F. 200° unter Zers., zwl. in A., swl. in Bzl., Chlf. u. PAe. Liefert beim Erhitzen bis zum F. *Tetraphenylpyrrol*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}$  (IV.). Krystalle aus Eg., F. 197°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 90. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 694—705. April. New-Cross. GOLDSMITHS College. Chem. Department.) POSNER.

James Colquhoun Irvine und Agnes Marion Moodie, *Die Reduktionsprodukte des o- und p-Dimethoxybenzoin*. *o*-Dimethoxybenzoin wurde mit Natriumamalgam in das entsprechende Hydrobenzoin übergeführt und dies mit Jodwasserstoff weiter reduziert in der Hoffnung, zu einem Dihydrophenanthren zu gelangen. Die

Reduktion war jedoch erfolglos, und es wurde versucht, BAEYERs Reduktionsmethode (Dest. mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom) anzuwenden. Wider Erwarten entstand hierbei *p*-Dimethyltolan. Es zeigte sich, daß diese abnorme Rk. stattfindet durch intermediäre B. von *o*-Dimethoxydiphenyläthylen und dem entsprechenden Äthanderivat. Da dies Resultat zeigt, daß die BAEYERsche Reduktionsmethode zu irrümlichen Schlußfolgerungen bei der Ableitung der Konstitution aromatischer Alkyloxyverb. führen kann, untersuchen die Vff. die genannte Rk. bei Derivaten des Anisoin's genauer. Sie zeigen, daß sowohl *Anisoin*, wie sein Methyläther bei der Dest. mit Zinkstaub im  $\text{CO}_2$ -Strom in Desoxyanisoin verwandelt wird, und daß die Reduktion nur im Wasserstoffstrom vollständig ist. Der schließlich erhaltene KW-stoff ist *Stilben*.

*o*-Dimethoxyhydrobenzoin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , entsteht aus *o*-Dimethoxybenzoin in feuchtem Ä. mit überschüssigem Natriumamalgam. Prismen aus A., F. 153—154°. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine *Diacylverb.*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_6$ . Kleine Prismen aus A. + PAe., F. 171—172°. Mit Phenylcarbamid liefert das Hydrobenzoin ein *Diphenylurethan*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2$ . Prismen, F. 186—187°. Bei der Reduktion des Hydrobenzoin's durch Dest. mit Zinkstaub im  $\text{CO}_2$ -Strom entsteht *o*-Dimethoxystilben,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Öl vom  $\text{Kp}_{20}$ . 195—197°, das bei weiterer Dest. über Zinkstaub *o*-Dimethoxydibenzyl,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , liefert. Prismen aus A., F. 83—84°. Beide Körper geben durch Dest. mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom *p*-Dimethyltolan. Blau fluorescierende Nadeln aus A., F. 136—137°. Bei der Oxydation durch Kochen mit alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. liefert Dimethoxyhydrobenzoin *Dimethoxybenzil*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Farblose Prismen, F. 127°.

Reduziert man *Anisoin* nach der BAEYERschen Methode in einem  $\text{CO}_2$ -Strom, so entsteht *Desoxyanisoin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Blättchen aus A., F. 108—109°. *Oxim*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 120—121°. Daneben entsteht bei der genannten Reduktion etwas *p*-Dimethoxystilben,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . F. 205—207°. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre werden beide entstehenden Verb. weiter reduziert zu *Stilben*.

*Anisoinmethyläther*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , wurde mit Hilfe von Silberoxyd dargestellt. Hellgelbe Prismen aus  $\text{CCl}_4$ , F. 52—53°; sll. in Ä., Aceton und Bzl. Eine kalt gesättigte Lsg. in A. scheidet bei 60° ein Öl ab, das sich bei höherer Temperatur wieder löst. *Hydroanisoinmonomethyläther*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Durch Reduktion von Anisoinmethyläther mit Natriumamalgam. Prismen aus A., F. 98—99°. Liefert bei der Reduktion nach der BAEYERschen Methode *p*-Dimethoxystilben. *Hydroanisoin* entsteht am besten aus Anisoin in Ä. mit Natriumamalgam. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in  $\text{CO}_2$  *p*-Dimethoxystilben, in Wasserstoff *Stilben*. *Desoxyanisoin* entsteht am bequemsten durch Dest. eines Gemisches von Zinkstaub und Anisoin im  $\text{CO}_2$ -Strom. *Anisil* entsteht durch zweistündiges Kochen von Anisoin mit einer alkal. Lsg. der berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$ . Hellgelbe Nadeln, F. 133°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 62. 2/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 536—44. April. St. Andrews Univ. St. Salvador u. St. Leonard College. Chem. Research-Lab.) POSNER.

Annie Homer, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin. Bildung von  $\beta,\beta$ -Dinaphthyl, Tetranaphthyl und Tetramethylethyren.  $\beta,\beta$ -Dinaphthyl*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ , wurde nach der Angabe von FRIEDEL und CRAFTS dargestellt. Außer dieser Verb. wurden hierbei drei neue Verb. isoliert, nämlich eine ölige Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , wahrscheinlich *Tetramethylnaphthalin*, ein harziger KW-stoff  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ , der *Tetramethylethyren* genannt wird, und ein gelbroter, fester Körper, *Tetranaphthyl*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$ . Tetramethylethyren ist tiefrot, seine Lsgg. fluorescieren stark und zeigen im blauen und violetten Teil des Spektrums zwei Absorptionsstreifen. (Proceedings

Chem. Soc. 23. 88. 28/3. Ausführliches Referat nach Journ. Chem. Soc. London später.) POSNER.

B. Arthur Daly, *Der Mechanismus der Oxydation von Naphthalin. I. Die Oxydation von Naphthalin zu Phthalonsäure durch alkalische Permanganatlösung.* Um zu entscheiden, ob u. welche Zwischenprodukte bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalonsäure (cf. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 369) auftreten, mißt Vf. die Geschwindigkeit der Oxydation von Naphthalin einerseits u. die der Oxydation einiger anderer Substanzen, die ihrer Konstitution nach bei dieser Rk. sich bilden könnten, andererseits. Sind diese Substanzen wirklich, wie vermutet, Zwischenprodukte bei der Oxydation des Naphthalins, so muß ihre Oxydation unter gleichen Bedingungen viel rascher verlaufen, als die des Naphthalins selbst.

Vorversuche zeigen, daß die Permanganatlg. umso rascher oxydierend wirkt, je alkalischer sie ist. Daher wird bei allen Verss. ein sehr großer Überschuß von Natriumbicarbonatlg. zugesetzt. Die Geschwindigkeit der Oxydation von Naphthalin wird gemessen, indem 5 g  $C_{10}H_8$ , 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$  und 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $NaHCO_3$  bei  $40^\circ$  geschüttelt werden, u. nach bestimmter Zeit die Rk. durch Verdünnen mit Eiswasser zum Stillstand gebracht wird. Die restliche Menge  $KMnO_4$  wird in der alkal. Lsg. durch Zusatz von KJ u. Titration des ausgeschiedenen J, die Phthalonsäure in einem anderen Teil der Lsg. durch Oxydation zu Phthalsäure in saurer Lsg. u. Titration des unverbrauchten  $KMnO_4$  bestimmt. Die Geschwindigkeit bleibt während der ganzen Rk. konstant. Analog so werden die Geschwindigkeiten der Oxydation von Homophthalsäure, von o-Carbomandelsäure, o-Carbobenzoylessigsäure,  $\beta$ -Naphthochinon,  $\alpha$ -Naphthochinon gemessen.

Die Verss. zeigen, daß Homophthalsäure und o-Carbomandelsäure viel langsamer oxydiert werden als Naphthalin und daher unmöglich Zwischenprodukte der Oxydation des Naphthalins sein können.  $\beta$ -Naphthochinon scheint, nach dem Verhältnis von gebildeter Phthalonsäure und verbrauchter  $KMnO_4$ -Menge zu schließen, nicht Phthalonsäure als Hauptprodukt der Oxydation zu geben. Dagegen werden o-Carbobenzoylessigsäure u.  $\alpha$ -Naphthochinon durch die alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. so rasch oxydiert, daß sie wohl Zwischenprodukte bei der Oxydation des Naphthalins sein können. (Journ. of Physical Chem. 11. 93—106. Febr. 1907. [Dez. 1906.] Toronto. University.) BRILL.

Maitland C. Boswell, *Der Mechanismus der Oxydation von Naphthalin II. Der Verlauf der Oxydation von  $\beta$ -Naphthochinon zu Phthalsäure.* Es soll entschieden werden, ob die Oxydation von  $\beta$ -Naphthochinon mittels Chromsäure zu Phthalsäure über Carboxylphenylglyoxylameisensäure (Aufspaltung des Rings zwischen den beiden CO-Gruppen; Schema I.) oder über o-Carboxylphenylglycinsäure, Homophthalsäure u. o-Carboxymanäelsäure (Aufspaltung des Rings zwischen der CO- und der CH-Gruppe; Schema II.) vor sich geht. Zur Entscheidung werden analog wie in DALYS Arbeit (cf. vorstehendes Ref.) die Oxydationsgeschwindigkeiten der vermuteten Zwischenprodukte mit der Oxydationsgeschwindigkeit von  $\alpha$ -Naphthochinon selbst verglichen.

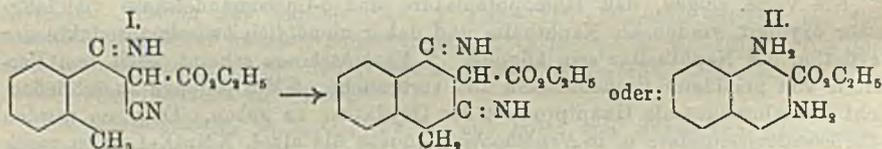
Auf die Prüfung des Schemas I. muß Vf. verzichten, da es ihm nicht gelingt, die Carboxylphenylglyoxylameisensäure darzustellen. Dagegen stellt sich Verlauf II. als unmöglich heraus, da die Oxydationsgeschwindigkeiten der betreffenden als Zwischenprodukte vermuteten SS. viel größer sind, als die von  $\alpha$ -Naphthochinon.

Daß die Oxydation aber jedenfalls über Phthalonsäure vor sich geht, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Oxydationsgeschwindigkeit von Phthalonsäure nur gering ist; in der Tat gelingt es dem Vf. nach seiner Methode (Journ. Americ

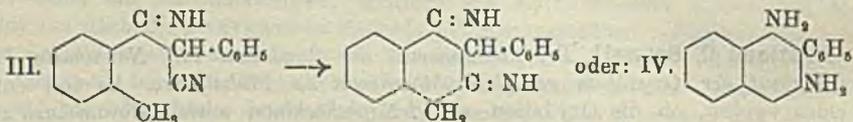
Chem. Soc. 29. 230; C. 1907. I. 1154), Phthalonsäure in den Oxydationsprodukten von  $\beta$ -Naphthochinon nachzuweisen.

Anhangsweise wird schließlich noch über ähnliche Verss. mit  $\alpha$ -Naphthochinon berichtet, wonach weder *Phthalylsäure*, noch *o-Carboxylzimtsäure* als Zwischenprodd. bei der Oxydation von  $\alpha$ -Naphthochinon betrachtet werden können. Ein Vers., in analoger Weise den Verlauf der Oxydation von *Naphthalin* durch  $\text{HNO}_3$  zu bestimmen, mißlingt, da bei dieser Oxydation entgegen den Angaben BEILSTEINS (LIEBIGS Ann. 202. 215) nur sehr wenig *Phthalsäure*, aber viele hier störende Nitrokörper entstehen. (Journ. of Physical Chem. 11. 119—31. Febr. 1907. (Dez. 1906.] Toronto. University.) BRILL.

Ernest Francis Joseph Atkinson, Harry Ingham u. Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen*. III. Teil. *Die Bildung von 1,3-Naphthylendiamin und seinen Derivaten aus o-Tolunitril*. In der vorhergehenden Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 728) ist gezeigt worden, daß Benzolderivate mit einer gesättigten Seitenkette von drei Kohlenstoffatomen, welche in  $\alpha$ -Stellung durch die Nitrilgruppe und in  $\beta$ -Stellung durch die Iminogruppe substituiert ist, bei der Behandlung mit k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Derivate des 1,3-Naphthylendiamins übergehen. Die Vf. haben diese Rk. jetzt auf solche Benzolderivate angewendet, welche eine in  $\alpha$ -Stellung durch eine Nitrilgruppe, in  $\beta$ -Stellung durch eine Iminogruppe substituierte Seitenkette von zwei Kohlenstoffatomen u. außerdem im Ring in *o*-Stellung zu dieser Seitenkette eine Methylgruppe enthalten. So wird  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -*o*-tolylpropionsäureäthylester (I.) quantitativ in 1,3-Naphthylendiamin-2-carbonsäureäthylester (II.) und  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -*o*-



tolyläthan (III.) in 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin (IV.) übergeführt. Es wird gezeigt, daß bei den Ringschließungen dieser wie der vorhergehenden Arbeit zunächst



ein Additionsprod. durch die Einw. der konz. Schwefelsäure auf die Nitrilgruppe entsteht.

Löst man 11,5 g Natrium in 140 g absol. A., mischt mit 57 g Cyanessigsäureäthylester und dann mit 59 g *o*-Tolunitril und erhitzt nach Lsg. der Na-Verb. 24 Stdn. im Rohr auf  $120^\circ$ , so entsteht  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -*o*-tolylpropionsäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  (I.). Farblose Prismen aus A. F.  $135^\circ$ ; ll. in h. A. und Bzl. Liefert bei der Verseifung *o*-Toluylsäure u. Malonsäure. Besser wird dieser Ester auf folgendem Wege dargestellt. 60 g Cyanessigestere werden in die Na-Verb. übergeführt (11,5 g Na in 140 g absol. A.) u. diese nach dem Auswaschen mit Ä. mit 77 g *o*-Toluoylchlorid in Ä. umgesetzt. Der entstehende *Cyan-o-toluyllessigester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (Platten aus verd. A., F.  $37^\circ$ ,  $\text{K}_{20}$ .  $180$ — $181^\circ$ ), wird in 10 Tlu. trocknen, geschmolzenen Ammoniumacetats gelöst und im Rohr 6 Stdn. auf  $120^\circ$  erhitzt. Setzt man 10 g  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -*o*-tolylpropionsäureester unter Eiskühlung

zu 30 g konz.  $H_2SO_4$  und gießt noch 10 Minuten auf Eis, so erhält man 1,3-Naphthylendiamin-2-carbonsäureäthylester,  $C_{13}H_{14}O_2N_2$  (II). Goldgelbe Platten aus Ä. F. 108°.

11,5 g Na in 140 g A. werden mit 59 g Benzylcyanid und 60 g o-Tolunitril auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -o-tolyläthan,  $C_{16}H_{14}N_2$  (III). Dickes Öl.  $Kp_{20}$ . 275°. Zerfällt bei der Verseifung mit Alkali in o-Toluyssäure und Phenylelessigsäure. Löst man diese Verb. in eisgekühlter, konz.  $H_2SO_4$ , so entsteht 1,3-Diamino-2-phenyl-naphthalin,  $C_{16}H_{14}N_2$  (IV). Platten aus Methylalkohol. F. 116°. — Aus 11,5 g Na in 140 g A., 57 g Cyanessigester und 52 g Benzonitril entsteht analog  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester,  $C_{15}H_{13}O_2N_2$ . Platten aus A. F. 125°. Liefert bei alkal. Verseifung Benzoesäure u. Malonsäure. Beim Lösen in konz.  $H_2SO_4$  bleibt er zunächst unverändert, geht aber bei mehrtägigem Stehen in Benzoylacetamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , über. Platten aus W. F. 114–115°. Kondensiert man in analoger Weise 58 g Benzylcyanid und 52 g Benzonitril mit 11,5 g Na in 140 g A., so entsteht 6-Amino-2,4,5-triphenylpyrimidin neben  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan. Ersteres,  $C_{22}H_{17}NH_3$ , von nebenstehender Formel, bildet weiße Nadeln aus A. vom F. 177°, letzteres,  $C_{15}H_{13}N_2$ , farblose Platten aus A. vom F. 146°. Daneben entsteht auch noch  $\alpha$ -Cyandesoxybenzoin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ . Löst man  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan in konz.  $H_2SO_4$ , so entsteht Benzoylphenylacetamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CONH_2$ . Nadeln aus A. F. 178°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 76. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 578–93. April. Manchester. Univ.) POSNER.

Robert J. Caldwell und Stephen Lewis Courtauld, *Die Hydrolyse des Amygdalins durch Säuren*. Die Vf. haben die Einw. von SS. auf Amygdalin im Vergleich zu der Wrkg. von Enzymen systematisch untersucht. Die Resultate zeigen, daß, obgleich Amygdalin von SS. schließlich in HCN, Benzaldehyd und 2 Mol. Glucose gespalten wird, die Abspaltung der Glucose in 2 Stufen verläuft. Die Hydrolyse des „Biose“-anteils im Molekül verläuft nur etwa  $\frac{1}{6}$  so weit, wie die Hydrolyse von Maltose unter den gleichen Bedingungen. Hydrolysiert man Amygdalin mit Hilfe einer n. Lsg. von HCl bei 60° vorsichtig (72 Stunden), so erhält man dasselbe Mandelnitrilglucosid, das nach E. FISCHER mit Hefeextrakt aus Amygdalin entsteht. (Proceedings Chem. Soc. 23. 71. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 666–71. April. London. Central Techn. College. Chem. Department. POSNER.

Robert J. Caldwell und Stephen Lewis Courtauld, *Mandelnitrilglucoside. Prulaurasin*. Um festzustellen, ob das durch Hydrolyse von Amygdalin erhaltene Glucosid ein direktes Prod. oder ein Prod. isomerer Umlagerung ist, haben die Vf. es der Einw. von Alkalien ausgesetzt. Sie finden, daß es dabei in das isomere Prulaurasin übergeht, das von HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 959; C. 1906. I. 367) aus Lorbeerblättern erhalten worden ist. FISCHERS Glucosid steht daher im selben Verhältnis zu Prulaurasin, wie Amygdalin zu dem Isoamygdalin von DAKIN (Journ. Chem. Soc. London 85. 1512; C. 1905. I. 182), das als Derivat des inaktiven Mandelnitrils angesehen werden muß, während sich Amygdalin und FISCHERS Glucosid vom l-Mandelnitril ableiten. Da das Drehungsvermögen des Prulaurasins in der Mitte steht zwischen dem des FISCHERSchen Glucosids und dem des Sambunigrins, das kürzlich von BOURQUELOT u. DANJOU (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 598; C. 1905. II. 1682) beschrieben worden ist, so muß letzteres als das  $\beta$ -Glucosid des d-Mandelnitrils angesehen werden.

Prulaurasin entsteht aus l-Mandelnitril- $\beta$ -glucosid in schwach ammoniakalischer wss. Lsg. oder in  $\frac{1}{1000}$ -n. Barytwasser bei 25°. Wird aus der Lsg. in Essigester

durch trockenen Ä. als langsam erstarrender Sirup gefällt. Erweicht bei 120°. F. 123—125°. Die verschiedenen Glucoside unterscheiden sich auch in ihren Acetyl-derivaten. Amygdalin und Isoamygdalin geben Heptaacetylverb., l-Mandelnitrilglucosid u. Prulaurasin Tetraacetylverb. *Heptaacetylamygdalin*,  $C_{34}H_{41}O_{18}N$ , durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Rosetten farbloser, orthorhombischer Nadeln aus A., ll. in Essigester und Chlf., wl. in k. A. Reagiert nicht mit Emulsin. F. 167°.  $[\alpha]_D^{25} = -34,8^{\circ}$  (5%ige Lsg. in Essigester). *Heptaacetylisoamygdalin*,  $C_{34}H_{41}O_{18}N$ . Rosetten orthorhombischer Nadeln, ll. in Chlf. u. Essigester, wl. in k. A. F. 148°.  $[\alpha]_D^{25} = -35,5^{\circ}$  (5%ige Lsg. in Essigester). *Tetraacetyl-l-mandelnitrilglucosid*,  $C_{22}H_{25}O_{10}N$ . Orthorhombische Nadeln aus A., zwl. in k. A. F. 136°.  $[\alpha]_D^{25} = -21,7^{\circ}$  (5%ige Lsg. in Essigester). *Tetraacetylprulaurasin*,  $C_{22}H_{25}O_{10}N$ . Orthorhombische Nadeln, sl. in k. A. F. 120—123°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 71 bis 72. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 671—76. April. London. Central Techn. College Chem. Department.)  
POSNER.

William Küster, *Über das Hämopyrrol*. Wie der Vf. (LIEBIGS Ann. 346. 7; C. 1906. I. 1680) gezeigt hat, läßt sich das Hämopyrrol in einen Teil, der aus saurer Lsg. durch Ä. aufgenommen wird, und einen anderen, nur aus alkal. Lsg. durch Ä. extrahierbaren Anteil zerlegen. Bei der Oxydation des „sauren Hämopyrrols“ wurde ein krystallinisches Imid, bei der des „basischen Hämopyrrols“ ein sirupöses Robimid erhalten. Der Vf. hat die Unters. über diese Imide fortgesetzt. — Die Reinigung des aus „saurem Hämopyrrol“ (aus Hämin) gewonnenen Robimids gelang durch Lösen in Ä. und Ausschütteln der äth. Lsg. mit konz. HCl. Es ließ sich aus der äth. Lsg. eine in Nadeln vom F. 67—68° krystallisierende Verb.  $C_7H_9O_2N$ , isolieren, in der das *Methyläthylmaleinsäureimid* vorliegen konnte. — Um diese Verb. sicher nachzuweisen, wurde Dehydrochloridhämin an Stelle von Hämin in Eg. reduziert und das mittels Wasserdampf abgeblasene Hämopyrrol in NaOH aufgefangen. Beim Ausschütteln mit Ä. wurde der größte Teil des Hämopyrrols bereits aus der alkal. Lsg., nur ein geringer Teil aus saurer Lsg. aufgenommen. Bei der Oxydation des „sauren“ Hämopyrrols wurde als Hauptprod., wie oben, das Methyläthylmaleinsäureimid erhalten. — Dasselbe Prod. entstand bei der Oxydation des „basischen“ Hämopyrrols; das durch Harze stark verunreinigte Oxydationsprod. ließ sich durch wiederholtes Ausschütteln seiner äth. Lsg. mit HCl reinigen. — Es bildet demnach das Hämopyrrol ein Gemisch von zwei Pyrrolderivaten, die beide basischen Charakter besitzen, von denen aber das „saure“ Hämopyrrol noch schwach saure Eigenschaften hat. Letzteres faßt der Vf. als  $\beta, \beta'$ -Methyläthylpyrrol auf. In dem rein basischen Bestandteil kann das  $\beta, \beta'$ -Methyläthylpyrrolin oder ein  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl- $\beta$ -äthylpyrrol oder -pyrrolidin vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2017—20. 11/5. [16/4.] Stuttgart. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochsch.) SCHMIDT.

William Küster und Karl Fuchs, *Über ein neues krystallisiertes Derivat des Hämins*. Extrahiert man das aus Hämin und k. Anilin erhaltene Dehydrochloridhämin zur Entfernung des anhaftenden Anilins mit Ä., so geht in diesen ein Teil des Farbstoffs mit weinroter Farbe über. Aus dem Ä. scheidet sich ein Gemenge von gelbroten Nadeln und rhombischen, roten, nicht näher untersuchten Tafeln aus, von denen die ersteren durch siedenden A. gel. werden. Die aus dieser Lsg. erhaltenen Krystalle schm. zwischen 205 und 210° und haben die Zus.  $C_{38}H_{36}O_3N_4$ ; sie sind unl. in NaOH und l. in k. HCl mit gelbbrauner Farbe, in h. HCl mit violetter. Der Körper ist als ein Derivat des Hämins aufzufassen und als Monoäthylester einer Anhydrohämaterinsäure zu bezeichnen (Näheres s. Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2021—23. 11/5. [16/4.] Stuttgart. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule. Tübingen. Physiol.-chem. Inst.)  
SCHMIDT.

Marmaduke Barrowcliff u. Frederick Belding Power, *Die Konstitution der Chaulmoograsäure und der Hydnocarpsäure*. (Vgl. C. 1905. II. 338. 339.) POWER und GORNALL (Journ. Chem. Soc. London 85. 838. 851; C. 1904. 348. 603) haben früher Isolierung und Eigenschaften der *Chaulmoograsäure*,  $C_{18}H_{32}O_2$ , beschrieben und gezeigt, daß dieselbe einen geschlossenen Ring und eine Äthylenbindung enthält. Bei der Oxydation mit bestimmten Mengen  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. liefert die Säure  $\alpha$ -*Dihydroxydihydrochaulmoograsäure*,  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_2$ ,  $\beta$ -*Dihydroxydihydrochaulmoograsäure*,  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_2$ , u. *Hydroxyketodihydrochaulmoograsäure*,  $C_{18}H_{32}O_4$ . Weitere Oxydation gibt einerseits eine optisch-inaktive *Tricarbonensäure*,  $C_{18}H_{32}O_6$ , die sich als *n-Pentadecan- $\alpha, \alpha', \gamma$ -tricarbonensäure*,  $CO_2H \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ , erwies und andererseits Ameisensäure und eine *Ketosäure*,  $C_{17}H_{30}O_6$ , die schon früher (l. c.) beschrieben worden ist. Für diese Ketosäure wird jetzt die Konstitution  $CO_2H \cdot [CH_2]_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$  bewiesen. Sie liefert bei der Oxydation *n-Dodecandicarbonensäure*,  $[CH_2]_{12}(CO_2H)_2$ , u. *n-Undecandicarbonensäure*,  $[CH_2]_{11} \cdot (CO_2H)_2$ . Durch Addition und Wiederabspaltung von  $HBr$  erhält man aus Chaulmoograsäure ein optisch-aktives Säuregemisch, das bei der Oxydation eine Ketosäure,  $C_{18}H_{32}O_6$ , von der Konstitution  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$  liefert. Die erhaltenen Resultate lassen sich erklären, wenn man für die Chaulmoograsäure folgende beiden tautomeren Formeln annimmt:



*1- $\alpha$ -Carboxy-n-dodecyl- $\Delta^4$ -cyclopentan.*      *1- $\alpha$ -Carboxy-n-dodecyl-1,4-bicyclopentan.*

Den *Dihydroxydihydrochaulmoograsäuren* werden die Formeln:



zuerteilt, während *Dihydrochaulmoograsäure* als ein Gemisch von  *$\alpha$ -Carboxy-n-dodecylcyclopentan* und *i- $\alpha$ -Carboxy-n-dodecyl-2-methylcyclobutan* angesehen wird.

*Hydnocarpsäure*,  $C_{16}H_{30}O_2$ , eine Homologe der Chaulmoograsäure, liefert bei der Oxydation eine Säure  $C_{16}H_{30}O_6$  (*n-Tridecan- $\alpha, \alpha', \gamma$ -tricarbonensäure*),  $CO_2H \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ , zusammen mit *n-Dicandicarbonensäure*,  $[CH_2]_{10}(CO_2H)_2$ . Ihre Konstitution entspricht demnach den tautomeren Formeln:



Experimenteller Teil. *Chaulmoograsäure*,  $C_{18}H_{32}O_2$ , Chaulmoograöl (aus Samen von *Taraktogenos Kurzii*) wird mit alkoh. KOH verseift, die erhaltenen SS. fraktioniert aus A. kristallisiert und die Chaulmoograsäure durch Destillation im Vakuum gereinigt. Farblose Blättchen aus A. F.  $68,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +62,1^\circ$  in Chlf. Löst man 100 g der S. in 5 l 1%ig. Kalilauge und versetzt bei  $16-20^\circ$  mit 5 l 2%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. (2-3 Atome O), so tritt sofortige Reduktion des  $KMnO_4$  ein. Die entstandenen SS. wurden in die Methyl ester übergeführt und diese fraktioniert. Es wurden folgende Hauptfraktionen erhalten: 1.  $Kp_{18}$ .  $200-220^\circ$ , *n-Dodecandicarbonsäuremethylester*,  $C_{18}H_{30}O_4$ . 2.  $Kp_{16}$ .  $260-275^\circ$ . Erstarrt krystallinisch. Zerfällt durch Krystallisation aus Methylalkohol in zwei Fraktionen. —  $\alpha$ -*Dihydroxydihydrochaulmoograsäuremethylester*,  $C_{17}H_{31}(OH)_2CO_2CH_3$ . Nadeln; F.  $75-76^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +12,4^\circ$  (0,3360 g in 100 ccm Chlf.). Liefert bei der Hydrolyse  $\alpha$ -*Dihydroxydihydrochaulmoograsäure*,  $C_{18}H_{34}O_4$ . Nadeln aus Essigester. F.  $105^\circ$ ; ll. in Essigester;

$[\alpha]_D = +11,6^\circ$  (0,5008 g in 100 ccm absol. A.). Na-Salz wl. in k. W. Aus den Mutterlaugen des vorstehenden Methylesters wurden erhalten:  $\beta$ -Dihydroxydihydrochaulmoograsäuremethylester. Nadeln; F. 68–69°;  $[\alpha]_D = -15,8^\circ$  (0,8420 g in 100 ccm Chlf.). —  $\beta$ -Dihydroxydihydrochaulmoograsäure,  $C_{18}H_{34}O_4$ . Krystalle aus Essigester; F. 92–93°;  $[\alpha]_D = -14,2^\circ$  (0,2936 g in 25 ccm absol. A.); zwl. in Essigester. Na-Salz wl. in k. W.

Oxydiert man 100 g Chaulmoograsäure ebenso wie vorher aber mit 8 l  $KMnO_4$ -Lsg. (4 Atome O), führt die Säuren in die Methylester über und fraktioniert im Vakuum, so erstarrt die Fraktion vom  $Kp_{15}$ . 265–275°. Sie besteht aus *Hydroxyketodihydrochaulmoograsäuremethylester*,  $C_{18}H_{34}O_4$ . Nadeln aus Methylalkohol; F. 64°. Liefert bei der Hydrolyse anscheinend eine *Lactonsäure*,  $C_{18}H_{32}O_4$ . Nadeln aus A.; F. 90°; sl. in Essigester, weniger l. in A. — *Semicarbazon des Methylesters*. Nadeln aus A.; F. 110°. Die S. liefert kein Semicarbazon und gibt auch bei der Veresterung nicht den ursprünglichen Ester zurück. Oxydiert man 100 g Chaulmoograsäure wie oben mit überschüssigem  $KMnO_4$  (11 g 3%ig. Lsg.) führt die SS. in die Methylester über und fraktioniert im Vakuum so erhält man: 1. Aus der Fraktion vom  $Kp_{15}$ . 205–215° *n-Dodecandicarbonsäuremethylester*,  $C_{18}H_{34}O_4$ . Nadeln aus Methylalkohol; F. 41°. — *n-Dodecandicarbonsäure*,  $C_{14}H_{28}O_4$ . Blättchen aus Essigester; F. 124°. 2. Aus der Fraktion vom  $Kp_{15}$ . 200–205° durch Verseifung: *n-Undecandicarbonsäure (Brassylsäure)*,  $C_{13}H_{24}O_4$ . Nadeln aus Essigester; F. 112°. Aus den niedrig siedenden Fraktionen wurden *Adipinsäure*, *Pimelinsäure*, *Suberinsäure* und höhere Glieder derselben Reihe erhalten. Die größte Fraktion vom  $Kp_{15}$ . 260 bis 270° lieferte *n-Pentadecan- $\alpha,\alpha'$ - $\gamma$ -tricarbonsäuremethylester*,  $C_{21}H_{38}O_8$ . Nadeln aus Methylalkohol; F. 38,5°;  $Kp_{15}$ . 260°. — *n-Pentadecan- $\alpha,\alpha'$ - $\gamma$ -tricarbonsäure*,  $C_{18}H_{32}O_8$ . Fettartige M.; F. 61–63°. Nadeln aus Essigester; F. 68°; sl. in A., Ä.; Chlf.; zwl. in Bzl.; unl. in W. *Äthylester*,  $C_{24}H_{44}O_8$ . Farbloses Öl;  $Kp_{15}$ . 275°. *Propylester*,  $C_{27}H_{50}O_8$ . Dickes, farbloses Öl;  $Kp_{24}$ . 302°.

Oxydiert man 50 g Chaulmoograsäure in Eg. mit einer Lsg. von 200 g  $KMnO_4$  in 1,5 l 90%ig. Essigsäure u. verfährt wie vorher, so erhält man neben den schon beschriebenen *n-Pentadecan- $\alpha,\alpha'$ - $\gamma$ -tricarbonsäureester* und *n-Dodecandicarbonsäuremethylester* aus der Fraktion vom  $Kp_{15}$ . 255–260°. —  *$\gamma$ -Keto-n-pentadecan- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäuremethylester*. Platten aus Methylalkohol; F. 66°. —  *$\gamma$ -Keto-n-pentadecan- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure*,  $C_{18}H_{32}O(CO_2H)_2$ . Nadeln aus Essigester; F. 128°. *Oxim* der Säure  $C_{17}H_{31}O_5N$ . Nadeln aus Essigester; F. 83–84°. Bei weiterer Oxydation liefert diese S. wiederum *n-Dodecandicarbonsäure*.

Löst man 100 g Chaulmoograsäureäthylester in 500 ccm PAe. und sättigt unter Eiskühlung mit HBr, so entsteht *Bromdihydrochaulmoograsäureäthylester*,  $C_{30}H_{37}O_2Br$ . Gelbes, schweres Öl. Zers. sich an feuchter Luft.  $D_{20}^{90}$ . 1,0778;  $[\alpha]_D = +3,88^\circ$  (2,8994 g in 25 ccm Chlf.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *Dihydrochaulmoograsäureäthylester*.  $Kp_{23}$ . 230°. Nadeln; F. 17°. Durch Abspaltung von HBr gelang es nicht, eine reine Substanz zu isolieren. Behandelt man jedoch das bei der Abspaltung mit alkoh. KOH resultierende Säuregemisch bei Ggw. von etwas Alkali in der Kälte mit überschüssigem  $KMnO_4$ , führt die entstehenden SS. in die Methylester über und fraktioniert, so erhält man aus der Fraktion vom  $Kp_{15}$ . 220–275° einen *Methylester*  $C_{10}H_{18}O_6$ . Platten aus Methylalkohol; F. 64–65°; und daraus durch Hydrolyse die *Ketosäure*  $C_{15}H_{22}O_6$  ( *$\gamma$ -Keto- $\beta$ -methyl-n-pentadecan- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure?*). Nadeln aus Essigester; F. 126°; swl. in Ä. *Oxim*. Krystalle aus Essigester; F. 67–68°. Liefert bei weiterer Oxydation neben niedrigen Säuren *n-Dodecandicarbonsäure*.

*Hydnocarpsäure*,  $C_{18}H_{32}O_3$ , wurde nach den früheren Angaben (l. c.) aus dem Öl von *Hydnocarpus Wightiana* erhalten. Farblose Blättchen; F. 60°;  $[\alpha]_D = +68^\circ$  in Chlf. Oxydiert man 65 g *Hydnocarpsäure* in 3 l 0,6%ig. KOH-Lsg. mit 270 g  $KMnO_4$  in

71 W., führt die entstehenden SS. in die Methylester über und fraktioniert, so erhält man: 1. Aus der Fraktion vom  $K_{p_{18}}$ . 195—210° durch Hydrolyse *n-Decandicarbonsäure*,  $C_{11}H_{22}O_4$ . Nadeln aus Essigester; F. 123°. 2. Aus den Fraktionen vom  $K_{p_{18}}$ . 240—255° *n-Tridecan- $\alpha,\alpha',\gamma$ -tricarbonsäuremethylester*,  $C_{16}H_{34}O_6$ . Nadeln aus Methylalkohol; F. 28°;  $K_{p_{15}}$ . 245°. — *n-Tridecan- $\alpha,\alpha',\gamma$ -tricarbonsäure*,  $C_{18}H_{38}O_6$ . Harte, warzige M. Feine Nadeln aus Essigester; F. 60°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 70—71. 15/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 557—78. April. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)

POSNER.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Über die Anwendung der Methode der direkten Hydrierung auf das Pyridin*. Wird Pyridin zusammen mit überschüssigem H bei 120—220° über fein verteiltes Ni geleitet, so findet eine Hydrierung nicht statt, sondern es bildet sich unter Sprengung des Ringes eine geringe Menge eines *Amylamins*, Kp. ca. 104°, F. des Phenylharnstoffs ca. 150°, in dem wahrscheinlich das *n*. Amylamin vorliegt. Das Amin bläut Lackmus, gibt die Rk. von RIMINI, bildet kein krystallinisches Carbonat, erzeugt mit feuchter  $CO_2$  keine Nebel und gibt mit Biuret keine Violettfärbung. — Erhöht man die Temperatur des Ni auf 220°, so spaltet sich das Amylamin in  $NH_3$  u. Pentan; bei 350° ist der Zerfall des Pyridins in  $NH_3$  und Pentan, bezw. niedere KW-stoffe ein sehr rascher. — Die Unmöglichkeit, durch direkte Hydrierung in Ggw. von Ni vom Pyridin zum Piperidin zu gelangen, könnte gegen die KÖRNERsche Pyridinformel sprechen. In Übereinstimmung mit der großen Beständigkeit des Pyridinkerns gegen Ni zerfällt *Piperidin* beim Überleiten über 250° h. Ni glatt in Pyridin und H. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 784—86. [15/4.\*].)

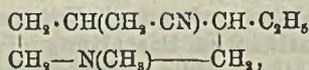
DÜSTERBEHN.

Bernardo Oddo, *Neue Methode zur Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen und über die Konstitution der gemischten Organomagnesiumverbindungen*. Vorläufige Mitteilung. (Vergl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 413; C. 1907. I. 1543.) Nach Vf. sind bisher folgende Klassen von Organomagnesiumverb. bekannt: I. Mit Oxoniumtypus: a) Monoäther nach GRIGNARD der Formel  $RMg(Al)O(C_2H_5)_2$  u. b) Diäther nach TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 773; C. 1906. I. 998),  $RMg \cdot O(C_2H_5)_2 O(C_2H_5)_2 Al$ . II. Mit Ammoniumtypus, der Klasse I. in Formel und Verhalten entsprechend: a) Monodimethylanilinverb. nach TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146, sowie BLAISE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 90; C. 1906. I. 908), b) Monochinolinverb. von FR. und L. SACHS der Formel  $RMg(Al)Ch$  u. c) Polychinolinverb. von B. ODDO der Formeln  $RMg \cdot N(C_6H_7)N(C_6H_7)Al$  und  $RMg \cdot N(C_6H_7) \cdot N(C_6H_7)N(C_6H_7)Al$ . III. Mit gemischtem Oxoniumammoniumtypus: Pyridinätherverb. von B. ODDO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 100; Gaz. chim. ital. 34. II. 420; C. 1904. II. 836; 1905. I. 541) der Formel  $RMg \cdot N(C_6H_7)N(C_6H_7)O(C_2H_5)_2 Al$ . — Die Verb. der Klassen I.—III. geben mit W. den dem Alkyl der angewandten Halogenverb. entsprechenden KW-stoff. IV. Mit Ammoniumtypus, isomer der Klasse II. a) Verb. von B. ODDO direkt erhalten u. b) durch gleichzeitige Einw. von Pyridin und Chinolin auf GRIGNARDSche Verb. gewonnene Körper, die der Formel  $RN(C_6H_7)Mg \cdot N(C_6H_7)Al$  entsprechen. Die Verb. der Klasse IV. geben mit W. die entsprechenden Alkylbasen.

Experimenteller Teil.  *$\alpha$ -Phenylchinolin*,  $C_{15}H_{11}N$ . B. a) 6 g Mg, 32 g Chinolin, 40 g  $C_6H_5Br$  und 50 ccm wasserfreies Toluol werden im Ölbade auf 140° erhitzt, dann vom Bade genommen, ein Körnchen Jod zugefügt, schließlich von neuem erhitzt und mit W. versetzt. b) Zu 18 g Magnesiumphenylbromid, in der gewöhnlichen Weise in äth. Lsg. bereitet, fügt man 12,9 g Chinolin und 7,9 g Pyridin in äth. Lsg. und erhitzt schließlich 2 Stunden am Rückflußkühler. Als

Nebenprodd. wurden durch Dest. abgetrennt nach a) *Brombenzol*, *Chinolin* und *Diphenyl*, und nach b) *Pyridin*, *Chinolin*, *Diphenyl*. Das  $\alpha$ -Phenylchinolin selbst, bereits von DOEBNER und VON MILLER aus Zimtaldehyd, Anilin und konz. HCl erhalten, bildet aus PAE. Krystalle, F. 83°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 538—45. 7/4. Pavia. Algem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Paul Rabe, *Über Abkömmlinge des Cincholoipons*. Vf. hat (vgl. RABE, DENHAM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1674; C. 1904. I. 1525; RABE, RITTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2770; RABE, LIEBIGS Ann. 350. 180; C. 1907. I. 173) gezeigt, daß sich für die *Toxine*, mit Rücksicht auf ihr Verhalten bei der Beckmannschen Spaltungsmethode, neue Konstitutionsformeln ergeben. Von den beiden Möglichkeiten, das *Cinchonin* als sekundären  $C_9H_8N \cdot CH(OH) \cdot C_9H_{14}N$  oder als tertiären Alkohol  $C_9H_8N \cdot C(OH) : C_9H_{15}N$ , aufzufassen, scheint die letztere die richtige zu sein, da die Umlagerung der Chinabasen in die *Toxine* einen ähnlichen Verlauf nehmen kann wie die Verwandlung von Narkotin in Narcein, von Hydrastin in Methylhydrastein und von Oxykodein in Ketodihydromethylmorphimethin. — In ähnlicher Weise, wie Vf. und RITTER zeigten, daß z. B. das Isonitrosomethylcinchotoxin in Cinchoninsäure und das Nitril des N-Methylmerochinens zerfällt, haben kürzlich K. BERNHART u. IBELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 648; C. 1907. I. 899) das Oxim des N-Methylcinchotoxins gespalten und dabei Cinchoninsäure und  $\gamma$ -Aminochinolin isolieren können. — Vf. hat nunmehr in Gemeinschaft mit Ernst Ackermann festgestellt, daß das Isonitrosomethylcinchotintoxin (F. 245°) beim 10stündig. Schütteln mit  $PCl_5$  in Chlf. Cinchoninsäure und das Nitril des N-Methylcincholoipons liefert. Die Isonitrosoverb. wurde aus dem *Cinchotin* in analoger Weise wie früher das Isonitrosomethylcinchotoxin bereitet. — Das Nitril des Methylcincholoipons,



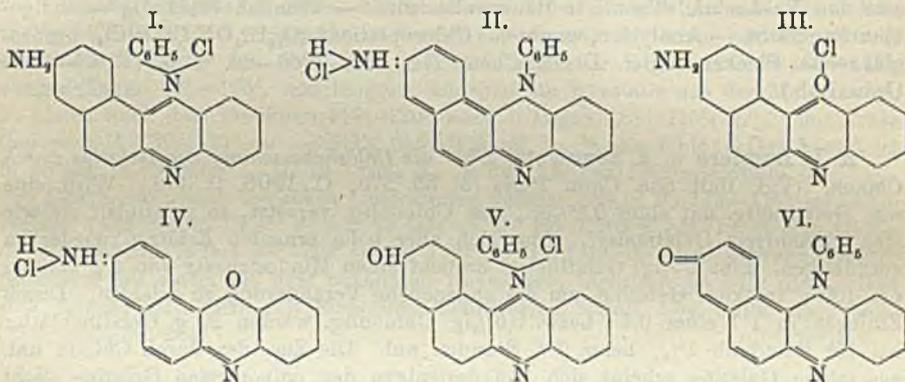
wurde aus dem mit Eiswasser zerlegten Reaktionsprod. durch NaOH in Freiheit gesetzt und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Piperidinartig riechende Fl.;  $Kp_{90-95}$ . 186—187°;  $D_4^{20}$ . 0,9366;  $n_D^{20}$ —1,4707; Mol.-Refr. 49,94; ll. in A. u. Ä.; l. in W.; mit Wasserdämpfen flüchtig; beständig gegen  $KMnO_4$ . — *Jodmethylat*  $C_{11}H_{21}N_2J$ ; prismatische Nadelchen; zers. sich bei 270°. — *Pikrat*  $C_{18}H_{22}O_7N_6$  Blättchen aus A.; F. 142°. — *Pikrolonat*  $C_{20}H_{26}O_6N_6$ , rhombische Blättchen aus A.; F. 208°. — Das andere Spaltungsprod. des Isonitrosomethylcinchotintoxins, die Cinchoninsäure, wurde über das Cu-Salz rein dargestellt; F. 253°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2013—15. 11/5. [15/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Rabe u. Ernst Ackermann, *Notiz über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cinchonin*. H. WEIDEL (LIEBIGS Ann. 173. 76; C. 74. 357) hat als Oxydationsprodd. des Cinchonins durch  $HNO_3$  Cinchoninsäure,  $\alpha$ -Carbocinchomeronsäure, Cinchomeronsäure und Nitrodioxychinolin erhalten; Vf. fanden bei der erneuten Unters. dieser Rk. eine Verb. auf, die sich vom Cinchonin,  $C_{19}H_{20}ON_2$ , durch einen Mehrgehalt von  $N_2O_5$  unterscheidet. — *Base*  $C_{19}H_{20}O_5N_4$ . B. durch ca. 48stündiges Erhitzen von cinchotinfreiem Cinchonin mit  $HNO_3$  von D. 1,3 auf 100—110°. Fast weiße, wollige Nadelchen aus A.; F. ca. 238° unter Zers.; ll. in Mineralsäuren; wl. in sd. A.; swl. in Bzl., Chlf., k. A.; unl. in Ä., Lg., W. u. Alkalien. — Die Base ist zweisäurig; sie liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Cinchoninsäure*; wird aber durch  $KMnO_4$ , im Gegensatz zu Cinchonin, nur langsam angegriffen. —  $C_{19}H_{20}O_5N_4 \cdot 2HCl$ , prismatische Nadelchen aus A.; F. ca. 238° unter

Zers. — Die Unters. soll auch auf andere Chinaalkaloide ausgedehnt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2016—17. 11/5. [15/4.] Jena. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNEK.

F. Kehrman, *Über eine neue chinoider Atomgruppierung, welche in Oniumkörpern vorkommen kann.* Der vom Isonaphthophenazonium sich ableitende Azofarbstoff I. unterscheidet sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von seinen Isomeren, bei welchen die Aminogruppe zu keinem der Azinstickstoffatome in p-Stellung steht; er nähert sich vielmehr denjenigen, für welche, wegen der p-Stellung der Aminogruppe zum Ringstickstoff, p-chinoider Formen denkbar sind. In I. stehen die dreiwertigen N-Atome in 2 und 6, und man kann sich demgemäß auch die aus Formel II. ersichtliche, bicyclo-p-chinoider Atomgruppierung vorstellen. — Beide Formeln stehen in einem ähnlichen Verhältnis zueinander, wie z. B. die für Rosindulin aufgestellten o- u. p-chinoider Symbole.



In Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern hat Vf. nun ähnliche Verhältnisse auch bei den *hydroxylierten Azonium-* und den *Azoxoniumkörpern* aufgefunden. — Der gemeinsam mit W. Gresly dargestellte Farbstoff III., bezw. IV. — in bicyclo-p-chinoider Gruppierung —, zeigt Ähnlichkeit mit Meldolablauf. — In Gemeinschaft mit C. Sabo wurde festgestellt, daß dem gelben Oxyazoniumfarbstoff V. die blaue, wahrscheinlich bicyclochinoider Base VI. entspricht, die in Ä. l. ist.

Experimenteller Teil. I. (Gemeinsam mit C. Sabo) *Chlorhydrat des 1-Amino-2,6-dioxynaphthalins* aus 6-Oxy-1,2-naphthochinon, Na-Acetat und frisch diazotiertem Anilinchlorhydrat in Essigsäure. Nach dem Reduzieren wird das Chlorhydrat aus der Lsg. in w. W. mit konz. HCl gefällt. — *6-Oxy-1,2-naphthochinon*, HO-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(:O)<sub>2</sub>, aus 1-Amino-2,6-dioxynaphthalinchlorhydrat durch Oxydation mit FeCl<sub>3</sub>. Ziegelrote Blättchen aus Aceton, die sich bei 165° zers.; l. in A., Ä., Eg. und W.; swl. in Bzl.; ist weit weniger beständig als das bekannte (CLAUSIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 522; NIETZKI, KNAPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1123) dunkelblutrote Isomere mit der Hydroxylgruppe in Stellung 7. — *Chlorid des 7-Oxyphenylisonaphthophenazoniums* (V.) aus *o*-Aminophenylaminchlorhydrat u. 6-Oxy-1,2-naphthochinon in A. Metallgrünlänzende, rotbraune Nadelchen aus W. auf Zusatz von HCl; ll. in W. mit orange gelber Farbe. Ä., mit dieser Lsg. geschüttelt, wird hellblau; nach Zugabe von Na-Acetat wird die wss. Lsg. dunkelviolett, der damit geschüttelte Ä. reinblau. Chlf. entfärbt beim Schütteln die wss. Lsg. vollständig, indem es selbst tief dunkelblau wird. — *7-Oxyphenylisonaphthophenazonium* (VI.) wird aus den gelben Salzen durch Na-Acetat freigemacht. Dunkelblau; l. in Ä.; in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit W. über Rot in Orange übergeht. — Nitrat, metallgrünlänzende, braune Krystallkörner durch Zugabe von HNO<sub>3</sub>.

zum Chlorid in Wasser; zwl. in Wasser. — Analysiert wurde das *Chloroplatinat*,  $(C_{21}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$ , glänzend gelblichrotes Krystallpulver.

II. (Gemeinsam mit Werner-Gresly.) Die Kondensation von *6-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon* mit *o-Aminophenol* geschieht durch Erwärmen von *o-Aminophenolchlorhydrat* mit dem nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2413 (C. 98. II. 1019) gewonnenen Chinon in Methylalkohol und darauffolgendes Reduzieren u. Verseifen. Das so gewonnene Zinndoppelsalz wird durch Na-Acetat zerlegt und hierauf mit  $FeCl_3$  oxydiert. Der Farbstoff, das *7-Aminoisonaphthophenazoniumchloride*, fällt aus seiner wss., schwach angesäuerten Lsg. durch NaCl in messingglänzenden Flocken, aus; die Lsg. in W. ist intensiv violettblau, im stark verd. Zustande indigoblau, entfärbt sich jedoch innerhalb einiger Stunden unter B. eines grauschwarzen Nd. Die dunkelviolette Lsg. in  $H_2SO_4$  wird durch Eiszusatz schmutzigblau, dann violettblau. Ä. nimmt aus wss. Lsg. die Base mit roter Farbe auf, namentlich nach Zusatz von Na-Acetat. Tannierte Baumwolle wird — ziemlich beständig — indigoblau angefärbt. — Analysiert wurde das Chloroplatinat,  $(C_{18}H_{11}ON_2Cl)_2PtCl_4$ , bronze-glänzende Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1960—66. 11/5. [12/4.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

A. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die Unlöslichmachung der Gelatine durch Chinon*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 379; C. 1906. II. 179.) Wird eine wss. Gelatinelsg. mit einer 0,5%<sub>ig.</sub> wss. Chinonlsg. versetzt, so gelatiniert sie wie eine chinonfreie Gelatinelsg., ohne sich aber beim erneuten Erhitzen wieder zu verflüssigen. Eine 5%<sub>ig.</sub> Gelatinelsg. braucht einen Mindestzusatz von 4 g Chinon pro 100 g trockner Gelatine, um die angegebene Veränderung zu erleiden. Durch Einlegen in 1 l einer 0,4, bzw. 0,6%<sub>ig.</sub> Chinonlsg. werden 20 g Gelatineblätter bei 15° innerhalb 1 $\frac{3}{4}$ , bzw. 1 $\frac{1}{4}$  Stunden unl. Die Zus. der durch Chinon unl. gemachten Gelatine scheint sich von derjenigen der chinonfreien Gelatine nicht wesentlich zu unterscheiden und von der verwendeten Chinonmenge unabhängig zu sein. Der Chinongehalt dieser Gelatine ist anscheinend ein sehr geringer.

Die durch Chinon unl. gemachte Gelatine ist in dünner Schicht schwach rosa, in dicker Schicht rötlich bis braunrot gefärbt. In k. W. quillt diese Gelatine auf, aber in geringerem Maße als Formolgelatine; in sd. W. ist die Chinongelatine unl. und völlig beständig. Nach dem Aufquellen in k. W. ist die Chinongelatine elastisch und ziemlich zugfest, nach dem Trocknen aber genau so brüchig, wie Formolgelatine. Die Chinongelatine wird durch SS., Ätzalkalien, Alkalicarbonate und  $NH_3$  nicht in ihre Komponenten zerlegt; durch SS. und Ätzalkalien wird sie verhältnismäßig rasch, durch Alkalicarbonate u.  $NH_3$  sehr langsam zerstört. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 428—31. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

H. H. Rusby, *Die Herkunft und Gewinnung von Campher*. Der zu den Lauraceen gehörige Campherbaum ist ursprünglich in China, Japan und auf Formosa einheimisch, er kommt aber auch unter anderen Himmelsstrichen fort, so z. B. in den Mittelmeerländern, und wird jetzt vielfach kultiviert, wie z. B. in Britisch-Indien etc. Die Gewinnung des Camphers ist außerordentlich einfach, das Holz des Baumes wird in Späne verwandelt, und aus diesen wird der Campher durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen. Die B. des Camphers im Campherbaum ist in erster Linie ein physiologischer Vorgang, die Menge des gebildeten Camphers wird höchst wahrscheinlich bestimmt durch pathologische Verhältnisse; jedenfalls ist der

Campher mehr oder weniger das Prod. eines zufälligen Vorganges. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 380—81. 30/4. [15/2.\*] New York.) HELLE.

T. Klobb u. A. Bloch, *Über das Phytosterol der Soja*. Vff. haben aus gelben, schwarzen und grünen Sojabohnen in einer Menge von 0,25 g pro kg ein Phytosterol, *Sojasterol* genannt, isoliert, welches aus sd. A. in Blättchen von der Zus.  $C_{26}H_{44}O + H_2O$ , F. 136° (MAQUENNESCHER Block), krystallisiert. Das Prod. ist ll. in Chlf.,  $CCl_4$ , Ä., swl. in k., leichter in h. A.;  $[\alpha]_D^{19} = -32^{\circ} 03'$  (1,0196 g gel. in 40 ccm Chlf.),  $= -28^{\circ} 69'$  (1,321 g gel. in 50 ccm Ä.), gibt die gleichen Farbenkk. wie das Cholesterin. — Durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Benzoylchlorid auf 130° erhält man das *Benzoat*, rechtwinklige Blättchen aus h. A., F. 141 bis 142° (MAQUENNESCHER Block), ll. in Ä. und Chlf., fast unl. in k. A., swl. in h. A.),  $[\alpha]_D^{15} = -13^{\circ} 77'$  (1,4994 g gel. in 40 ccm Chlf.). — Durch 3stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. etwas Na-Acetat auf 140—150° gewinnt man das *Acetat*,  $C_{26}H_{42}O \cdot COCH_3$ , in 2 verschiedenen Formen: hexagonale Blättchen oder sternförmig gruppierte Krystalle aus absol. A., F. gleich nach der Krystallisation 130—131°, nach 8 Tagen 125—126°, und längere, abgeplattete Krystalle aus der Mutterlauge, F. gleich nach dem Trocknen 119—120°, nach 8 Tagen 113—115°;  $[\alpha]_D^{14}$  der Fraktion vom F. 130—131°  $= -38^{\circ} 53'$  (0,6702 g gel. in 25 ccm Chlf.). Das Acetat ist in 95%ig. A. leichter l., als in absol. A., in den übrigen Lösungsmitteln ll.

Das Acetat eines tierischen Cholesterins änderte seinen F. 112—114° im Laufe einiger Tage nicht;  $[\alpha]_D^{15}$  dieses Acetats  $= 43^{\circ} 25'$  (1,262 g gel. in 60 ccm Chlf.), des Cholesterins selbst  $= -40^{\circ} 46'$  (in 1,80%ig. Chlf.-Lsg.). — Die Frage, ob das Sojasterol mit einem bis jetzt bekannten Phytosterol identisch ist oder nicht, läßt sich zurzeit noch nicht mit Sicherheit beantworten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 422—28. 20/4.) DÜSTERBEHN.

J. Vintilescu, *Über die Gegenwart von Mannit in den Jasmineen*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 529; C. 1907. I. 902.) Der in geringer Menge aus den Zweigen von *Jasminum officinale* L. isolierte krystallinische Körper erwies sich bei einer eingehenden Unters. als Mannit. Das gleiche Prod. wurde neben Syringin aus den im Mai gesammelten belaubten Zweigen von *Jasminum nudiflorum* Lindl. isoliert. Während die im Februar gesammelten Zweige dieser Jasmineen höchstens Spuren von Mannit enthalten, ist umgekehrt der Syringingehalt der Zweige im Mai ein geringerer, als im Februar. Auch *Jasminum fruticans* L. scheint im Mai Mannit zu enthalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 373—77. 16/4. Lab. von BOURQUELOT.)

DÜSTERBEHN.

R. Chodat, *Neue Untersuchungen über die oxydierenden Enzyme*. I. Über die Wirkungsweise der Tyrosinase. (Mitbearbeitet von Staub.) Sehr wirksame *Tyrosinaselsgg.* stellen Auszüge aus *Solanum tuberosum* oder besser noch aus *Russula delica* dar. Erstere erhält man, wenn mehrere Kilogramm Kartoffelschalen bei niederer Temperatur möglichst rasch zerkleinert und ausgepreßt werden. Der Saft wird mit starkem A. gefällt, der Nd. in W. gel., nochmals mit A. gefällt und im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein gelbliches oder graues Pulver, das sich in W. klar zu einer gelblichen, bei Ggw. von Toluol unverändert haltbaren Fl. löst. Mit Hilfe einer solchen, aus *Russula delica* dargestellten Tyrosinaselsg. läßt sich Tyrosin im Pepton Witte nachweisen, doch ist es fraglich, ob die starke Rk., die dieses Präparat mit der Tyrosinase liefert, lediglich auf die Ggw. von freiem Tyrosin zurückzuführen ist; denn auch Peptide, z. B. das *Glycyltyrosin*, geben die gleiche Rotfärbung, nicht aber Albumosen. Die Rk. ist geeignet, den enzymatischen Abbau von Eiweißkörpern zu verfolgen; man kann sie erhalten, schon ehe die Lsgg. Tryptophank. geben.

BACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2126; C. 1906. II. 260) hat aus jungen Kartoffelknollen eine Peroxydase extrahiert, welche, an sich inaktiv gegenüber dem Tyrosin, durch Zusatz von etwas  $H_2O_2$  aktiviert werden kann. Die Vff. finden im Gegenteil, daß die kleinsten Quantitäten  $H_2O_2$  die Wrkg. der Tyrosinase stark schädigen oder gar vernichten. Nach GONNERMANN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 82. 289; C. 1900. II. 984) soll die Tyrosinase gar kein oxydierendes Enzym sein, sondern nur dadurch wirken, daß sie Tyrosin zu einem durch Luft leicht oxydierbaren Körper verseift. Um diese Ansicht zu prüfen, haben die Vff. Tyrosinase bei Luftabschluß auf Tyrosin einwirken lassen, hierauf die eine Hälfte zum Sieden erhitzt und schließlich in beide Teile Luft eingeleitet. Die aufgekochte Probe blieb farblos, während die andere sich ebenso rasch rot färbte wie ein in üblicher Weise angestellter Vergleichsvers. Daraus ergibt sich, daß die gleichzeitige Ggw. von Sauerstoff und Enzym erforderlich ist; die Tyrosinase ist ein spezifisches oxydierendes Enzym.

Manche *Laccasen* (aus *Russula nigricans*, *Psalliota campestris*) oxydieren nicht nur mehrwertige Phenole, sondern auch das gewöhnliche Phenol (zu Hydrochinon und Chinon). — Setzt man *Leucin* zu einer Tyrosinase, so wird die Wrkg. der Tyrosinase auf das Tyrosin stark gehemmt, vielleicht, weil auch das Leucin mitoxydiert wird. Bei Temperaturen über  $61^\circ$  wird die Tyrosinase aus *Russula delica* erheblich geschädigt, bei  $66^\circ$  zerstört. Ihre Wrkg. ist bei niederen Konzentrationen den letzteren proportional, bei höheren nicht mehr, u. zwar sind die Abweichungen ähnlich, wie für die Wrkg. der Laccase aus *Lactarius vellereus* beobachtet wurde. Die Wirksamkeit der Tyrosinase wächst stark mit steigender Temperatur ( $0-50^\circ$ ). Als Bestimmungsmethode diente ein colorimetrisches Verf., indem die Intensität der auftretenden Rotfärbung verglichen wurde.

II. Über die Wirkung der Peroxydase bei Gegenwart der Katalase. (Mitbearbeitet von J. Pasmanik.) Nach Verss. von F. Neuhaus entsteht bei gleichzeitiger Einw. von Peroxydase, Katalase und  $H_2O_2$  auf Pyrogallol stets Purpurogallin, und zwar selbst dann noch in wägbaren Mengen, wenn die Katalase in großem Überschuß zugesetzt wird. Die Vff. haben nunmehr geprüft, wie stark die Wrkg. von Peroxydase und  $H_2O_2$  auf angesäuerte KJ-Lsg. durch Katalasezusätze beeinträchtigt wird. Es ergab sich, daß geringe Mengen von Katalase namentlich im Anfang der Rk. die Peroxydasewrkg. stark herabsetzen, daß aber größere Zusätze verhältnismäßig viel weniger schädlich wirken; von 0,1% Katalasezusatz an ist überhaupt kaum noch eine Steigerung des ungünstigen Einflusses zu erkennen. Dieses Ergebnis ist von biologischen Gesichtspunkte aus von Interesse; es folgt daraus, daß auch große Mengen von Katalase die Tätigkeit der Peroxydase nur zu beeinträchtigen, nicht aber aufzuheben imstande sind; es findet eine Teilung zwischen beiden Rkk. statt.

III. Eine Hypothese über die Wirkung der Enzyme. (In Gemeinschaft mit J. Pasmanik.) Frisch bereitete, 0,1%ige Lsgg. von Peroxydase, Katalase und Pepsin zeigen gegenüber den aufgekochten Lsgg. die doppelte bis 10-fache Leitfähigkeit u. leiten den elektrischen Strom auch besser als reines W. Die Enzyme besitzen also die Fähigkeit, die Ionisation des W. zu erhöhen, und man kann sich vorstellen, daß eben auf dieser Eigenschaft neben anderem die Tätigkeit der Enzyme beruht. Die Wrkg. würde dann dadurch zustande kommen, daß sich das Enzym mit den Ionen des W. vereinigt und sie auf das Substrat überträgt, wodurch dann z. B. die Spaltung eines Disaccharids in zwei Monosaccharide unter Wasseraufnahme veranlaßt würde. Sind in der gleichen Zelle zahlreiche Enzyme in Tätigkeit, so handelt es sich vielleicht nur um die Wirksamkeit eines einzigen, hochmolekularen Körpers, welcher die Fähigkeit besitzt, unter dem Einfluß des dargebotenen Substrats oder anderer Ursachen  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen, und diese noch

an verschiedenen Stellen seines Moleküls, anzulagern, wodurch die Spezifität des Enzyms hervorgerufen würde. Auch verschiedene andere Eigenschaften der Enzyme scheinen für diese Auffassung zu sprechen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 265—77. 15/3. 386—400. 15/4.)

MEISENHEIMER.

Eric Drabble u. Maximilian Nierenstein, *Über die Rolle der Phenole, der Gerbsäuren und der Oxybenzoesäuren bei der Korkbildung*. Vff. nehmen auf Grund eigener Beobachtungen und der anderer Forscher an, daß durch Einw. von HCl,  $H_3PO_4$ , Essig-, Ameisensäure und (allerdings langsamer) auch von Kohlensäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und einem Phenol, von Gerbsäure oder Oxybenzoesäure Kondensationsprodd. entstehen, die ähnliche Rkk. zeigen wie die Korksubstanzen, so z. B. die Unlöslichkeit in Kupferammoniumhydrat u. in konz.  $H_2SO_4$ , Löslichkeit in KOH. Derartige Kondensationsprodd. sind von BAEYER, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 1096), KLEEGER (LIEBIGS Ann. 263. 285), CARO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25.), MÖHLAU u. KAHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31.), NIERENSTEIN (Collegium 1905) STIASNY (Gerber 1905) u. a. beschrieben worden. Das Prod. aus Gallussäure gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub *Diphenylmethan*. Aus dem Kork selbst, wahrscheinlich einem Prod. von *Quercus Suber* L., ließ sich *Gallussäure* isolieren und ferner eine den synthetisch bereiteten Kondensationsprodd. ähnliche Substanz, die ebenfalls bei der Reduktion mit Zinkstaub *Diphenylmethan* lieferte. Wie Unterss. von *Sambucus nigra* L., *Ribes Grossularia* L., *Acer Pseudoplatanus* L., *Fuchsia*, *Ulmus campestris* L., *Cheiranthus Cheiri* L., *Ribes rubrum* L., *Ilex Aquifolium* L. und *Helianthus* ergaben, lieferten nur die korkhaltigen Pflanzen, d. h. alle der untersuchten bis auf die beiden letztgenannten, Rkk. mit KCN,  $FeCl_3$  u.  $K_2Cr_2O_7$  auf Gallus-, bzw. Gerbsäuren. Diese SS. stehen also in enger Beziehung zum Kork, und schlagen Vff. die Bezeichnung „*Phellessäure*“ für derartige Kondensationsprodd. vor. Wahrscheinlich werden in der Pflanze durch den immer vorhandenen Formaldehyd Kondensationsprodd. mit Gerb- u. Oxybenzoesäuren gebildet u. dann in den Zellwänden niedergeschlagen. (Biochemical Journ. 2. Nr. 3; Collegium 1907. 179—83. 11/5. Liverpool. Botan. u. biochem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Eug. Charabot und G. Laloue, *Über die Wanderung der Riechstoffe*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 808—10. [15/4.\*]. — C. 1907. I. 003. ROURE BERTRAND FILS.)

DÜSTERBEHN.

B. Wagner, *Über die Ursache der sauren Reaktion des Harns*. Vf. trennte im bei niederem Druck eingedampften Harn durch A.-Ä.-Mischung die organischen Bestandteile von den anorganischen. Der stark sauer reagierende organische Extrakt löste keine Harnsäure, während die amphotere bis schwach alkalische Lsg. des meist anorganischen Rückstandes dieses Vermögen in weit höherem Maße besaß, als der ursprüngliche Harn. Aus dem organischen Extrakt ließ sich reichlich *Hippursäure* in lockerer Bindung an Harnstoff als sauer reagierendes Salz isolieren. Die Hippursäure u. andere organische SS., nicht die Phosphate, die im Harn in einem der neutralen Rk. nahekommenden Verhältnis von einfach zu zweifach saurem Salz vorhanden sind, bilden nach dem Vf. die Ursache der sauren Harnreaktion. (Chem.-Ztg. 31. 485. 11/5. Bad Salzbrunn.)

LÖB.

W. Völtz, *Über die Verwertung des Amidgemisches der Melasse durch den Wiederkäufer*. Die ausführlichen Unterss. des Vfs. beweisen, daß die Amidsubstanzen der Melasse innerhalb weiter Grenzen die Rolle der Proteine im Stoffwechsel der erwachsenen Wiederkäufer (Hammel) im vollen Umfange übernehmen können. Es ist demnach höchstwahrscheinlich, daß der Organismus der Wiederkäufer die Fähig-

keit besitzt, sich aus einer sehr beschränkten Anzahl von Amidsubstanzen alle diejenigen hochmolekularen N-Verbb. aufzubauen, zu deren Aufbau er seiner Natur nach überhaupt befähigt ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 541—63. 7/5. Berlin. Zootechn. Inst. der K. landw. Hochschule.) RONA.

Richard Schmitz, *Über die Ausscheidung des Chinins im menschlichen Harn.* Die an Menschen ausgeführten Unterss. zeigen zunächst, daß per os eingeführtes Chinin (täglich 0,5—1,0 g Chinin. hydrochlor.) unverändert im Harn zur Ausscheidung gelangt. Umwandlungsprodd., insbesondere das von KERNER beschriebene Dihydroxylchinin, konnten im Harn nicht aufgefunden werden. — Ferner wurde gezeigt, daß von dem als Chlorhydrat in Pulverform per os eingeführten Chinin innerhalb 48 Stunden 26—30% ausgeschieden werden; bei fortgesetzter Darreichung schwankt die tägliche Ausscheidung im Harn zwischen 19 und 35% (im Mittel ca. 27%). Zur Best. der Chininmenge wurde das von KLEINE angegebene Verf. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 38. 458; C. 1902. I. 140) durch die Vereinigung mit dem GORDINSCHEN Titrierverf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2871; C. 99. II. 1035) verbessert. Bei subcutaner Anwendung (mit Urethan kombiniert) ist die Chininausscheidung im Harn geringer (pro Tag durchschnittlich 16%) als bei interner Anwendung. Der nicht im Harn erscheinende Anteil des Chinins wird im Organismus zerstört. Bei langdauerndem Chiningebrauch wird die Fähigkeit des menschlichen Organismus, Chinin zu zerstören, nicht gesteigert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 301—13. 7/5. Bern. Inst. f. mediz. Chemie u. Pharmakol. der Univ.) RONA.

Max Müller, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers* (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 112. 245. 339; C. 1906. II. 61. 140). Als die Hauptergebnisse der umfangreichen Arbeit müssen folgende hervorgehoben werden. Die Bedingungen, unter welchen Amide dem Futter beigegeben werden, sind von großem Einfluß auf den N-Stoffwechsel. So vermag *Asparagin* beim Fleischfresser, in Celloidin gebettet, einem Produktionsfutter beigegeben, den N-Ansatz gegenüber dem freien Asparagin fast zu verdoppeln. Die gleichen Mengen N (1 oder 2 g), in Form von Butalbumin oder Asparagin, in Celloidin gebettet, wirken, wenn die im Asparaginfutter gegenüber dem Albuminfutter fehlenden Calorien durch entsprechende Kohlehydratmengen ersetzt werden, unter den gegebenen Versuchsbedingungen fast gleich günstig auf den N-Ansatz. Eine absolute physiologische Gleichstellung des Asparagins mit Eiweiß ist nicht angängig, da bereits die Prüfung der Nachwrkgg. beachtenswerte Verschiedenheiten aufweist. (PFLÜGERS Arch. 117. 497—537. 7/5. Berlin. K. landw. Hochschule.) RONA.

C. Lehmann, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Asparagins auf den Stickstoffumsatz und -ansatz des Tierkörpers. Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.* Im Anschluß an die Arbeit von M. MÜLLER (s. vorsteh. Ref.) weist Vf. die Einwände von O. KELLNER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 116. 339; C. 1907. I. 577) als unberechtigt zurück. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 117. 538—40. 7/5.) RONA.

Wolfgang Heubner, *Über Vergiftung der Blutcapillaren.* Vf. prüfte das Verhalten des „Goldsalzes“,  $\text{AuCl}_4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ , wie auch anderer Goldpräparate (*Auro-natriumcyanid*, *kolloidales Gold*) im tierischen Organismus bei intravenöser Injektion. Die an Kaninchen, Hunden, Katzen gemachten Versuche, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen, daß die betreffenden Stoffe Capillargifte sind und in einer gewissen Konzentration die kontraktilen Elemente der Capillaren im ganzen Körper zur völligen Erschlaffung bringen. In derselben

Konzentration beeinflussen sie außerdem das nervöse Zentralorgan, während sie in etwas geringeren Dosen typische Nausca und Erbrechen bewirken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 370—402. 7/5. Straßburg. Lab. f. exp. Pharm.) RONA.

Friedrich Wohlwill, *Über die Wirkungen der Metalle der Nickelgruppe*. Vf. untersuchte, ob und wie weit die bei Anwendung der citronensauren Doppelverb. von Nickel, Kobalt und Mangan beobachteten Wrkgg. auf das Zentralnervensystem direkt von dem Metall selbst oder von der Citronensäure, oder indirekt von den Veränderungen der Zirkulation abhängig sind. Wie Vorverss. ergaben, ist das neutrale Natriumcitrat für den Frosch ein ziemlich starkes Gift (tödliche Dosis 0,02 g Citronensäure auf 50 g Frosch), dagegen erwies es sich am Säugetier sowohl bei subcutaner, als bei intravenöser Injektion als vollkommen indifferent. Die Verss. mit citronensauren Verb. der erwähnten Metalle (angewendet wurden Lsgg. mit 5,12% Nickel, 5,06% Kobalt, 7,48% Mangan u. bezw. 20,56%, 16,05%, 33,34% Citronensäure) zeigten bei Fröschen nach subcutaner Applikation (mit Dosen unterhalb der für Citronensäure wirksamen Grenzen) keine krankhaften Erregungen, hingegen oft eine Capillarhyperämie in der Magen-Darmschleimhaut. Das hauptsächlichste Vergiftungsbild ist eine rein primäre, zentrale Lähmung. Bei Kaninchen und Hunden war die Wrkg. der drei Metallsalze wie die des Eisens (in Form des weinsauren Natriumdoppelsalzes gegeben) identisch und besteht darin, daß sie stets eine Capillarhyperämie des Magendarmtrakts hervorrufen. Zu betonen ist die fast absolute Identität der Vergiftungserscheinungen mit denen durch Arsenik; nur sind die Metalle der Eisengruppe vom Magendarmkanal aus nicht resorbierbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 403—9. 7/5. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmakol.) RONA.

Oswald Loeb, *Die Jodverteilung nach Einfuhr verschiedener Jodverbindungen*. Vf. beschäftigt sich in der vorliegenden Arbeit mit der Verteilung des *Jodkaliums*, wie auch mit der anderer Jodverb. (Jodoform, Äthyljodid, Jodanilin) im tierischen Organismus (vgl. auch Biochem. Zentralblatt 3. 307; C. 1907. I. 1276). Was das Jodkalium betrifft, so zeigen die Verss. an Kaninchen wie an Hunden übereinstimmend, daß eine mehrmalige Fütterung von KJ keinen Einfluß auf die Verteilung desselben hat, ebenso ist die Art der Verabreichung ohne Belang. Die Unters. der einzelnen Organe auf den Jodgehalt (nach dem Verf. von BAUMANN-ANTEN) ergab im allgemeinen, daß Gehirn, Rückenmark, Fett und Knochen jodfrei waren; der Muskel zeigt einen geringen Gehalt, dann folgen Leber, Niere, Speicheldrüse, Lunge, Magen, dann das Blut, die Haut und die Schilddrüse. Die Verteilung des KJ auf die einzelnen Organe ist eine konstante. Bei der akuten Verteilung wurde der Gehalt der Aorta ungefähr dem der Leber, der der Milchdrüse dem der Speicheldrüse gleich gefunden. Eiter kann mehr Jod enthalten als das Blut. Was eventuelle Joddepots außer der Schilddrüse anlangt, so zeigen die Verss., daß es bei Kaninchen zu keiner wesentlichen Jodretention kommt, beim Hunde bleiben hingegen im Blute ganz geringe Mengen Jod zurück, die nicht in A. übergehen. Es läßt sich vermuten, daß hier eine Eiweißverb. vorliegt. Hinsichtlich der Verteilung des *Jodoforms*, *Jodanilins* und *Jodäthyls* ergab sich, daß das Jod in allen 3 Verb. lipotrop geworden ist. Die im Vergleich zum KJ vorhandenen Unterschiede hängen offenbar mit der Ausscheidung zusammen. Beim Jodoform ist der Gehalt der Speicheldrüse an J auffallend hoch, der des Blutes relativ gering. Bei der Verteilung des Jodäthyls ist die Lunge stark bevorzugt, beim Jodanilin zeigt dieses Organ einen relativ geringen Gehalt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 320—32. 7/5. Bern. Inst. f. med. Chemie u. Pharmakol. der Univ.) RONA.

L. Lewin, *Über das Verhalten von Mesityloxyd und Phoron im Tierkörper im Vergleiche zum Aceton*. Subcutane Einführung von 0,4 g *Mesityloxyd* an mittelgroßen Kaninchen verursacht neben vorübergehender narkotischer Wrkg. einen weichen, unangenehm und durchdringend riechenden Kot. Auch bei subcutaner Injektion von *Phoron* ist eine Darmreizung und Kotentleerung zu beobachten. Bei Fröschen wirken beide Substanzen die Reflexerregbarkeit herabsetzend. Ein Teil des *Mesityloxyds* verläßt den Körper nach seiner subcutanen Einspritzung unverändert durch die Lungen, ein anderer Teil wird auf die freie Fläche der Darmschleimhaut abgeschieden. Der widerliche, durchdringende Geruch nach Vergiftung mit *Mesityloxyd* ist auf die B. schwefelhaltiger Verb., geschwefelter Ketone, zurückzuführen. Der unangenehme Geruch des Duplodithioacetons (WILLGERODT, Ber. Dtach. Chem. Ges. 26. 2467) ist demjenigen ähnlich, den die Tiere nach Beibringung von *Mesityloxyd* in der Ausatemungsluft und in den Se- und Exkreten erkennen lassen. Die stark riechenden Harn- der Kaninchen, die nach subcutaner Einführung mit *Mesityloxyd* die Piperonal- $H_2SO_4$ -Rk. geben, wurden destilliert, das Destillat mit Ä. geschüttelt und aus dem äth. Rückstand in geringen Mengen eine gelbliche, nicht fest werdende, schwefelhaltige Substanz gewonnen. Auch mit totem Eiweiß, z. B. beim Verrühren von zerhacktem Fleisch mit 1—2 Tropfen *Mesityloxyd*, tritt nach 1—1½ Stdn. der eigentümliche Geruch des geschwefelten Ketons auf. — Diese geschwefelten Ketone scheinen auch die Ursache der reichlichen Abführwrkg. der genannten Stoffe bei subcutaner Einführung zu sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 346—56. 7/5. Berlin. Pharmakol. Lab. v. L. LEWIN.)

ROMA.

Hermann Hildebrandt, *Über das pharmakologische Verhalten von Oxybenzyltanninen*. Bei der physiologischen Unters. der Kondensationsprodd. aus Phenolen, Formaldehyd und Tannin zeigte es sich, daß alle diejenigen Prodd., deren Phenolrest ein oder mehr verdeckte Hydroxyle enthalten, wie die Derivate des Guajacols, Eugenols, Nerolins, Kotoins, Anisols, Phenetols, Pyrogalloldimethyläthers, Resorcindiäthyläthers nicht nur keine adstringierende Wrkg. entfalten, sondern im Gegenteil reizend auf den Darmkanal wirken. Der Geschmack dieser Prodd. mit der Oxyalkylgruppe macht sich durch ein unangenehmes Brennen bemerkbar. — In der Tanninreihe war ein direkter Vergleich des Guajacolderivates mit dem Kresolderivat durchführbar; letzteres war auch nicht völlig geschmacklos, doch war seine lokale Reizwrkg. bei weitem nicht so beträchtlich als bei ersterem. Immerhin war auch die adstringierende Wrkg. auf den Darmkanal keine so vollkommene wie bei dem Thymolderivate. Diesem stand hinsichtlich der Darmwrkg. auch das isomere Carvacolderivat nach, bei welchem eine Vertauschung der  $CH_3$ - u.  $C_6H_7$ -Gruppe stattgefunden hat. — Ersetzt man in der Thymoltanninverb. die einzige reaktionsfähige Stelle im Molekül des Tymols durch Brom, so geht die adstringierende Wrkg. verloren; das Freibleiben der o-Stellung zum OH ist daher für das Zustandekommen der adstringierenden Wrkg. unerlässlich. — Die adstringierende Wrkg. ist nur bei denjenigen Derivaten erhalten, die außer der OH-Gruppe keine weiteren Gruppen am Kerne tragen, oder aber an gewissen Stellen reine Alkylgruppen. Die Derivate mit  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol zeigen die adstringierende Wrkg. in abgeschwächtem Maße entsprechend dem Verhalten der analogen Derivate des Piperidins. Außerdem wird die Intensität der adstringierenden Wrkg. abgeschwächt durch den Eintritt einer Carboxylgruppe an den Benzolkern. — Verb., die ein durch Säurereste verestertes OH enthalten, wie Acetyl-, Benzoyl-, Thymyl-, Acetylen-Tannin, zeigen unveränderte adstringierende Wrkg. infolge Elimination dieser Reste durch Verseifung im alkal. Darne. Keine sichere adstringierende Wrkg. zeigt das Dibrombenzolderivat des Tannins. — Die Oxybenzyltannine sind in kohlensaures Alkali enthaltendem W. zu 1% und mehr gut l. und werden durch Mineralsäuren aus der Lsg. gefällt.

Verreibt man gleiche Mengen Thymoltanninverb. und kohlen-saures Natrium im Mörser und fügt W. zu, so erhält man eine Lsg., die bei 0,5% beständig ist, nicht fault, vielmehr deutlich fäulniswidrig ist. — In die allgemeine Zirkulation tritt von der innerlich gegebenen Thymoltanninverb. höchstens ein kleiner Anteil. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 410—15. 7/5. Halle a/S. Pharm. Inst.) RONA.

M. Cloetta, *Über die Kumulativwirkung der Digitalis*. Die Tierverss. über die Kumulativwrkg. des krystallisierten Digitoxins und Digalens (vgl. nachstehendes Referat) brachten den Vf. zu der Annahme, daß sich der Unterschied der Wrkg. beider Präparate nicht durch die Abbauprodd., die für beide die gleichen sind, erklären lassen, sondern durch die Verschiedenheit der Mol.-Gew. Das krystallisierte Digitoxin hat ein Mol.-Gew. von 488, das amorphe von 274. Die KILIANISCHE Formel für Digitoxin lautet:  $C_{28}H_{46}O_{10} + 5H_2O$ , Mol.-Gew. 542; das amorphe Digitoxin entspricht ziemlich genau dem halben Mol.-Gew. nach KILIANIS Formel. Durch Siedepunktsbest. stellte Vf. für das erstere im Mittel ein Mol.-Gew. von 552, für das amorphe Präparat 280 fest. Dem Digalen käme dann die Formel  $C_{14}H_{23}O_6$  zu. Es gelang, durch Überführung des krystallisierten in das amorphe Digitoxin das Mol.-Gew. auf die Hälfte zu vermindern. — Tierverss. stellten aber fest, daß die Größe des Mol.-Gew. für den Eintritt der Kumulation nicht maßgebend sei. Wahrscheinlich wird letztere begünstigt durch eine mit dem Vorgang der Krystallisation verbundene Konstitutionsänderung.

Vf. kommt zu dem Schlusse, daß das Digalen das Digitoxin in dem Zustande darstellt, wie es in den frischen Blättern sich findet, und daß die Kumulativwrkg. keine notwendige Eigentümlichkeit der Digitalis ist, sonst müsse das Digalen sie auch aufweisen; vielmehr ist ihr Auftreten an bestimmte Umstände und Veränderungen der Blätter gebunden.

Das „*Digitaline chloroformique*“ des französischen Code erwies sich als ein unreines Präparat mit ca. 50% Digitoxingehalt und reichlichen Saponinkörpern; dagegen stellt das „*Digitaline cristallisée française*“ eine reine Substanz vor. Sie zeigte bei gleicher Dosierung genau die gleiche Kumulativwrkg. wie das krystallisierte Digitoxin. Dies spricht gegen die in Frankreich verbreitete Meinung, als ob das SCHMIEDEBERGSche Digitoxin giftiger sei als das französische. (Münch. med. Wchschr. 53. 2281—83. 20/11. 1906. Zürich. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

H. Kiliani, *Über Digitoxin und Digalen*. CLOETTA (Münch. med. Wchschr. 51. 1466) hatte in seiner Mitteilung über Digalen (*Digitoxinum solubile*) angegeben, daß es ihm gelungen sei, aus Digitalisblättern einen weißen, amorphen Körper in sehr geringer Menge zu isolieren, der seiner chem. Zus. nach völlig identisch mit dem krystall. Digitoxin ist. Der Elementaranalyse zufolge muß diese Verb. Digitoxin sein, die sich neben anderen physikalischen Erscheinungen hauptsächlich durch ihre ungleich größere Wasserlöslichkeit gegenüber dem krystall. Digitoxin unterscheidet. Bei der Höhe des Mol.-Gew.  $C_{28}H_{46}O_{10}$  wäre es denkbar, daß es sich um eine kolloidale Modifikation handeln könnte. Werden 0,01 g krystall. u. amorph. Digitoxin unter Erwärmen in einer Mischung von 1 ccm A., 2 ccm Glycerin u. 3 ccm W. gel., so scheidet sich das krystall. Digitoxin schon nach 30 Minuten wieder aus, während die andere Lsg. klar bleibt. Bei Diffusionsverss. hat CLOETTA ferner gefunden, daß der amorphe Körper die Diffusionsfähigkeit des krystallisierten ganz bedeutend erhöht. Da nun die Reizerscheinungen des krystallisierten Digitoxins, wie auch der langsame Eintritt der Wrkg. mit der schweren Diffusionsfähigkeit zusammenhängen können, so ist bei dem amorphen Digitoxin eine bedeutende Reduktion dieser beiden Erscheinungen zu erwarten, was CLOETTA durch Verss. bestätigt fand. Als Digalen kommt demnach eine wss., mit 25% Glycerin

versetzte Lsg. des amorphen Digitoxins in den Handel. — Nach CLOETTA ist ferner die Digitaliswrkg. gleich zu setzen der Digitoxinwrkg.

Vf. wendet sich gegen diese u. im vorst. Ref. von CLOETTA angeführten Angaben. Er berichtigt zunächst den von CLOETTA angeführten elementaranalytischen Befund; er habe im Digitoxin, das bei 105° getrocknet, also wasserfrei war, 62,06% C gefunden. Nach seinen Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2454; 32. 2196; C. 98. II. 1133; 99. II. 667) lag schon für CLOETTA kein Recht mehr vor, eine Formel mit  $C_{28}$  anzunehmen. — Ferner ist es nicht zutreffend, daß die Digitaliswrkg. gleich zu setzen sei der Digitoxinwrkg. (Arch. der Pharm. 237. 458. 466; C. 99. II. 668. 669). — Der von CLOETTA *Digalen* genannte weiße amorphe Körper kann nicht mit dem krystall. Digitoxin identisch sein. Die für diese Behauptungen angeführten Gründe sind unzureichend. Nach Vf. liegt bisher auch nicht der geringste experimentelle Beweis vor, daß Digitoxin u. Digalen die gleichen Abbauprodd. liefern. Molekulargewichtsbestst. ergeben bei so hochmolekularen Subst. durchweg „höchst fragwürdige Werte“. (Arch. der Pharm. 237. 446 u. l. c.) So z. B. fand FROMM für krystallis. Digitoxin in Eg. I. 529, II. 853 (ber. f.  $C_{44}H_{54}O_{11}$  = 638), für Digitalin. verum z. B. 1123 (ber. für die aus den Spaltungsprodd. abgeleitete Formel:  $C_{35}H_{56}O_{14}$  : Mol.-Gew. 700). Die CLOETTASchen Bestst. des Mol.-Gew. sind daher wertlos; insbesondere ist auch die Anwendung des Chlf. als Lösungsmittel bedenklich, weil Chlf. nach Vfs. Beobachtungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1559) zu molekularer Anlagerung an derartige Stoffe geneigt ist. — Die Behauptung CLOETTAS, daß die Molekulargröße des Digitoxins durch dessen Überführung in den amorphen Zustand auf die Hälfte herabsinken könne, wird vom Vf. ebenfalls bestritten, ebenso diejenige, welche die Kumulativwrkg. als keine notwendige Eigentümlichkeit der Digitalis aufstellt.

CLOETTA sollte vor allem beweisen, daß sein Digalen (die feste, amorphe Subst., vor ihrer Auflsg. in Glycerinwasser) eine einheitliche, chemische Verb. ist. Vf. hält dies für ausgeschlossen. Das Digalen wird nichts anderes sein, als ein hochprozentiges Digitalein. (Münch. med. Wchschr. 54. 886—87. 30/4. Freiburg i. Br. Med. Abtlg. d. chem. Lab. der Univ.)  
PROSKAUER.

C.-J. Salomonsen u. G. Dreyer, *Über das Gesetz der hämolytischen Wirkung der Becquerel-Strahlen.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1543; C. 1904. II. 464.) Vf. zeigen, daß die eine gewisse Zeit den BECQUEREL-Strahlen ausgesetzten roten Blutkörperchen in der Weise zersetzt werden, daß in der Zeiteinheit die Zahl der hämolytierten Blutkörperchen in % konstant bleibt. Der Verlauf der Zerstörung läßt sich demnach mittels der Formel der monomolekularen Rkk. ausdrücken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 999—1001. [6/5.\*]) RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Xyländer, *Versuche mit einem neuen Desinfektionsverfahren „Autanverfahren“.* Nach den vorliegenden Verss. gelingt es, in genügend kurzer Zeit aus dem Autanmisch (Ztschr. f. angew. Ch. 19. Nr. 33; C. 1906. II. 1135) durch Übergießen mit h. W. die für einen zu desinfizierenden Raum nötige Menge Formaldehyd und Wasserdampf zu entwickeln. Um eine Gleichwertigkeit der zu desinfizierenden Räume in bezug auf die pro cbm zur Anwendung kommende Formaldehydmenge zu schaffen, ist, im Gegensatz zu den Angaben von WESENBERG, SELTER, TOMASKIN u. HELLER (vgl. hierzu C. 1906. II. 1135; Dtsch. med. Wochenschr. 33. 226; C. 1907. I. 746), vollkommene Abdichtung derselben eine unerläßliche Forderung. Eine völlige Sättigung, bezw. Übersättigung der Luft kann zwar mit der Ver-

dampfung von 2500 ccm W. pro 60 cbm Raum (= 41,66 pro cbm) erreicht werden, zur Entw. der nachstehend näher zu erörternden nötigen Formaldehydmenge sind jedoch 3000 ccm erforderlich. Unter Berücksichtigung einer genügenden Abdichtung des Raumes und der Ganzsättigung der Luft mit Wasserdampf lassen sich als Mindestmaß zur Entw. des für die Desinfektion von 1 cbm Raum erforderlichen Formaldehyds 50 g Autan festlegen. Mit der dadurch gewonnenen Formaldehydkonzentration werden innerhalb 7 Stunden an Leinwandläppchen angetrocknete Diphtheriebacillen, Staphylokokken, Typhus-, Colibacillen und Milzbrandsporen (von 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Minuten Sporenresistenz), sowie im angetrockneten Sputum und Eiter (dünne Schicht) enthaltene Tuberkelbacillen, bezw. Strepto- und Staphylokokken, sofern sie frei ausliegen, sicher getötet. Keine Abtötung erfolgt dagegen, wenn die Versuchsobjekte an schwer zugänglichen Orten, wie in Taschen von Kleidern, in mehrfachen Lagen Stoff, in geschlossenen Büchern oder hinter Polstern sich befinden. — Zur Entfernung des Formaldehydgeruches aus dem desinfizierten Raume sind pro cbm 27,3 g des jeder Autanpackung beigegebenen Ammoniakentwicklers genügend.

Der Preis des Autans pro cbm Raum stellt sich auf 17,5 Pf., bezw. 25 Pf. Das Verf. ist sehr einfach und auch da auszuführen, wo man — wie bei Kleiderschränken — Desinfektionsapparate nicht gut gebrauchen, oder wo letztere nicht vorhanden, schwer oder nicht zu beschaffen sind. Feuergefahr ist ausgeschlossen.

Unter den oben angegebenen Bedingungen leistet das Autanverf. gleiches, wie die bisherigen Verf. der Formaldehyddesinfektion. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 59—72. Berlin.)

PROSKAUER.

**Manfred Bial**, *Bemerkungen und Versuche zu der Arbeit von O. Wandel: Zur Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung*. Die Gründe, die von O. WANDEL (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 56. 161; C. 1907. I. 835) für seine Ansicht beibringt, wonach die durch die Tätigkeit der Leberzellen entgifteten, d. h. an Schwefel- u. Glucuronsäure gebundenen Kresolmengen in die Blutbahn, die Lebervenen, befördert würden, während die der Entgiftung entgangenen Mengen freien Kresols durch die Galle ausgeschieden würden, sind nicht stichhaltig und werden sowohl durch frühere (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 258; C. 1905. II. 689) wie durch neuere in dieser Richtung angestellte Verss. des Vf. widerlegt. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 56. 416—19. 7/5. Berlin. Spez. physiol. Abt. d. Physiol. Instituts.)

RONA.

**Oskar Wandel**, *Zur Pathologie der Lysol- und Kresolvergiftung. Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit Bials*. Als Erwiderung an BIAL (s. vorsteh. Ref.) bemerkt Vf., daß er den Befund an Glykuronsäure gebundenen Kresols in der Galle keineswegs leugnen, sondern das Hauptgewicht auf das Auftreten auch von freiem Kresol in der Galle in einem Fall von Vergiftung eines Hundes mit der tödlichen Dosis Lysol legen wollte. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 56. 420—21. 7/5.)

RONA.

**Erwin Brand**, *Über die praktische Bedeutung der Reduktionsfähigkeit der Milch*. RAUDNITZ führte das Zustandekommen der SCHARDINGERSchen Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) zum Teil auf ein originäres Ferment der Milch, die Reduktase, zurück; SMIDT (Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278; Arch. f. Hyg. 58. 313; C. 1906. II. 1655) zeigte, daß die Reduktion von 3 Faktoren abhängt, zu denen ein reduzierendes Ferment, die Aldehydkatalase, u. die Tätigkeit der Bakterien zu zählen sei. Gegen diese Anschauungen wandte sich SELIGMANN (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 50. 97; 52. 161; C. 1905. II. 58; 1906. I. 772). Vf. sucht nun die Auffassung des letzteren über das Zustandekommen der SCHARDINGERSchen Rk. zu widerlegen. Die Reduktion der

alkoh. formalinfreien u. der SCHARDINGERSchen formalinhaltigen Methylenblausg. sind 2 verschiedene Vorgänge. Wären beide bakteriellen Ursprungs, wie SELIGMANN behauptet, so wäre nicht der Vers. zu erklären, weshalb die Reduktion der wiederbeimpften Milch bei 70° sistiert, während sie bei der frischen Milch bei derselben Temperatur ihr Optimum hat. Das Temperaturoptimum für das Formalin-methylenblau liegt nach Vf. bei 70°, dasjenige für die Methylenblaureduktion zwischen 45—50°. Die die erstere Lsg. reduzierende Substanz einer frischen Milch wird durch Blausäure schwer geschädigt u. ebenso durch organische S. Das reduzierende Agens der gekochten u. wiederbeimpften Milch dagegen hat sein Optimum bei 55°, wird bei 60° u. darüber in seiner Wrkg. gehemmt u. ist von der Blausäure, sowie den organischen SS. in weit höherem Grade unabhängig. Es sind also 2 verschiedene Substanzen im Spiele: 1. die Bakterien, bezw. ihre Spaltungsprodd., und 2. eine Substanz, die thermolabil ist, durch Blausäure sofort vernichtet wird, vom Säuregrade stark abhängig ist und ihr Wachstumsoptimum bei 70° hat — „aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ferment, das originäre Milchferment, von SMIDT Aldehydkatalase genannt.“ Die Reduktion der frischen Milch entsteht einmal durch dieses Ferment u. dann aus der bakteriellen Reduktion. Die Reduktion der Milch bei 70° dagegen ist reine Fermentwrkg. Vf. hat bei der großen Anzahl seiner Verss. nur eine gekochte und wiederbeimpfte Milch gefunden, die bei 70°, jedoch unter Gerinnung, Reduktion von Formalinmethylenblau zeigte. Er läßt nur diejenige Rk. als positiv gelten, bei der unter vollständigster Entfärbung nicht die geringste Gerinnung auftritt.

Das katalytische Ferment wird beim Erhitzen bis zu 80° zerstört. Erst das Ausbleiben der vom Vf. angegebenen Modifikation der SCHARDINGERSchen Rk. bei 70° ist ein untrügliches Zeichen für eine stattgehabte Erhitzung; diese Rk. kann nämlich bei der von SCHARDINGER angegebenen Temperatur auch bei einer gekochten und wiederbeimpften Milch auftreten. „Das Ferment ist von seiner Konzentration abhängig“ und wird in seiner Lebens-, resp. Reduktionstätigkeit durch längeres Stehen beeinträchtigt. Je älter die Milch, desto mehr ist die Reduktion mit SCHARDINGERS Reagens bei 70° verzögert. Bei der 50°-Rk. ist dies umgekehrt. Tritt bei einer Milch die Reduktion nicht in kurzer Zeit ein (die 70°-Rk. geht sehr schnell vor sich), so ist die Milch entweder nicht frisch, oder sie ist verd., bezw. von Natur aus fermentarm. Hat man eine untrügl. frische Milch vor sich, dann kann man aus dem Vergleich mit der Reduktionszeit dieser ein untrügliches Urteil über die Qualitäten anderer gleichzeitig geprüfter Milchen schließen.

Das Ferment ist in irgendeiner Weise an den Rahm gebunden. Eine entrahmte Milch gibt die 70°-Rk., allerdings stark verzögert.

Die Prüfung der Milch hat also unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte zu geschehen: 1. Das Reagens besteht aus 5 ccm (40% ig. Lsg.) von Formaldehyd, 5 ccm konz. alkoh. Lsg. von Methylenblau (med. pur.), 190 ccm dest. W. Die Mischung ist haltbar. — 2. 10 ccm Milch werden mit 0,5 ccm des Reagens versetzt. — 3. Die Rk. ist bei 68—70° anzusetzen. — 4. Die durch das Methylenblau gefärbte Milch muß innerhalb einer Zeit von ca. 6 Minuten eine absol. rein weiße Färbung annehmen. (Bloßes Ablassen ist nicht zu berücksichtigen.) — 5. Tritt Gerinnung während der Rk. ein, so ist dieselbe nicht verwertbar. — 6. Eine zweite Probe einer Milch mit positiver Rk., kurz aufgeköcht u. nachher mit dem Reagens versetzt, darf sich nicht entfärben. (Münch. med. Wchschr. 54. 821—23. Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therapie. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

**M. Siegfeld, Der Einfluß der Verfütterung von Rübenblättern und Rübenköpfen auf die Zusammensetzung des Butterfettes.** Die Milch von 3 Herden aus der Nähe von Hameln wurde vor, während und nach der Verfütterung von Rübenblättern

und -köpfen wöchentlich im Laboratorium verbuttert und das filtrierte Butterfett untersucht. Aus den gewonnenen Daten erhellt, daß die REICHERT-MEISSLSche Zahl (RMZ.) bei Rübenblattfütterung durchgängig sehr hoch war; die Steigerung war jedoch, da schon vorher hohe Zahlen vorhanden waren, nicht so groß, wie nach anderen Beobachtungen zu erwarten war. Die RMZ. erniedrigte sich unmittelbar nach dem Aufhören der Rübenblattfütterung stark, um später wieder anzusteigen. Ganz unverhältnismäßig stärker wie die RMZ. wurde die POLENSKESche Zahl (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 20. 545; C. 1904. I. 906) erhöht; auch die nach POLENSKE höchst zulässigen Zahlen wurden ganz bedeutend überschritten. Die Erniedrigung der POLENSKESchen Zahl nach Beendigung der Rübenblattfütterung erfolgte langsamer als die der RMZ. Bezüglich der Bedeutung dieser Beobachtungen für die *Beurteilung der Butter* s. nachst. Ref. Die Jodzahlen sämtlicher Rübenbutterfette waren sehr niedrig; aus dem ungemein niedrigen Gehalt an Ölsäure erklärt sich auch die Härte der bei Rübenfütterung gewonnenen Butter. Das ebenfalls ungewöhnlich niedrige Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren (im Minimum 243,1) läßt sich, wie Vf. näher darlegt, aus dem niedrigen Ölsäuregehalt allein nicht erklären, da sich, vorausgesetzt, daß an ungesättigten SS. nur Ölsäure vorhanden ist, für die festen nichtflüchtigen SS. ein sehr niedriges mittleres Mol.-Gew. berechnet (bis zu 224,7). Die nichtflüchtigen Fettsäuren des Butterfettes können daher nicht nur aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure bestehen, sondern müssen auch erhebliche Mengen von gesättigten oder auch ungesättigten SS. niedrigeren Mol.-Gew. einschließen. In geringerem Maße gilt dies auch für Butterfette mit hohem mittleren Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren. Die Zus. der Butterfette ist daher auch in bezug auf die nichtflüchtigen Fettsäuren verwickelter, als man bisher annahm. Dem hohen Gehalt an flüchtigen SS. und dem niedrigen mittleren Mol.-Gew. der nichtflüchtigen SS. entsprechend waren auch die V.ZZ. der Rübenbutterfette außergewöhnlich hoch. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 513—24. 1/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

M. Siegfeld, *Die Polenskesche Zahl*. Auf Grund des Materials, das durch die Arbeiten von HESSE, HARRIS, RIDEAL u. HARRISON, LÜHRIG und die Unterss. des Vfa. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 155; 2. 145; C. 1905. I. 1436; 1906. I. 1763; vgl. auch vorst. Ref.) geliefert wurde, gelangt Vf. zu der Folgerung, daß die POLENSKESchen Zahlen der verschiedenen Butterarten für jede Einheit der RMZ. innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, und daß man häufig recht erhebliche Mengen Cocosfett zusetzen könnte, um die niedrigsten Werte auf die höchsten zu bringen. Von einem sicheren Nachweis geringer Mengen *Cocosfett* in Butter oder von einer auch nur annähernd quantitativen Best. eines Zusatzes auf Grund der POLENSKESchen Zahl kann daher keine Rede sein. Der Beweis für die Ggw. von Pflanzenfett wird auch bei hohen POLENSKESchen Zahlen stets durch die Phytosterinacetatprobe zu erbringen sein. Trotzdem behält die POLENSKESche Zahl, in der richtigen Weise angewandt, ihren Wert als Hilfsmittel für die *Beurteilung der Butter*. (Chem.-Ztg. 31. 511—13. 18/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

P. Buttenberg, *Der Wassergehalt der Margarine*. Von 412 im Jahre 1906 eingelieferten Margarineproben wurden 148 gewichtsanalytisch auf ihren Gehalt an W. untersucht; er lag zwischen 8,80 und 19,95%, 43 Proben enthielten über 16%, das Mittel aller Proben betrug 14,9%. Bei den übrigen 264 Proben wurde der Gehalt an W. annähernd mittels Zentrifuge ermittelt. Es ist gegen früher ein Ansteigen des Gehaltes der Margarine an W. zu bemerken, u. es empfiehlt sich deshalb, die Frage nach dem zulässigen Höchstgehalt daran gesetzlich zu regeln, etwa durch Ausdehnung der Bestat. bezüglich des Gehaltes der Butter an W. u. Fett auf Margarine.

Diesen Anforderungen nachzukommen, dürfte den meist aufs beste eingerichteten Fabriken nicht schwer fallen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 542 bis 544. 1/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) RÜHLE.

**Carlo Mensio**, *Über die Menge von Schwefligsäureanhydrid, die sich in den Weinen Norditaliens findet.* In Italien dürfen Weine gesetzlich nicht mehr als 200 mg Gesamt-, bezw. 20 mg freies  $\text{SO}_2$  im l enthalten. Vf. hat 25 verschiedene echte Weine Norditaliens auf ihren Gehalt an freiem und gebundenem  $\text{SO}_2$  untersucht, wobei die offiziellen Methoden (vergl. *Annali di Agricoltura* 1905. Nr. 236, S. 33) benutzt wurden. Nach diesen wird der Wein mit sirupöser Phosphorsäure, wobei die gesamte schweflige S., und dann ohne  $\text{H}_3\text{PO}_4$  destilliert, wobei die freie schweflige S. erhalten wird. Die Destillate werden in  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsgg. aufgefangen und mit  $\frac{1}{100}$ -n. Natriumhyposulfitlsgg. titriert. Bei den Bestst. in der angegebenen Weise (über den Wert dieser offiziellen Bestimmungsmethoden von freiem  $\text{SO}_2$ , vgl. *VETERE*, *Giorn. Farm. Chim.* 56. 145; C. 1907. I. 1640. Der Ref.) wurde gefunden, daß die schweflige S. in den Weinen zumeist in freiem Zustande u. nur zum kleinen Teile gebunden vorhanden ist. Die Gesamtmenge an  $\text{SO}_2$  schwankte zwischen 0,0026—0,0746, die freie schweflige S. zwischen 0,0016—0,0685 und die gebundene zwischen 0,0003—0,0092 g pro l. Während die Rotweine im allgemeinen 4—6 mg gesamt-schweflige S. im l enthielten, wiesen die Weißweine mehr  $\text{SO}_2$  auf, oft sogar weit über die gesetzlichen Grenzen. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 941—44. Asti. K. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

**Otto Krug**, *Einige weitere Beiträge zur Kenntnis des Natrongehaltes der Traubenweine.* Vf. hat zur Ergänzung seiner früheren Unterss. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 417; C. 1905. II. 1393) in 46 Naturweinen des Jahres 1905 den Gehalt an Mineralstoffen und Alkalien bestimmt. Der Natrongehalt dieser Weine schwankte zwischen 0,1 und 4,5 mg in 100 ccm Wein, oder in % der Mineralstoffe zwischen 0,03 und 2,45%; in 65% der Fälle betrug er unter 1% der letzteren. Die bereits aus den früheren Unterss. gezogene Folgerung, daß ein Wein, der bei n. Cl-Gehalt einen 10 mg in 100 ccm Wein übersteigenden Gehalt an Natron besitzt, als verfälscht zu beanstanden sei, erscheint somit durch diese neuen Unterss. durchaus bestätigt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 544—47. 1/5. Speyer. Unters.-Anst.) RÜHLE.

**G. Warcollier**, *Die Sucrase in den Apfelmösten und Apfelweinen.* Im Apfelmöste ist keine Sucrase (Invertase) vorhanden. Die an Saccharose reichen Möste gären ebenso rasch, wie an diesen arme. Die Inversion der Saccharose im Apfelwein wird stets von der Hefeinvertase herbeigeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 987—90. [6/5\*.] RONA.

**A. Behre**, *Die Verwendung von Bindemitteln bei der Wurstfabrikation.* Ein Zusatz von Mehl zu Dauerwurst ist als Verfälschung zu betrachten, da er unnötig ist und nur die Zersetzbarkeit der Wurstmasse erhöht; dagegen wird ein solcher im Fleischergewerbe bei der Herst. von Brüh- u. Rostbratwürsten als zur Erhöhung der Bindekraft des Fleisches unbedingt notwendig angesehen u. ist daraufhin an verschiedenen Orten bis zu 2% zugelassen.

Da nun solche Bindemittel, neben Mehl auch Eiweiß, ermöglichen sollen, der Wurst einen höheren Gehalt an W. einzuverleiben, als ohne ihre Verwendung ausführbar wäre, so hat Vf. bei Nachprüfung früherer Versuche von VON RAUMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 335; C. 1906. I. 1449) durch eigene

Verss. abweichend von diesem festgestellt, daß die Bindemittel auf die Aufnahmefähigkeit von Wurst für W. ohne besonderen Einfluß sind, diese dagegen viel mehr von der Art und dem Wassergehalt des Fleisches, der Fabrikation etc. abhängig ist.

Dagegen ist ein Zusatz von Bindemitteln zur Wiedergewinnung der Bindekraft vorteilhaft, wenn zur Herst. der Wurstmasse minderwertiges Fleisch geringer Bindekraft und Fleischabfälle verwendet worden waren. Aus diesem Grunde gelangt auch Vf., wie VON RAUMER (a. a. O.), zur Verurteilung des Zusatzes von Bindemitteln zu Wurst. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 525—33. 1/5. [Februar.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

A. Kickton, *Über die Wirkung einiger sogenannter Konservierungsmittel auf Hackfleisch.* Frisch vorbereitetes Hackfleisch wird beim Liegen durch Verfärbung schnell unansehnlich; um dies zu verhindern, werden dem Fleische Hacksalze zugesetzt. Eine konservierende Wrkg. dürfte hierdurch erst in zweiter Linie beabsichtigt sein. Seitdem auf Grund des Fleischbeschaugesetzes vom 3/6. 1900 ein Zusatz von  $\text{SO}_2$  und deren Salzen, sowie von einigen anderen Konservierungsmitteln verboten ist, werden Hacksalze benutzt, die aus wechselnden Mischungen von Natriumphosphat u. -Benzoat und von Al-Verbb. (Acetat u. Alaun) neben  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ , Natriacetat und -Sulfat bestehen. Sehr selten ist ein Gehalt an freier Benzoesäure u. Borsäure, sowie an Na-Sulfit in geringer Menge. Vf. bezweckt, durch seine Verss. die Einw. dieser nicht verbotenen Hacksalze auf Hackfleisch kennen zu lernen.

Zu dem Zwecke wurden je 100 g Hackfleisch mit verschiedenen bis zu 1% ( $\text{NaCl}$  bis 2%) ansteigenden Mengen dieser Salze, sowie mit Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, Borax,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und drei Hacksalzgemischen auch bis zu 1% versetzt und deren Wrkg. bei Zimmertemperatur in bezug auf die Verfärbung u. auf das Eintreten der Zers. beobachtet. Die Verss. wurden mit wenigen Ausnahmen nur über je drei Tage ausgedehnt, da eine längere Dauer für praktische Zwecke nicht in Frage kommt; sie ergaben, daß Benzoe- u. Salicylsäure die Verfärbung schnell herbeiführen, dagegen die Zers. aufhalten; Borsäure, Alaun,  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{NaCl}$  können die Verfärbung nicht verhindern, wirken aber konservierend.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhält und verstärkt die rote Farbe des Fleisches am ersten Tage und konserviert schwach; ähnlich verhalten sich Borax und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nur hat letzteres keine konservierende Wrkg.

Na-Benzoat, -Salicylat, -Acetat und -Phosphat, Al-Acetat und die drei Hacksalzgemische erhalten und verstärken die rote Farbe des Fleisches außen und innen und zeigen eine, zum Teil nur geringe, konservierende Wrkg. Die stärkste rötende Wrkg. übt Na-Sulfit aus, wie schon durch Verss. von RUBNER (Hygien. Rdsch. 13. 329), GÄRTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 4. 241), LANGE (Arch. f. Hyg. 40. 143), STROSCHER (Arch. f. Hyg. 40. 291) und durch bereits früher im Hygienischen Institute zu Hamburg ausgeführte Verss. (Jahresbericht 1897) bekannt geworden ist. Weitere diesbezügliche Arbeiten wurden von JANKE (Chem.-Ztg. 26. 794), POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 17. 568), sowie von BEHRE und SEGIN (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 12. 461; C. 1906. II. 1688) geliefert.

Wird im Beginne der Zers. befindlichem, bereits mißfarbig gewordenem Hackfleisch von fadem Geruche 1% Na-Sulfit zugesetzt, so verschwindet der Geruch, und das Fleisch nimmt fast wieder seine ursprüngliche rote Farbe an. Ebenso verhalten sich die üblichen Hacksalze. Es ist somit möglich, bereits mehr oder weniger verdorbenes Hackfleisch durch Zusetzen solcher Salze an Stelle frischen Fleisches oder vermengt mit solchem wieder in den Verkehr zu bringen.

Nach alledem hält Vf. jeden Zusatz eines solchen Hacksalzes für eine Ver-

fälschung des Hackfleisches, da diesem hierdurch der Anschein einer besseren Beschaffenheit gegeben oder eine schon eingetretene Verschlechterung verdeckt wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 13. 534—42. 1/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) RÜHLE.

Carl Brebeck, *Über kupferhaltige Gemüsekonserven und die Bestimmung des Kupfers*. Der Zusatz von Cu-Salzen zu Gemüsekonserven wird verschieden beurteilt; während er in einigen Staaten (Frankreich) erlaubt ist, werden ihm in anderen gewisse Grenzen gesteckt (in Italien bis 100 mg, in Österreich bis 55 mg Cu in 1 kg). In Deutschland ist die Verwendung Cu-haltiger Farben zur Herst. von Nahrungsmitteln reichsgesetzlich verboten. Gekupferte Gemüsekonserven dürften demnach nicht feilgehalten werden, doch werden z. B. in Baden 30 mg Cu in 1 kg „Konserven“ zugelassen; aus der dort hierüber erlassenen Verordnung geht aber nicht hervor, ob die Einbettungsf. als zur Konservenmasse gehörig betrachtet wird oder nicht, was von wesentlicher Bedeutung ist; es ist aber anzunehmen, daß der Cu-Gehalt auf die von der Fl. befreite Konserve zu beziehen ist.

*Zur Best. des Cu* trocknet Vf. die bereits oberflächlich abgetrockneten Konserven in einer PETRISchen Schale, deren Boden von einem quantitativen Filter genau bedeckt wird, um das Anhaften der getrockneten M. am Glase zu vermeiden. Dann wird in einem Porzellantiegel, wenn nötig, nach Zerkleinerung der M. vorsichtig verascht, mit W. und HCl aufgenommen und filtriert; noch vorhandene Kohle wird völlig verascht, die Asche mit HCl erwärmt und die filtrierte Lsg. mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die Gesamtlsg. wird eingedampft, wieder mit W. u. HCl gelöst und heiß mit  $\text{NH}_3$  im Überschusse versetzt. Die bei Ggw. von Cu blaue Lsg. wird quantitativ in eine gewogene Pt-Schale filtriert, eingeeengt, mit HCl angesäuert und durch chemisch reines Zn das Cu ausgefällt. Es scheidet sich sämtliches Cu sehr rasch, namentlich in der Wärme, als fester, hellroter Belag auf der Pt-Schale ab. Nach dem Waschen mit W. und Entfernen dieses durch A. wird bei 100 bis 105° getrocknet und gewogen. Vf. hat bei Verwendung von Cd zum Ausfällen des Cu, die CLASSEN (Quantitative Analyse, 3. Auflage, 1885) angibt, nicht so befriedigende Ergebnisse erhalten, wie bei Verwendung von Zn. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 13. 548—52. 1/5. Baden-Baden.) RÜHLE.

Rich. Kržízan, *Beitrag zur Beurteilung von Paprika*. Vf. hat durch flüchtige Extraktion fein gepulverten Paprikas mit A. von 95 Volumen-% festgestellt, daß es möglich ist, diesem den den scharfen Geschmack bedingenden Stoff zu entziehen, ohne gleichzeitig dessen Geruch und Farbe wesentlich zu verändern. Zu dem Zwecke wurde einwandfreier Paprika von sehr scharfem Geschmacke in einem mit einem Papierfilter oder mit einem durchlochtem Pt-Conus versehenen Trichter eingestampft und mit A. übergossen; sobald dieser abzutropfen begann, wurde abgesaugt und frischer A. aufgegossen. Dies wurde, je nach der verwendeten Sorte Paprika, 4—8mal wiederholt und in allen Fällen danach gestrebt, ein Endprod. zu erhalten, das lufttrocken die gleiche ziegelrote Farbe besaß wie eine aus dem Handel bezogene Probe Paprika von abnorm mildem Geschmacke, aber hinsichtlich Geruch und Farbe durchaus normaler Beschaffenheit. Trotzdem war der Verdacht, daß in diesem Falle ein extrahiertes Prod. vorgelegen habe, berechtigt, wie auch Vf. durch den Ausfall seiner Verss. bestätigen konnte.

In Anbetracht der Tatsache, daß es nicht möglich ist, auf Grund der äußerlich erkennbaren Eigenschaften eine solche Extraktion nachzuweisen, war es wünschenswert, die Menge des A.-Extraktes in solchem seiner Schärfe beraubten Paprika kennen zu lernen. Es wurden deshalb 5 Proben Paprika, wie oben angegeben, extrahiert und dann im ursprünglichen und im extrahierten Prod. der A.-Extrakt,

sowie W., Asche, Sand u. die alkoholl. Asche bestimmt. Diese Verss. zeigen, daß den hierfür gefundenen Werten eine besondere Bedeutung für die Beurteilung nicht zukommt. Was insbesondere den A.-Extrakt angeht, so findet Vf. hierfür für die reinen Proben Paprika 26,42, 31,51, 28,25, 29,52, 33,06%, u. für die flüchtig extrahierten Proben entsprechend 25,70, 24,07, 23,34, 19,19, 25,43%. Bisher werden 25% A.-Extrakt für unverfälschten Paprika als niedrigster Wert angesehen, eine Zahl, die bei zweien dieser Proben die Extraktion nicht erkennen lassen würde.

Für die Unters. von Paprika nach dieser Richtung hin müssen also neue Verff. gefunden werden. Vf. beabsichtigt, über weitere Verss. hierüber später zu berichten, u. betrachtet die vorliegende Mitteilung als eine vorläufige. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 161—65. 15/5. [8/5.] Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.)

RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Nicolardot, *Über die Zusammensetzung und Analyse des Wolframs und Hübnerits*. Vf. analysiert diese beiden Mineralien in folgender Weise. In einem Silbertiegel schm. man die 1½fache Menge des Minerals an KOH oder NaOH, läßt erkalten, bedeckt das erstarrte Alkali mit dem pulverisierten Mineral u. dieses wiederum mit einer zweiten, gleichgroßen Menge Alkali, schm. die M. — in weniger als einer Viertelminute ist die Rk. beendet —, behandelt sie mit w. W., filtriert und oxydiert das Filtrat mit Bromwasser. Hierauf neutralisiert man die Fl. mit HNO<sub>3</sub>, säuert sie mit HNO<sub>3</sub> oder Weinsäure an, bestimmt den S durch Bariumnitrat, entfernt den Ba-Überschuß durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und überzeugt sich davon, daß der BaSO<sub>4</sub>-Nd. in beiden Fällen keine SiO<sub>2</sub>, Wolframsäure, Tantalsäure oder Bleisäure enthält. Die saure Fl. dampft man alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne, um den größten Teil der SiO<sub>2</sub> zu entfernen, schm. diese, wenn sie gelb gefärbt ist, mit KHSO<sub>4</sub> und gibt die saure Lsg. zur ursprünglichen Fl., die geglühte, völlig weiße SiO<sub>2</sub> durch HF auf einen ev. Gehalt an Blei- und Titansäure prüfend.

Die saure Fl. behandelt man mit H<sub>2</sub>S, wodurch As, Mo, (ev. Sn), Pb und Ta, sehr selten Cu und Bi gefällt werden; die Trennung u. Best. dieser Elemente erfolgt auf übliche Weise. Das Filtrat dieses H<sub>2</sub>S-Nd. macht man mit NH<sub>3</sub> alkal. u. behandelt es von neuem mit H<sub>2</sub>S, wodurch W vollständig als Sulfowolframat gefällt wird, während die dunkelgrün gefärbte Fl. ein l. Eisensulfid enthält. Man zers. das Sulfowolframat vorsichtig durch HCl, filtriert das braune Wolframsulfid ab, wäscht es mit verd. HNO<sub>3</sub>, trocknet und glüht, bis die M. gelb geworden ist, u. prüft sie schließlich auf die Ggw. von SiO<sub>2</sub>. Das Filtrat des Sulfowolframatnd. enthält etwas Fe und den P; man trennt und bestimmt beide Elemente nach dem Verjagen des H<sub>2</sub>S auf übliche Weise.

Der in NaOH unl. Anteil des Minerals enthält das Fe, Sn, Mn und die Gangart. Dieser Rückstand wird durch HCl leicht angegriffen; die Trennung und Bestimmung der einzelnen Bestandteile macht keine Schwierigkeiten.

Die leichte Aufschließbarkeit der beiden Minerale durch NaOH bestätigt die Konstitution derselben als Verbb. der Wolframsäure mit Eisenoxydul. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 859—61. [22/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

Federico Millosevich, *Die vulkanischen Felsen des Territoriums von Sassari und von Porto Torres (Sardinien)*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach ihrem mineralogischen Verhalten und der chemischen Zus. sind die vulkanischen Felsen des Territoriums von Sassari und von Porto Torres als *trachytisch-andesitisch* zu bezeichnen, da sie in ihren Eigenschaften ein Mittelglied zwischen den Trachyten

u. den Andesiten bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 552—54. 7/4. Sassari. Mineralog.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. Marcusson, *Die optische Aktivität des Erdöles*. (Vergl. RAKUSIN, Chem.-Ztg. 30. 1041; C. 1906. II. 1651.) Die LIEBERMANNsche Rk. auf Cholesterinkörper tritt bei Erdölen nicht mit genügender Schärfe ein, ließ sich aber am Ichthyolrohöl gut beobachten. Analog den ENGLERSchen Unterss. an den hochsiedenden Mineralölen (Chem.-Ztg. 30. 711; C. 1906. II. 1017) unterwirft Vf. sein aus Oleinen künstlich erhaltenes Mineralöl der fraktionierten Dest. im Vakuum unter Benutzung des App. von UBBELOHDE (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 757; Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 24. 67; C. 1906. II. 193). In Übereinstimmung mit ENGLER wurden mit steigendem F. zunehmende Drehungswerte erhalten; ähnlich verhalten sich die unverseifbaren Bestandteile eines Wollfettöls. Von den einzelnen Fraktionen wurde die Jodzahl bestimmt, und zwar sowohl nach WIJS, wie auch nach HÜBL-WALLER. Die nach den beiden Verff. erhaltenen Werte zeigen eine mit dem Drehungsvermögen zunehmende erhebliche Differenz. Da nun die Fette nahezu übereinstimmende Jodzahlen ergeben, waren als Ursache dieser Differenzen wieder Cholesterinderivate zu vermuten, was durch Unters. von Cholesterin bestätigt wurde. Letzteres gab nach WIJS 109,4, nach WALLER 29,4, wobei verschiedene Umsetzungsprodd. erhalten wurden. Mineralöle zeigen ebenfalls wesentliche Unterschiede in den beiden Jodzahlen. — Wie bei den natürlichen Mineralölen bewirkt die Behandlung mit konz.  $H_2SO_4$  auch bei den künstlichen Ölen eine Abnahme des Drehungsvermögens, ohne daß dasselbe völlig verschwindet.

Gegen die vom Vf. vertretene Anschauung, daß Cholesterinderivate Ursache der optischen Aktivität seien, sind Einwände erhoben worden, die Vf. zu widerlegen sucht. NEUBERG (Biochem. Ztschr. 1. 368; C. 1906. II. 1132) weist darauf hin, daß der Cholesteringehalt der Fette zu gering sei, um die zuweilen recht hohe Aktivität des Erdöles zu bedingen. Demgegenüber ist zu beachten, daß die Fette der Seetiere, welche hier besonders in Betracht kommen, sehr reich an Cholesterin sind; es kommt aber nicht nur das Fett, sondern der gesamte Organismus in Frage, so daß vielmehr Cholesterin in Rechnung zu setzen ist, als bisher angenommen wurde. Eine Anreicherung der sehr beständigen Cholesterinderivate dürfte dann noch bei der Zers. der Fette und Eiweißstoffe durch Auslaugeprozesse und B. gasförmiger Prodd. erfolgt sein. Schließlich geht Cholesterin unter Abspaltung von W. in weit stärker aktive Cholesterilene über. ENGLERS Annahme, daß das Schmieröl durch Kondensation u. Polymerisation des sogenannten Protopetroleums entstanden sei, würde zur Erklärung der höheren Aktivität der schwereren Anteile die Neubildung optisch-aktiver Stoffe bei diesen Rkk. verlangen, was wenig wahrscheinlich ist; andere Gründe gegen ENGLER sind von WALDEN (Chem.-Ztg. 30. 1167; C. 1907. I. 582) geltend gemacht worden. — Das Drehungsvermögen der Naphthensäuren war von RAKUSIN neben dem des Cholesterins zur Erklärung der Aktivität des Schmieröles in Betracht gezogen. Diese sind aber nur in geringer Menge im Schmieröl enthalten, auch sind völlig säurefreie Destillate stark aktiv; die starke Aktivität der isolierten Naphthensäuren aber ist auf einen Cholesteringehalt zurückzuführen, welches durch  $H_2SO_4$  angegriffen wird und daher in die Naphthensäuren übergehen kann; diese zeigen die LIEBERMANNsche Rk. und wie die Schmieröle selbst die Differenz in den beiden Jodzahlen, wenn sie aus Schmierölraffinationslaugen isoliert waren. NEUBERGS Hypothese über die B. aktiver Teile des Erdöles aus Eiweißzersetzungsprodd. dürfte ebenfalls bei der stärkeren Aktivität gerade der hochsiedenden Anteile auf Schwierigkeiten stoßen. — Auch die Einwendungen WALDENs können nicht als stichhaltig anerkannt werden. Seine Annahme der Erdölbildung aus Pflanzen ist bereits durch die Unterss. von RAKUSIN

(Die Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte, Braunschweig 1906, S. 193) und HOLDE (Untersuchung der Mineralöle, 1897, S. 34) widerlegt. Dazu kommt noch, daß im Laboratorium aus Pflanzen erdölartige Prodd. nicht ohne starke Abscheidung von Kohle erhalten werden können, Erdöl aber nie in Berührung mit Kohlenlagern gefunden wird. Die Ausstellungen bezüglich des Vorzeichens u. der Größe der Drehung lassen sich damit zurückweisen, daß im künstlichen Mineralöl Cholesterin selbst nicht anwesend sein kann, da es beim Auskochen mit Essigsäureanhydrid verändert wird. Die rechtsdrehenden Cholesterinderivate geben aber auch die LIEBERMANNsche Rk., so daß hier ein Widerspruch nicht besteht. Die Unterschiede in den Konstanten des natürlichen und künstlichen Schmieröles sind durch die Verss. ENGLERS erklärt. — Natürliche Bitumina geben aktive Destillate, welche die LIEBERMANNsche Rk. zeigen. (Chem.-Ztg. 31. 419—22. 24/4. Groß-Lichterfelde W. K. Mat. Prüf.-Amt.)  
FRANZ.

A. S. Eve, *Die Ionisation der Atmosphäre über den Ozeanen.* (Physikal. Ztschr. 8. 286—92. 1/5. [13/3. — C. 1907. I. 754.)  
SACKUR.

## Analytische Chemie.

Albert Dettloff, *Kaliapparat.* Der App. (vgl. Fig. 3) entspricht im wesentlichen dem GEISSLERSchen App., nur mit dem Unterschiede, daß 2 der Absorptionsgefäße in dem dritten untergebracht sind, wodurch der App. handlicher, stand sicherer und leistungsfähiger wird. Das Gas tritt bei *a* ein, geht durch das große Absorptionsgefäß, mit etwa 3mal soviel KOH, als eine Kugel des GEISSLERSchen App. enthält, dann weiter. Zur Füllung saugt man bei *b* etwa 25 ccm KOH durch *a* ein u. verteilt diese so, daß das äußere Gefäß bis zur Hälfte, die beiden inneren etwa  $\frac{1}{8}$  gefüllt sind. Der gefüllte App. wiegt nur etwa 60 g. (Pharm. Zentralhalle 48. 408. 16/5. Berlin.)  
BLOCH.

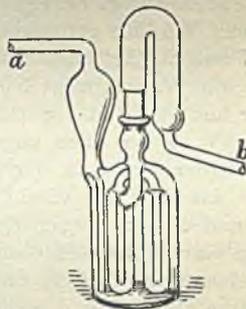


Fig. 3.

G. H. Coops, *Die Bestimmung von Humussäuren im Boden.* Vf. erhebt Bedenken gegen die Methode TACKE zur Best. des Säuregehalts des Bodens u. empfiehlt, in Anlehnung an ein von VAN SCHERMBEEK angegebenes Verf., den Boden mit kochendem A. zu extrahieren und den Extrakt mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH zu titrieren. Jeder verbrauchte ccm Lauge bedeutet, daß dem Boden zur Neutralisation 5 mg  $\text{CaCO}_3$  zugeführt werden müssen. (Chemisch Weekblad 4. 315—22. 18/5. [April.] Wageningen. Lab. der Reichslandbauschule.)  
LEIMBACH.

Julia Langness, *Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen mittels einer rotierenden Anode.* Die Verfasserin verwendet als Anode eine rotierende Schale aus Pt, die dieselbe Form besitzt wie die Kathodenschale. Sie enthält eine Reihe von Schlitzten, die wie Meridiane verlaufen und die freie Zirkulation der Fl. ermöglichen. Mit Hilfe dieses Kunstgriffes gelingt die vollständige Ausfällung eines Metalles stets in der erstaunlich kurzen Zeit von wenigen Minuten. Die Verss. wurden mit *Cu*, *Ag*, *Au*, *Pt*, *Pd*, *Rh* ausgeführt. Ebenso rasch gelingen die Trennungen dieser Metalle voneinander u. von unedleren Metallen. (Journ. Americ.

Chem. Soc. 29. 459—72. April. JOHN HARRISONS Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Luther F. Witmer, *Die elektrolytische Bestimmung von Zinn mit der rotierenden Anode*. Die elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Ammoniumsulfidlagg. gelingt rasch und bequem unter Anwendung der rotierenden Anode (vergl. vorst. Ref.). Temperaturerhöhung beschleunigt die Ansäuerung; der Gehalt der Lsg. an Polysulfiden soll so klein wie möglich sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 473 bis 477. April. JOHN HARRISONS Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

Maurice François, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Ammoniaks im Monomethylamin und den stark flüchtigen, aliphatischen Aminen*. (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 563; C. 1907. I. 1511.) Methode zum Nachweis: Eine  $\text{HgJ}_2$ -KJ-Lsg., welche ziemlich arm an Alkalilauge und ziemlich reich an KJ ist, fällt in der Kälte weder Methylamin, noch  $\text{NH}_3$ , in der Hitze jedoch  $\text{NH}_3$  ohne Methylamin. Ein solches Reagens enthält im Liter genau 22,7 g  $\text{HgJ}_2$ , 33 g KJ und 35 g NaOH. Man löst 0,1 g des fraglichen Methylaminchlorhydrats in 15 ccm W., setzt 5 ccm Reagens hinzu u. erhitzt langsam bis zum Auftreten kleiner Gasblasen. Bei Ggw. von 1‰  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bleibt die Fl. in der Hitze noch klar, bei Ggw. von 2‰  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht in der Hitze, bei Ggw. von größeren Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bereits in der Kälte ein braunroter Nd.

Bestimmungsverfahren: Etwa 0,5 g (nicht mehr) des fraglichen, zuvor 5 Stunden bei 110° getrockneten Chlorhydrats bringt man in einen 250 ccm-Kolben, setzt 7 ccm 30‰ig. Natronlauge und 10 ccm 20‰ig. Sodalsg. hinzu, füllt bis zur Marke mit W. auf, trägt 5 g gelbes  $\text{HgO}$  ein, umhüllt den Kolben mit schwarzem Papier und schüttelt 1 Stunde lang. Nachdem man in einer kleinen Probe der klaren Fl. in der oben angegebenen Weise die Abwesenheit von  $\text{NH}_3$  festgestellt hat, bestimmt man in der Fl. das Methylamin nach dem SCHLOESINGSchen Verf., filtriert das  $\text{HgO}$  ab, wäscht es mit W., welches pro Liter 20 ccm 30‰ig. Natronlauge und 40 ccm 20‰ig. Sodalsg. enthält, aus, bringt Filter samt Inhalt in den Kolben eines SCHLOESINGSchen App., gibt W. und 50 g KJ hinzu und bestimmt das freiwerdende  $\text{NH}_3$  in üblicher Weise.

Diese Unters.- und Bestimmungsmethode läßt sich mit gleicher Schärfe auch beim Di- und Trimethylamin und beim Mono-, Di- und Triäthylamin verwenden, mit der einzigen Abänderung, daß man zur Erzielung der gleichen Empfindlichkeit bei der Prüfung des Di- und Trimethylamins 5 ccm W. durch 5 ccm n. Natronlauge ersetzen muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 857—59. [22/4\*].)

DÜSTERBEHN.

Robert Robertson und Sidney Scrivener Napper, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoffperoxyd*. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß sich das charakteristische Absorptionsspektrum des Stickstoffperoxyds ändert, wenn seine Konzentration in verd. Mischungen zunimmt. Es wurde gefunden, daß einige der wichtigsten Liniengruppen bei einer Konzentration von 0,05‰ sichtbar werden, und daß bei Zunahme der Konzentration die Linien an Intensität und Anzahl zunehmen, bis in Mischungen von der Konzentration von gegen 1,0‰ das violette Ende des Spektrums vollständig absorbiert wird. Diese Unterschiede sind so deutlich, daß sie durch Vergleich mit bekannten Mischungen die quantitative Best. der Konzentration ermöglichen. Der Vergleich wurde mit Hilfe der Photographie ausgeführt und zu diesem Zweck eine Reihe von Vergleichsphotographien für die Konzentrationen von 0,05—1‰ hergestellt (s. die Tafel im Original). Die Methode ergab bei der Best. kleiner Mengen Stickstoffperoxyd in Luft gute Resultate und wurde verwertet für die Unters. der Gase, die sich bei der langsamen Zers. der

Schießbaumwolle entwickeln (vgl. folgendes Ref.). Wegen des App. muß auf die Zeichnungen im Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 91. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 761—64. April. Waltham Abbey. Royal Gunpowder Factory.)  
POSNER.

Robert Robertson und Sidney Scrivener Napper, *Die Entwicklung von Stickstoffperoxyd bei der Zersetzung der Schießbaumwolle*. Frühere Autoren haben über Experimente berichtet, bei denen Schießbaumwolle bei etwa 130° im Vakuum oder im CO<sub>2</sub>-Strom langsam zers. wurde, und haben entweder nur kleine Mengen von Stickstoffperoxyd gefunden oder dasselbe gar nicht erwähnt. Mit Hilfe der im vorstehenden Ref. beschriebenen Methode wurden die Zersetzungsgase aus Schießbaumwolle jetzt genau untersucht, und zwar beim Erhitzen im Vakuum, im CO<sub>2</sub>-Strom, in einer unveränderten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, in Stickstoffdioxyd und in Luft. In allen Fällen waren mehr als 10% des gesamten entwickelten Stickstoffs als Stickstoffperoxyd vorhanden, und es zeigt sich, daß die Menge sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängt; Wasserniederschlag und lange Berührung mit der erhitzten Schießbaumwolle vermindern die Menge, und wenn diese beiden Umstände fehlen, steigt die Menge bis auf 40—50%. Dies ist der Fall, wenn die Schießbaumwolle unter den Bedingungen der WILLschen Probe erhitzt wird, und eine Verlangsamung des CO<sub>2</sub>-Stromes bewirkt ein Abnehmen der entwickelten Stickstoffperoxydmenge. Dieses Resultat ist anscheinend auf die Einw. des Stickstoffperoxyds auf die Schießbaumwolle zurückzuführen und wird von einer Zunahme der Gesamtstickstoffmenge begleitet. Es zeigt, daß die Stickstoffoxyde eine Zunahme der Schießbaumwollezers. bewirken. Das Original bringt eine Reihe von Zeichnungen, die die benutzten App. erläutern. (Proceedings Chem. Soc. 23. 91—92. 28/3.; Journ. Chem. Soc. London 91. 764—86. April. Waltham Abbey. Royal Gunpowder Factory.)  
POSNER.

J. M. M. Dormaar, *Die elektrolytische Bestimmung des Antimons*. Vf. gibt einen Rückblick über die Unterss. betreffs der Genauigkeit der elektrolytischen Best. des Sb aus Antimonsulfosalzlg. Besonders hatte HENZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 31; C. 1903. II. 1257) in sorgfältigem Studium gefunden, daß in einer mit KCN als Reduktionsmittel versetzten Antimonsulfosalzlg. der Sb-Gehalt ca. 1% zu hoch gefunden wird. Der Fehler schwankt mit der Stromstärke und dem Antimon-gehalt. Die Ursache der Fehler konnte HENZ nicht ermitteln. Vf. suchte eine Methode zur Atomgewichtsbest. des Sb auf elektrolytischem Wege. Er löste Antimon (KAHLBAUM) in Schwefelnatrium (mono) auf, filtrierte die unl. Verunreinigungen ab und elektrolysierte bei 60°, 0,002—0,006 Amp./qcm Stromdichte. Bei 300° 400 mg Sb ist die Elektrolyse innerhalb 3 Stdn. beendet. Vf. fand bis zu 3% zu viel und bestätigte auch HENZs Ergebnis bezüglich des Einflusses des Sb-Gehalt. Vf. suchte die Ursache des Mehrgewichts in der Oxydation des Sb-Nd. und fand beim Überleiten von H<sub>2</sub> W.-B. und damit, daß das zu hohe Sb-Gewicht zu einem Teil auf Rechnung einer Oxydation des abgeschiedenen Metalls zu setzen ist, da ein Überschuß auch nach Beseitigung des O bestehen bleibt. Ein anderer Teil des Gewichtsüberschusses ist der Ggw. von S zuzuschreiben. Vf. konnte auch die andere Beobachtung HENZs bestätigen, wonach der bleibende Überschuß mit der Stromstärke ansteigt. Die Oxydation wird jedenfalls nicht durch atmosphärischen Sauerstoff veranlaßt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 349—60. 17/4. [6/3.] Utrecht. VAN'T HOFF Laboratorium.)  
MEUSSER.

M. Le Blanc, *Über die titrimetrische Bestimmung verdünnter carbonathaltiger Alkalilaugen*. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 181; C. 1907. I. 74) wurde mitgeteilt, daß neutrale BaCl<sub>2</sub>-Lsgg. durch N<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> merkbar sauer werden.

Diese Beobachtung wurde zunächst kontrolliert und bestätigt. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß mit wachsendem Carbonatgehalt mehr Alkali verschwindet. Proportionalität besteht aber nicht. Es ist danach festgestellt, daß bei der Best. von Carbonaten nach WINKLER in verd. Lsgg. erhebliche Fehler gemacht werden können, die sich wenigstens zum Teil durch Kontrollverss. in Rechnung ziehen lassen. Wenn man  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. längere Zeit in Glasgefäßen kocht, wird sie schon in  $\frac{1}{4}$  Stde. deutlich alkalisch.

Zum Schlusse berichtet Vf. einen in der oben angezogenen Arbeit bei der Bestimmung des Hydrolysengrades  $x$  des  $\text{CaCO}_3$  vorgekommenen Fehler. Es ergab sich  $x$  aus direkten Löslichkeitsbest. bei  $18^\circ = 89\%$ , bei  $95-100^\circ = 92\%$ , aus Leitfähigkeitsmessungen bei  $18^\circ = 95,5\%$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 344—48. 17/4. [5/3.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Charles L. Parsons und S. K. Barnes, *Trennung und Bestimmung von Beryllium*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 292—98. — C. 1907. I. 67.) ALEXANDER.

Ferdinand K. Kopecky, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Basizität von Chrombrühen und Chromextrakten*. Durch die Mitteilung von APPELIUS und SCHALL (Collegium 1907. 106; C. 1907. I. 1354) veranlaßt, weist Vf. darauf hin, daß er seine umständlichere Methode (Collegium 1907. 78. 82; C. 1907. I. 1354) ausgearbeitet hat, um die Best. anderer Bestandteile damit zu verbinden. Man kann nämlich in dem Filtrate vom gefällten Chromhydrat neben der SZ. (Basizität) noch bestimmen a) Gesamtschwefelsäure, gewichtsanalytisch, b) Gesamtchlor, titrimetrisch u. c) nach dem Ausfällen von Mg die Alkalien als Sulfate, u. unter Umständen noch d) die etwa im Überschuß zur Reduktion angewandte Zuckerart oder das Glycerin. Bei Anwendung eines geeigneten Indicators kann man auch noch etwaige organische SS. durch eine einfache Titration in demselben Filtrate bestimmen, und will man noch den Gehalt an Aldehyden u. Ketonen ermitteln, so braucht man nur die ganze Operation in einem Kochkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler ausführen. (Collegium 1907. 184. 11/5. [26/4.] Milwaukee. Wis. U.S.A.) ROTH-Cöthen.

F. A. Gooch und H. D. Newton, *Eine Methode für die Bestimmung des Eisens in Gegenwart von Titan*. Wird eine Fe-Salzlsg. zwecks maßanalytischer Best. mit Zn reduziert, so wird anwesende Titansäure ebenfalls reduziert und bei Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  zurückgebildet. Eine Fe-Best. ist also unter diesen Umständen nicht möglich. Läßt man aber nach der Reduktion Kupfersulfat, Kupferoxyd oder besser Wismutoxyd auf die Reduktionsprodd. einwirken, so bleibt das Ferrosalz unverändert, während das Titan quantitativ in Titansäure übergeführt wird. Vor der nun vorzunehmenden Titration ist zu filtrieren. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 365—67. Mai. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) FRANZ.

Anna L. Flanigen, *Die elektrolytische Fällung von Kupfer aus einer Alkali-cyanidlösung*. Die Abscheidung von Kupfer aus cyankalischer Lsg. ist deswegen praktisch von großer Bedeutung, weil das Sulfid u. weil Kupferminerale u. -erze in KCN l. sind. Nach SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 345. 391; C. 1905. II. 106. 209) gelingt sie auch gut, doch kann die gleichzeitige Auflösung von Pt an der Anode Störungen hervorrufen. Deswegen hat die Verfasserin die günstigsten Bedingungen für diese Elektrolyse systematisch aufgesucht. Sie bestehen in der Anwendung eines möglichst geringen Überschusses von KCN und der Vermeidung einer allzulangen Dauer der Elektrolyse. Der Zusatz von Ammoniumhydroxyd ist zu empfehlen, der von Ammoniumcarbonat jedoch nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 455—59. April. JOHN HARRISON'S Lab. of Chem. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

M. Zerewitinow, *Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen*. Vgl. hat das im Titel genannte Verf. (vgl. GRIGNARD, TISSIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 835; C. 1904. I. 999) u. TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3912; C. 1903. I. 14) weiter ausgebildet. Als Lösungsmittel hat sich Amyläther (vgl. auch HIBBERT und SUDBOROUGH, Proceedings Chem. Soc. 19. 285; C. 1904. I. 402) u. namentlich über BaO getrocknetes Pyridin bestens bewährt. Das unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit aus  $\text{CH}_3\text{J}$ , Mg und wenig J in Amyläther bereitete Methylmagnesiumjodid hält sich wochenlang. — Die nach B. ODDO aus Pyridin u. magnesiumorganischen Verbb. sich bildenden Komplexe, z. B.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{JMgCH}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  beim Mischen einer Lsg. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Amyläther mit Pyridin, reagieren mit OH-Gruppen ganz ebenso wie das freie  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ . Da bei erhöhter Temperatur auch Pyridin in Rk. tritt, müssen die Bestst. in Ggw. dieser Base bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen.

Im Gefäß *A* des durch Fig. 4 veranschaulichten Apparates findet die Rk. zwischen  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  und der zu untersuchenden Substanz statt; *B* u. *M* dienen nach Art des LUNGESchen Nitrometers zur Messung des *Methans*. — Zur Erzielung richtiger Resultate muß der Apparat vollkommen trocken gehalten werden. Durch einen kleinen Trichter wird die zu untersuchende Substanz in *A* eingeführt. Angewandte Menge, je nach Molekulargewicht und Hydroxylzahl, 0,03—0,2 g. Mit Hilfe des durch denselben Trichter zugeführten Lösungsmittels (ca. 15 ccm) wird dann die am Trichter haften gebliebene Substanz nachgespült. Nachdem *A* durch einen Stopfen verschlossen ist, wird durch vorsichtiges Schütteln die Substanz in Lsg. gebracht. Nun wird *A* schräg gestellt und mittels des Trichters, dessen Ablaufrohr schräg nach unten führt, in die Kugel *C* etwa 5 ccm der magnesiumorganischen Verbindung (in Lösung) eingefüllt. Hierauf wird *A* durch den das Glasrohr *d* enthaltenden Stopfen verschlossen. Im Wasserbad *D* wird dieselbe Temperatur eingehalten wie in der mit *W.* gefüllten Hülse *F*. Nachdem dann *B* mit Hg gefüllt ist, läßt man den Inhalt von *C* in das Gefäß *A* fließen, während mittels Hahn *K* die Verb. zwischen *A* und *B* hergestellt wird. Nun wird *A* stark geschüttelt und, sobald das Gasvolumen sich nicht mehr vergrößert, in das Wasserbad zurückgesetzt. Wegen der eintretenden Abkühlung findet jetzt Volumenabnahme statt; wenn diese — nach 5—7 Minuten — aufhört, muß sofort die Ablesung erfolgen. Dieses Minimum des Volumens ist der weiteren Berechnung zugrunde zu legen. Mit Berücksichtigung des Druckes, der Temperatur, der Tension des Pyridins und unter Zuhilfenahme der LUNGESchen Tabellen ergibt sich der %-Gehalt von OH-Gruppen nach der Formel:

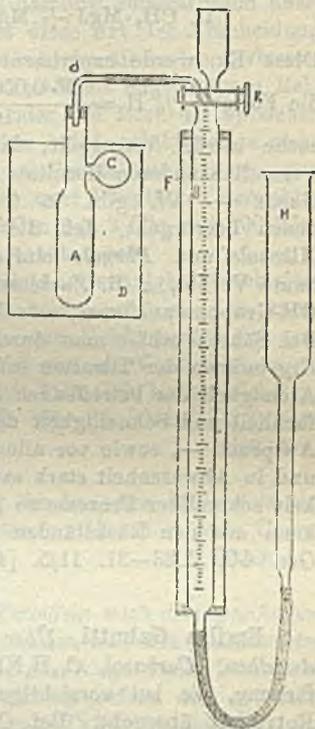
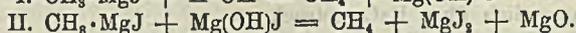
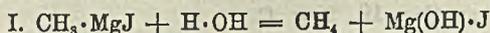


Fig. 4.

$$\% \text{OH} = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0,0764 \frac{V}{S};$$

hierin ist  $V$  das gemessene Gasvolumen, auf  $0^\circ$  und 760 mm reduziert, und  $S$  das Gewicht der untersuchten Substanz in g.

Bei krystallwasserhaltigen Verbb. muß man den  $\%$ -Gehalt an aktivem H, da die beiden H-Atome des W.-Moleküls mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Rk. treten, gemäß den Gleichungen berechnen:



Diese Rk. wurde experimentell bestätigt. Zur Berechnung des aktiven H dient die Formel:  $\% \text{ H} = \frac{V \cdot 0,000719 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0,00449 \frac{V}{S}$ . Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, daß sich beim Arbeiten in Luftatmosphäre keine wesentlich anderen Resultate ergeben als in der Atmosphäre eines indifferenten Gases. — Vf. gibt in 2 Tabellen Ergebnisse seiner Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß die Methode gleich gute Resultate liefert sowohl für *Alkohole* und *Phenole* einfachster Zusammensetzung, wie für kompliziert gebaute Verbb., z. B. *Zuckerarten*, *Säuren*, *Oxime*. Da es nur auf die Zahl der OH-Gruppen ankommt, so reicht die Genauigkeit der Methode vollkommen aus. — Bei Säuren erhält man durch Kombination der Resultate der OH-Best. mit den Ergebnissen der Titration sofort alle Daten zur Berechnung der Basizität und der Atomigkeit der betreffenden Säure. — Die Methode ist ausgezeichnet durch Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung — eine Best. nimmt kaum 1 Std. in Anspruch —, sowie vor allem dadurch, daß die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit stark saurer Reagenzien vor sich geht, wodurch die Möglichkeit sekundärer Prozesse so gut wie ausgeschlossen ist. — Der benutzte Amylätber kann aus den Rückständen leicht zurückgewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2023—31. 11/5. [4/4.] Moskau. Lab. der Kaiserl. Techn. Hochschule.)  
STELZNER.

**Emilio Gabutti**, *Über eine neue Reaktion des Formaldehyds zum Nachweis desselben*. Carbazol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NH}$ , löst sich bekanntlich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Gelbfärbung, die bei vorsichtigem Erhitzen zunächst verschwindet und dann in ein Rotviolett übergeht. Bei Ggw. auch nur der geringsten Mengen Formaldehyd entsteht dagegen eine Blaufärbung, bzw. bei Ggw. größerer Mengen Aldehyd ein blaugrüner Nd. Diese Färbung, die sowohl in der Kälte wie in der Wärme, in wss. wie alkoh. Lsg. des Aldehyds eintritt, ist sehr beständig, widersteht der Einw. von W. und auch der von Alkalien, aber nicht der von  $\text{NH}_3$ , und tritt noch bei 1:10000 Formaldehydlsg. auf. Die Anwendung von verd. statt konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist nicht zu empfehlen, da die Rk. dann erst bei längerem Erwärmen der Lsg. eintritt und überhaupt nicht so empfindlich ist. Ebenso wenig ist der Ersatz der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  anzuraten. Mit der letztgenannten S. gibt Carbazol eine Grünfärbung, so daß man die Lsg. des Formaldehyds, sowie des Carbazols vor Ausführung der Rk. auf Ggw. von  $\text{HNO}_3$ , Nitraten oder anderen Oxydationsmitteln prüfen muß. Die Rk. ist spezifisch für Formaldehyd; *Äthylaldehyd* gibt z. B. eine Gelbfärbung, die in Gelbrot übergeht. — Die Rk. eignet sich auch zum Nachweis von Formaldehyd in der *Milch*, indem man einige Tropfen derselben zu dem Reaktiv fügt, wobei man jedoch überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anwenden muß. Bei Abwesenheit von Formaldehyd tritt statt der Blaufärbung nach einiger Zeit eine rötliche Färbung ein. Die Rk. ist noch empfindlicher, wenn die Milch vorher neutralisiert und im  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf destilliert wird. Zum Nachweis von Formaldehyd im *Fleisch* u. dgl. mit der angegebenen Rk. maceriert man dasselbe einige Zeit mit W. und destilliert oder aber extrahiert mit absol. A. und läßt das Extrakt auf die

Carbazollsg. wirken. (Boll. Chim. Farm. 46. 349—51. Mai. Siena. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.)  
ROTH-Cöthen.

J. E. Crane und C. M. Joyce, *Bemerkungen über die Analyse von Campher*. Die Analyse des Camphers ist insofern schwierig, als man noch kein Derivat dieses Körpers gefunden hat, das zur Abscheidung und quantitativen Best. geeignet wäre. Es ist wohl vorgeschlagen worden, den Campher in das unl. Semicarbazon überzuführen, aber für ein technisches Analysenverf. ist diese Art der Abscheidung doch zu umständlich. Man muß sich daher auf physikalische Methoden verlassen, wie die Best. der Konzentration einer in bestimmtem Verhältnis angefertigten Bzl.-Lsg. nach der D., für die Vf. eine Tabelle angibt, oder die Best. der optischen Aktivität in Lsg. (nach FOERSTER). Da reiner Campher bei der Sublimation ohne Rückstaud flüchtig ist, so kann auch dieses Verhalten zur Beurteilung herangezogen werden; man hat nur nötig, das Gewicht des zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig sublimierten Camphers zu ermitteln und eine Korrektion ( $-\frac{1}{3}$  Tle. auf 100 Tle.) für den bei der Sublimation unvermeidlichen Verlust anzubringen.

Roher natürlicher Campher läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit nach dem Polarisationsverf., das durch die anderen Methoden nachgeprüft werden kann, bestimmen; aber noch fehlt es an einem befriedigenden Prüfungsverf. für synthetischen Campher, der optisch meist ganz inaktiv ist und als Verunreinigungen Camphen, Borneol etc. enthalten kann; seine Reinheit läßt sich bisher höchstens nach dem F. beurteilen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 386—88. 30/4. [15/2.\*] New York.)  
HELLE.

Frederick Bates und J. C. Blake, *Der Einfluß des basischen Bleiacetats auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässriger Lösung*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 286—93. — C. 1907. I. 1288.)  
BRAHM.

G. Foth, *Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln nach dem spezifischen Gewicht*. Verf. hat die Tafel zur Best. des Trockengehaltes und des Stärkewertes der Kartoffeln aus der D. mittels der REIMANNschen Wage nach BEHREND, MAERCKER u. MORGEN von rechnerischen Ungenauigkeiten befreit und erweitert u. dann für den praktischen Gebrauch in eine abgekürzte Tafel für die Best. des Stärkewertes umgewandelt. Die Tabellen sind im Original wiedergegeben und können in Sonderabzügen von der Geschäftsstelle des Vereins der Spiritusfabrikanten, Berlin N 65, Seestraße, bezogen werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 30. 217—18. 23/5.)  
FRANZ.

F. Streitberger, *Vergleichende Rohfaserbestimmungen an Verbandwatte- und Filtrierpapiercellulose nach Henneberg (Weende) und Ludwig*. (Vgl. LUDWIG, Pharm. Zentralhalle 48. 21; C. 1907. I. 670; MATTHES, Pharm. Zentralhalle 48. 65; C. 1907. I. 670; MATTHES und ROHDICH, Pharm. Zentralhalle 47. 1025; C. 1907. I. 375.) Vf. hat einige vergleichende Versuche mit Cellulose (Verbandwatte und Filtrierpapier) angestellt, um zu erfahren, in welchem Maße derartige Cellulose beim WEENDER u. LUDWIGSchen Verfahren angegriffen wird. Aus den hierbei gewonnenen Resultaten folgert Vf., daß das LUDWIGSche Verf. die Rohfaser stark und bei verschiedenen Substanzen und verschiedenen Substanzmengen verschieden stark angreift, u. zwar erhält man bei Rohfaserbest. in cellulosehaltigen Substanzen zu niedrige Werte. (Pharm. Zentralhalle 48. 351—53. 2/5. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie.)  
DÜSTERBEHN.

Fritz Streitberger, *Beitrag zur Bestimmung der Rohfaser in Kakaowaren*.

Vf. hat in der gleichen Sorte sorgfältig entfetteten, bei 105° getrockneten Kakaos die Rohfaser nach den Verf. von KÖNIG (Landwirtschaftl. Stoffe, 3. Aufl., S. 249), HENNEBERG-WEENDER, MATTHES und Müller und von LUDWIG bestimmt und Werte von 11,35, 7,02, 6,81, 5,61% erhalten. Das Verf. von KÖNIG liefert demnach zu hohe Werte. Ferner lassen die beträchtlichen Schwankungen, welche die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte zeigen, die von MATTHES aufgestellte Forderung, wonach bei Angabe der Werte für Rohfaser stets das angewandte Verf. zu nennen ist, als vollkommen berechtigt erscheinen. (Apoth.-Ztg. 22. 291. 17/4. Jena. Inst. für Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) DÜSTERBEIN.

C. J. Lintner, *Über eine colorimetrische Bestimmung des Eiweißgehaltes der Gerste mit Millons Reagens*. Entgegen früheren Verss. (Ztschr. f. angew. Ch. 1900. 707; C. 1900. II. 498), durch eine Modifikation der MILLONschen Rk. den Eiweißgehalt der Gerste colorimetrisch zu bestimmen, ist es dem Vf. nunmehr gelungen, mit ihr stets gleichmäßige Färbungen zu erzielen, so daß man einen Unterschied im Eiweißgehalt der Gerste von 2% sicher, von 1% in der Regel erkennen kann. Erforderliche Lsgg.: I. 10%ige Mercurinitratlg. (10 g Mercurinitrat werden mit 90 ccm H<sub>2</sub>O unter Erwärmen und Zusatz von etwa 1,2 ccm HNO<sub>3</sub> [s = 1,42] gel. und bei gewöhnlicher Temp. auf 100 ccm aufgefüllt). II. 1%ige Lsg. von NaNO<sub>2</sub>. III. Verdünnte HNO<sub>3</sub> (1 Teil HNO<sub>3</sub> [s = 1,42] : 10 Teilen H<sub>2</sub>O). Als „Reagens“ für den colorimetrischen Vers. dient eine Mischung von 10 Teilen der Lsg. I mit je 1 Teil der Lsgg. II und III.

Zur Ausführung werden je 0,25 g feinstgemahlener Gerste in Bechergläschen von ca. 3 cm Durchmesser und 5 cm Höhe mit 1,5 ccm des „Reagens“ versetzt u. zu einem gleichmäßigen Brei verrührt. 8 Gläsern werden, mit Tiegeldeckeln bedeckt, in einem Wasserbade mit passendem Einsatz 20 Minuten bei 50—55° gehalten. Nach 20 Minuten ist die Rk. vollendet u. die Paste in den Bechergläschen je nach dem Eiweißgehalt der Gerste mehr oder weniger intensiv carmoisinrot gefärbt. Zur Ermittlung des Eiweißgehaltes der Proben geht Vf. von einer Gerste von bekanntem Eiweißgehalt, am besten 10—11% Eiweiß in der Trockensubstanz, aus. Die Färbung, welche diese Gerste mit dem „Reagens“ unter den angegebenen Bedingungen liefert, dient als Maßstab für die Beurteilung der Färbung u. damit des Eiweißgehaltes der zu untersuchenden Proben. Zweckmäßig ist es, bei der Prüfung der Färbungen nur eine Probe mit der Normalgerste zu vergleichen. — Instruktive Bilder, die geeignet sind, den Eiweißgehalt der Gerste ungefähr zu bestimmen, erhält Vf., wenn er die mit dem POHLschen Getreideprüfer angefertigten Schnitte mit dem „Reagens“ behandelt. Hierzu werden die Hartgummiplatten bei gewöhnlicher Temp. bis zur Vollendung der Rk. (etwa 3 Stunden) so in ein Bad gelegt, daß die Schnitte von der Fl. eben bedeckt werden. Die Schnittflächen der eiweißarmen Körner sind dann blaßrosa gefärbt, mit schmalen, dunkler hervortretender Randzone. Nach der Mitte zu wird die Färbung immer schwächer. Bei den eiweißreichen Körnern ist die dunkle Randzone verbreitert und zugleich die ganze Schnittfläche stärker gefärbt. Diese Übergänge kann man durch eine Lupe sehr schön erkennen. Die Färbungen sind beständig u. auch an dem getrockneten Korn noch wahrnehmbar. Zum Trocknen der Schnitte spült man sie durch vorsichtiges Eintauchen der Platten in destilliertes W. ab, spritzt sie dann eventuell mit A. und Ä. ab und läßt sie an der Luft stehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 293—94. 31/5. München. Technische Hochschule. Gärungsschem. Lab.) BLOCH.

P. Grélot, *Unzuträglichkeiten des Kaliumdichromats als Konservierungsmittel der Milch zum Zweck der Analyse*. Ein ministerieller Erlaß vom 1. August 1906 bestimmt, daß jeder Probe Milch, die zu Untersuchungszwecken entnommen wurde,

zur Konservierung eine rote Kaliumdichromatpastille zugesetzt werden soll. Dieser Zusatz hat, wie Vf. ausführt, verschiedene Unzuträglichkeiten für den Analytiker zur Folge, vor allem bewirkt er die B. einer aldehydartigen Substanz in der Milch, wodurch die Ggw. von Formaldehyd vorgetäuscht wird. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 369—73. 16/4. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1906*. Kritischer Bericht über die Fortschritte in dem genannten Zeitraum. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 817—29. 17/5. [20/2.]) HAHN.

G. Meyer, *Zur Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile der Fette*. (Vergl. SCHICHT, HALPERN Chem.-Ztg. 31. 279; C. 1907. I. 1156.) Die Hauptfehlerquelle der gebräuchlichen Bestimmungsmethoden ist die vielleicht durch Hydratbildung bedingte, geringe Löslichkeit der Cholesterinkörper in PAe., während sie in Seifenslgg. relativ l. sind. Dagegen ist eine lange und wiederholte Verseifung unnötig, da die in der alkoh. Lauge völlig gel. Fette sicher nach kurzem Kochen gespalten sind. Wenn also bei wiederholtem Kochen mit alkoh. KOH das Unverseifbare noch an Gewicht verliert, so bedeutet das einen weiteren Verlust an unverseifbaren Stoffen. Vf. arbeitet zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten nach einem Verf., das der GLADDINGSchen Harzbestimmungsmethode nachgebildet ist. Die neutrale alkoh. Fettsäurenlg. wird unter Erwärmen mit gepulvertem AgNO<sub>3</sub> behandelt und mit Ä. aufgefüllt; die äth. Lsg. muß mit HCl AgCl geben. Der nach dem Verdunsten eines aliquoten Teiles des Ä. in einer Porzellanschale bleibende Rückstand wird mit sehr verd. Lauge in alkoh. Lsg. zur Best. geringer Mengen Ölsäure titriert. Ein Überschuß über 0,015—0,025 g Säure per 100 cem der äth. Lsg. ist als Harzsäure (Äquivalent 310) zu berechnen. — Bei der Harzbest. in Seifen nach GLADDING muß auf etwa vorhandenes unverseifbares Fett Rücksicht genommen werden. (Chem.-Ztg. 31. 423. 24/4. Aachen.) FRANZ.

W. C. de Graaff, *Quantitative Bestimmung von Aceton im Urin*. Ist viel Aceton anwesend, was man mittels einer der gebräuchlichen Methoden, z. B. der LE NOBELSchen ermittelt, so verwendet man 100 cem Urin, sonst 200 cem zur Unters., destilliert vorsichtig auf ungefähr 10 cem ab, kühlt das Destillat gut ab u. fängt es unter 50 cem destilliertem W. auf, fällt das Aceton im Destillat mit einer w., filtrierten Lsg. von 0,4—0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 cem 30%ig. Essigsäure als Aceton-p-nitrophenylhydrazon in zusammenhängenden, schweren Flocken, die man auf einem gewogenen Filter sammelt, mehrmals mit destilliertem W. wäscht, bei 105—110° trocknet und wägt. 193 mg Aceton-p-nitrophenylhydrazon entsprechen 58 mg Aceton. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 555—61. 18/5. [März.] Leiden. Lab. Abt. Heilkunde. Reichs-Univ.) LEIMBACH.

Ferdinand K. Kopecky, *Die Analyse der Farbholzextrakte*. Vf. empfiehlt die von ihm für die Gerbanalyse angegebene Rührmethode unter Anwendung von schwer chromiertem Hautpulver auch für die Analyse von Farbholzextrakten. (Collegium 1907. 104—6. 16/3. u. 111—16. 23/3.) ROTH-Cöthen.

H. Wislicenus und W. Muth, *Adsorptionsanalyse mit gewachsener Tonerde (Fibroidtonerde) zur Ermittlung der relativen Gerbwerte pflanzlicher Gerbmaterialien*. Vf. heben die Vorzüge des Tonerdeverf. gegenüber den Hautpulvermethoden hervor und beschreiben eingehend das von ihnen jetzt benutzte verbesserte (endgültige) Arbeitsverf. mit erprobten App. und Einrichtungen (vgl. Collegium 1906. 77. 87. 316. 321; 1907. 56. 61; C. 1906. I. 1296; II. 1362; 1907. I. 848). Die Haupt-

fehlerquelle der Extraktanalyse ist in der Auflösung und Filtration zu suchen. Man muß die Proben gut durchmengen, was bei zähfl. Extrakten durch Eintauchen des Gefäßes in ein Wasserbad und Umrühren mit Glasstab im w. Zustand geschieht. Vff. beschreiben a) die Best. des Wassergehaltes, b) die Herst. der Lsg., c) das Filtrieren der Lsg. Dabei erwies sich das Papiersaugfilter (S u. S Papier 602 extrahart) der Kieselgurkerze bezüglich der Klarheit des Filtrats bei größerer Billigkeit überlegen. d) Die Best. des Unlöslichen, bezw. des Gesamtlöslichen, e) die Ermittlung der Nichtgerbstoffe und der gerbenden Substanz. Bei der Anwendung der gewachsenen Tonerde, die von E. MERCK in gleichmäßiger Beschaffenheit zu beziehen ist, muß man sich genau an die von den Vff. gegebene Einrichtung des App. halten mit der von ihnen erprobten Form des Tonerderöhrchens, des Verteilers und der Regulierungsvorrichtung für den Flüssigkeitsdurchgang. Wegen all dieser Einrichtungen, der Herrichtung des App. zur Analyse und des Analyseanges muß auf das Original verwiesen werden. Die Beleganalysen bestätigen die Zuverlässigkeit der eigentlichen Adsorptionsanalyse mit den beschriebenen Einrichtungen. (Collegium 1907. 157—63. 27/4. u. 169—75. 4/5. [20/4.] Tharandt.)

ROTH-Cöthen.

J. Gordon Parker und D. Stewart, *Das Trocknen der Rückstände bei der Gerbstoffanalyse*. Vff. empfehlen den von REED beschriebenen neuen amerikanischen kombinierten Verdampfer und Trockner, der sich bei diesbezüglichen Verss. mit den verschiedensten Gerbstoffextrakten gut bewährt hat. Die Differenzen lagen gegenüber einem Trocknen zunächst im Wasserbade und dann im Luftofen bei 105° nur in ganz geringen Grenzen zwischen -0,0049 bis +0,0019. (Collegium 1907. 140—43. 13/4. [27/3.] Bermondsey. The London Leather Ind. Lab. HEROLDS Inst.)

ROTH-Cöthen.

Rowland A. Earp, *Die Konzentrationen von Gerbstoff und Nichtgerbstoff in einer Brühe und in Hautsubstanz, die sich im Gleichgewichtszustande mit derselben befindet*. Vorläufige Mitteilung. Aus einem Kastanienextrakt wurde eine Fl., 10 g auf 1000, bereitet, 200 cem dieser Lsg. mit 5 g Hautpulver geschüttelt und dieses dann nach dem Auspressen noch zweimal mit je 200 cem W. behandelt. Die 3 Lsgg. enthielten auf 10000 Teile 2,3, 1,6, bezw. 1,3 Gerbstoff und 1,9, 1,2 und 0,8 Nichtgerbstoff. Die betreffenden Konzentrationen wurden vom Vf. berechnet und graphisch dargestellt, wobei die „Gerbstoffkurve“ eine deutliche Krümmung zeigt, während die „Nichtgerbstoffkurve“ gerade verläuft. (Collegium 1907. 175—76. 4/5. [27/3.] Buckfastleigh.)

ROTH-Cöthen.

Gustav Mossler, *Über die Einwirkung von Brom auf ätherische Öle und die Bestimmung der im Gesamten umgesetzten und der zu Bromwasserstoff verwandelten Brommenge*. (Fortsetzung von C. 1907. I. 1758.) Es wurden so nach 6-stdg. Einw. folgende Bromwasserstoffzahlen erhalten:

Ol. Anisi . . . . .	33,8	34,7	Ol. Foeniculi . . . . .	35,3	36,5
Anethol . . . . .	35,1	36,9	Ol. Geranii . . . . .	49,9	51,0
Ol. Bergamott. . . . .	48,6	50,3	Ol. Juniper. . . . .	70,9	70,7
Ol. Cajuputi . . . . .	34,5	35,8	Ol. Lavandul. . . . .	57,7	58,9
Ol. Carvi . . . . .	35,0	34,2	Ol. Menth. pip. . . . .	80,0	85,3
Carvon . . . . .	27,3	26,3	Menthol . . . . .	85,3	89,5
Eugenol . . . . .	157,9	152,1	Ol. Pini pumil. . . . .	56,9	58,1
Zimtaldehyd . . . . .	20,0	20,2	Ol. Rosmarin. . . . .	56,2	55,7
Ol. Citri . . . . .	42,9	43,5	Ol. Terebinth. . . . .	71,3	70,2

Aus diesen Werten ergibt sich, daß eine HBr-Bildung auch bei solchen Körpern

eintritt, bei denen man sie nicht erwartet, wie bei Zimtaldehyd, Carvon; andere wiederum zeigen eine wesentlich höhere HBr-Zahl, als bei ihnen vorauszusehen ist, wie Eugenol und Menthol. Diese Ergebnisse werden nur erklärlich, wenn man annimmt, daß die Br-Einw. regelrecht erfolgt, daß aber die gebildeten Verbb. zum Teil durch W. in der Weise zers. werden, daß das Br-Atom unter B. von HBr gegen eine OH-Gruppe ausgetauscht wird. Es muß daher immer erst durch eingehende Unters. entschieden werden, ob das betreffende äth. Öl bei der Best. der Bromwasserstoffzahl verwertbare, d. h. übereinstimmende Zahlen liefert; daß sie in solchem Falle schätzbare Anhaltspunkte geben kann, zeigt sich bei der Unters. z. B. des Terpentingöles.

Vf. hat dann unter Zuhilfenahme der von ihm ausgearbeiteten Methode einige äth. Öle untersucht, und zwar *Terpentinöl* als Vertreter eines sauerstofffreien Öles, *Pfefferminzöl*, das einen hydroaromatischen A., u. *Eucalyptusöl* (von *E. Globulus*), das ein Oxyd enthält, *Nelkenöl*, in dem ein Phenol vorkommt u. *Ceylon-Zimtöl*, in welchem gleichzeitig ein Phenol und ein Aldehyd enthalten sind.

Terpentinöl. Bei reinen Terpentinölen schwankt die Bromzahl mit 249,2 bis 259,0 u. die Bromwasserstoffzahl mit 67,5—69,6 innerhalb ziemlich enger Grenzen; die Hauptverfälschungsmittel Petroleum und Lg. besitzen sehr niedrige Brom- und Bromwasserstoffzahlen, Harzöl u. Pinolin niedere Brom-, aber höhere Bromwasserstoffzahlen. Ein Gehalt an Petroleum-KW-stoffen setzt also die Bromzahl stark herab, Gehalt an Harzöl und Pinolin erniedrigt sie dagegen nur unbedeutend; letzterer läßt sich aber an der (erhöhten) Bromwasserstoffzahl erkennen, die durch Petroleum-KW-stoffe nicht verändert wird. Allerdings macht sich diese Veränderung nicht so sehr in der absoluten Höhe der Bromwasserstoffzahl bemerkbar, sie wird aber deutlich, wenn man das Verhältnis zwischen Brom- u. Bromwasserstoffzahl ermittelt, das bei unverfälschten Ölen etwas über 3,6 liegt. Wenn diese Ergebnisse auch geeignet sind, die Erkennung eines ungehörigen Zusatzes zu ermöglichen, so sind die Unterschiede doch nicht groß genug, um in allen Fällen Sicherheit zu gewähren. Diese läßt sich aber erlangen, wenn man auch von dem Vorlaufe — man fraktioniert 50 ccm Öl in einem LADENBURGSchen Kolben und fängt den ersten ccm auf — die Brom- u. Bromwasserstoffzahl bestimmt; die Vorläufe reiner Öle zeigen dieselbe Brom- und Verhältniszahl, wie die Öle selbst. Ein Gehalt an Petrol-KW-stoffen erniedrigt mehr oder weniger die Bromzahl, ohne daß die Verhältniszahl beeinflußt wird; eine Beimischung von Pinolin erniedrigt die Bromzahl nicht, kann diese sogar erhöhen, erhöht aber noch mehr die Bromwasserstoffzahl und erniedrigt dadurch die Verhältniszahl.

Pfefferminzöl. Aus der bekannten Bromzahl des Menthols, dem ermittelten Gehalte an % Gesamtmenthol und der gefundenen Bromzahl des Öles wurde nach der Gleichung:  $102,5 \times \text{Prozente Menthol} + x(100 - \text{Prozente}) = 100 \times \text{Bromzahl des Öles}$ , die Bromzahl des Nichtmentholanteiles berechnet. Es ergab sich, daß Öle amerikanischer u. europäischer Herkunft bedeutend niedrigere Bromzahlen zeigen, als japanisches Öl, dessen Bromzahl etwa 20 Einheiten höher liegt; trotz verschiedenen Mentholgehaltes liegen aber die Bromzahlen gleichartiger Öle ziemlich nahe beieinander. Terpenfreies Öl zeigt bei mittlerem Mentholgehalt eine bedeutend niedrigere Bromzahl als das ursprüngliche Öl. Vergleicht man die berechneten Bromzahlen des Nichtmentholanteiles, so hat englisches Öl die niedrigste Bromzahl (190,9), die billigen japanischen Öle haben die höchsten Bromzahlen (222,6—228,3), während die Werte für die übrigen Öle dazwischen liegen; terpenfreies Öl zeigt eine noch niedrigere Bromzahl des Nichtmentholanteiles als englisches Öl. Vf. glaubt, daß es möglich sein wird, japanisches Pfefferminzöl von anderen Pfefferminzölen durch die höhere Bromzahl und terpenfreies von terpenhaltigem Öl durch Erniedrigung der Bromzahl zu unterscheiden. Die Heranziehung

der Bromwasserstoffzahl zur Beurteilung des Pfefferminzöles ist untunlich, da sie große Schwankungen aufweist.

Nelkenöl. Vf. bestimmt die Bromzahl des ursprünglichen Öles, sowie diejenige der (nach Verseifung des Öles) mit einer bestimmten Menge  $\text{CCl}_4$  hergestellten Lsg. der Terpene und berechnet aus diesen Daten den Prozentgehalt an Gesamt-eugenol, bezw. unverestertem Phenol; er findet, daß die nach diesem Verf. ermittelten Zahlen keine größeren Fehler aufweisen, als die nach der Benzoylierungsmethode erhaltenen, hält aber die Brommethode für einfacher ausführbar als die Benzoylmethode und wegen des Wegfallens jeglicher Korrektur auch für theoretisch unanfechtbar. Die Best. der Bromzahl soll auch brauchbar sein, um Eugenol auf seine Reinheit zu prüfen; sie darf keinesfalls unter 290 liegen.

Eucalyptusöl (von E. Globulus). Die Einw. von Brom auf Cineol ist so minimal, daß man für Cineol die Bromzahl 0 annehmen kann; die Methode der Bromzahlbest. wird also für die Beurteilung cineolhaltiger Öle brauchbar sein, insofern als der Cineolgehalt eines Öles umso größer erscheint, je geringer die Bromzahl gefunden wird. Nach den Unterss. des Vf. wäre die Grenze mit höchstens 65—70 zu ziehen; Verfälschung mit einem anderen äth. Öl oder mit phellandrenhaltigem Eucalyptusöl wird an der Erhöhung der Bromzahl bemerkbar sein. Auch zur Beurteilung von Cineol läßt sich die Bromzahl heranziehen: reines, terpenfreies Cineol darf eine höchstens 2 betragende Bromzahl aufweisen.

Ceylon-Zimtöl. Vf. bestimmt sowohl den Gehalt an Zimtaldehyd, als auch an Eugenol nach der Bromzahlmethode; er ermittelt zu diesem Zwecke die Bromzahl des ursprünglichen Öles, diejenige einer mit bestimmter Menge Tetrachlorkohlenstoff hergestellten Lsg. des Öles, der der Aldehyd durch  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. entzogen worden ist, und schließlich die Bromzahl der auch vom Eugenol befreiten Tetrachlorkohlenstofflg., und berechnet aus diesen Werten zuerst den Gehalt an Zimtaldehyd, dann den an Eugenol. Wegen der Einzelheiten der Berechnungsweise hier sowohl als auch bei Nelkenöl muß auf das Original verwiesen werden. Nach den vom Vf. gemachten Angaben scheint sich die Bestimmungsmethode als brauchbar zu erweisen.

Mit diesen Beispielen ist die Anwendung der Bromzahlmethode zur Unters. und Wertbest. äth. Öle nicht erschöpft, sie dürfte sich auch auf andere Öle ausdehnen lassen und besonders solche, für welche Beurteilungsverf. bisher fehlten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 267—69. 4/5. 283—85. 11/5. 299—301. 18/5. Wien. Chem.-pharm. Lab. des allgem. österr. Apoth.-Ver.) HELLE.

## Technische Chemie.

A. J. J. Vandeveld und F. Leperre, *Über die Selbstreinigung der Flüsse*. Die Arbeit KISSKALTS (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 53. 305; C. 1906. II. 449) „über die Verunreinigung der Lahn und Wiesek durch die Abww. der Stadt Gießen, mit besonderer Berücksichtigung der Brauchbarkeit der üblichen Methoden zur Unters. von Flußverunreinigungen“, veranlaßt die Vff., auf ihre verschiedenen Veröffentlichungen über die Selbstreinigung der Schelde, Spierre, des Schipdonckkanals (Ber. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903. III. 977; C. 1903. I. 1049) hinzuweisen, die bezweckten, nicht nur das von ihnen darin hervorgehobene Prinzip auf seine Richtigkeit zu prüfen, sondern auch festzustellen, an welchem Punkte des beobachteten Flußnetzes sich die stärkste Verunreinigung des W. vorfindet. Vff. führen kurz das Resumé ihrer Resultate an. (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 343 bis 347. Okt. 1906. Gent. Städt. Lab.) PROSKAUER.

Rohland, *Über den Erhärtungsprozeß der hydraulischen Bindemittel (Portlandzement, Puzzuolane und Trasse, Romanzemente)*. Nach CANARIS JUN. (Stahl u. Eisen 24. 813; C. 1904. II. 620) verliert der *Portlandzement* seine hydraulischen Eigenschaften, wenn man ihm den freien Kalk entzieht. Nach Vf. (vgl. Vf. „Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte“, 1903) ist aber der Kalk im Zement überhaupt nicht frei, sondern im Stadium der verd. festen Lsg. mit dem Ton u. der Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd (vielleicht auch als sogen. Adsorptionsverb.) verbunden. Diese Verb. ist durch eine molekulare Durchdringung der Komponenten ausgezeichnet und bei der Sinterung entstanden, woraus sich der im Vergleich mit dem des gewöhnlichen Ätzkalkes geringe Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit erklärt. Ist Zement während des Abbindens und Erhärtens mit W. in Berührung, so wird zunächst  $\text{Ca(OH)}_2$  abgespalten; in dem Maße aber, wie infolgedessen das W. an OH-Ionen konzentrierter wird, in dem Maße verringert sich die Wrkg. der Hydrolyse und hört schließlich ganz auf. Neben  $\text{Ca(OH)}_2$  werden aber noch kolloidale  $\text{SiO}_2$ , kolloidales Tonerdehydrat und Eisenoxydhydrat abgespalten, diese Kolloidstoffe werden durch die Ggw. von Elektrolyten, wahrscheinlich durch die abgespaltenen OH-Ionen, unter Aufquellen koaguliert, hemmen ähnlich wie Leim oder Kleister ein weiteres Vordringen des W. in das Innere des Zements und sind somit die Ursache des allmählichen Aufhörens der hydrolytischen Spaltung. *Puzzuolane* und *Trasse* befinden sich, da sie einen natürlichen pyrochemischen Prozeß durchgemacht haben, bereits in einem aufgeschlossenen reaktionsfähigen Stadium. Bei den Eruptivrrk. muß auch eine chemische Wasserbindung stattgefunden haben, die von Bedeutung für die technische Verwendung der Trasse ist. Die obersten Schichten derselben, die durch Verwitterung das W. ganz oder teilweise verloren haben, besitzen auch keine oder ganz geringe hydraulische Eigenschaften. Das Rohmaterial der *Romanzemente*, tonhaltige Kalksteine, enthält dagegen die Silicate in unaufgeschlossenem, wenig reaktionsfähigem, der Hydrolyse unzugänglichem Zustand, durch das Brennen bei etwa  $1170-1210^\circ$  werden der Hydrolyse zugängliche Verbb. gebildet, indem der Kalk in den Zustand der festen Lsg. mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  übergeführt wird. Die Abbindungsgeschwindigkeit der Romanzemente ist größer als bei den *Puzzuolanen*, *Trassen* und *Portlandzementen*. — Vf. weist noch zum Schluß darauf hin, wie das Erhärtungsproblem der hydraulischen Bindemittel in seiner Entwicklung alle Phasen der Entfaltung der chemischen Lehren widerspiegelt, bis es auf physikalisch-chemischem Wege seine Erklärung gefunden hat. (Stahl u. Eisen 27. 661—65. 8/5. Stuttgart.)

ROTH-Cöthen.

Fr. Juretzka, *Gattierung von Zinkblende und Galmei*. Vf. gibt ein Beispiel für die Berechnung des Verhältnisses, nach welchem Zinkblende und Galmei zwecks Verminderung des Einflusses schädlicher Beimengungen zu gattieren sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 750—54. 3/5. [11/3.] Stollberg i. Rh.)

FRANZ.

H. Claassen, *Weitere Untersuchungen über die Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1906. 260; C. 1906. I. 1193) teilt Vf. die Resultate neuerer Verss. mit, welche die früheren Ergebnisse bestätigen. Besonders zeigte es sich, daß bei der Rückführung der sämtlichen, auf  $50-60^\circ$  angewärmten Abwässer in die Diffusion der Diffusionssaft reiner ist, als bei der übrigen Arbeit. Über die Löslichkeit der in den Schnitzeln verbleibenden Nichtzuckerstoffe konnte Vf. nachweisen, daß die ausgelaugten Schnitzel nach der neuen Arbeitsweise sich stark abpressen lassen, ohne befürchten zu müssen, daß unreinere Preßwässer in die Batterie zurückgeführt werden oder daß wertvollere Nichtzuckernährstoffe den Preßlingen entzogen werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 525—30. Mai.)

BRAHM.

**L. Lattanzi**, *Über die Verwendung der Melassen in Italien*. In dieser Studie erörtert Vf. die Verwendungsmöglichkeiten der Melasse; man kann entweder ihr den darin enthaltenen Zucker noch entziehen, oder aber man verarbeitet sie als Melassefuttermittel oder gewinnt schließlich durch Vergärenlassen und nachfolgende Dest. A. Gerade diese letztere Verwertungsweise eignet sich, wie Vf. des näheren ausführt, am besten für italienische Verhältnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1018—32. 1906. [Juni 1904.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**J. Lewkowitsch**, *Das „Unverseifbare“ im Chrysalidenöl*. Zur Ergänzung seiner früheren Unters. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 659; C. 1907. I. 430; vgl. auch Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 51; C. 1907. I. 996) hat Vf. noch festgestellt, daß das Unverseifbare des Chrysalidenöles zum geringeren Teile aus einem KW-stoffe (0,40% des Öles; F. zwischen 54 und 62°), zum größeren Teile aus Cholesterin (2,21% des Öles) besteht; letzteres wurde als solches identifiziert durch Überführung in das Acetat u. Best. des F. nach BÖMER (5. Krystallisation F. 114°) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 552. 1/5. London.) RÜHLE.

**F. J. Pond**, *Camphersynthesen*. Vf. bespricht die verschiedenen Bestrebungen zur technischen Darst. des Camphers, über welche bereits im einzelnen referiert worden ist (vgl. auch C. 1907. I. 853). Ob der synthetisch dargestellte Campher in Zukunft sich gegen den natürlichen wird behaupten können, wird abhängen von dem Preise, zu dem das Naturprod. zu haben sein wird, hauptsächlich aber von demjenigen, den man für das als Ausgangsmaterial dienende Terpentinöl fordert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 383—86. 30/4. [15/2.\*] New York.) HELLE.

**Gustav Drobegg**, *Reinigung und Verfeinerung von natürlichem Campher*. Die zur Reinigung u. Verfeinerung des natürlichen Camphers herangezogenen Methoden sind die Resublimation, bei der der Campher in den bekannten konkaven Broten gewonnen wird, die Kondensation, bei der man den Campher als mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhält, das dann hydraulisch zu Würfeln u. Täfelchen gepreßt wird, und die Krystallisation, bei der man das Rohmaterial in sd. Bzl. oder PAe. löst und dann den nach Klärung der Lsg. durch Absetzen und Filtrieren auskrystallisierten Campher durch Schleudern trocknet. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des rohen, natürlichen Camphers sind W., Campheröl, Eisen, Sand, Holz etc. Das Campheröl wird in der Hauptmenge schon in Japan vom krystallisierten Prod. getrennt. Von den Verunreinigungen sind am schwierigsten das W. und das Öl zu entfernen, jedoch müssen diese vor der weiteren Reinigung des Camphers beseitigt werden. Das erreicht man dadurch, daß man den Rohcampher entweder, wie das häufig geschieht, in einer Schleuder mit wenig W. wäscht oder ihn hydraulischer Pressung unterwirft; vom H<sub>2</sub>O-Gehalte allein läßt er sich durch Stellen über CaCl<sub>2</sub> befreien. W. und Öl lassen sich aus dem Campher auch durch Krystallisation aus Bzl. oder PAe. abtrennen; so vorbereitetes Material eignet sich besonders zur Verfeinerung durch Sublimation. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 381 bis 382. 30/4. [15/2.\*] New York.) HELLE.

**R. C. Schuepphaus**, *Technische Verwendung von Campher*. Zwei Drittel der Gesamtproduktion an Campher werden in der Celluloidindustrie verbraucht; verhältnismäßig kleine Menge von Abfallcelluloid finden Verwendung bei der Fabrikation von künstlichem Leder, Firnis, Billardbällen etc. Die weit verbreitete Annahme, daß Campher in großen Mengen in der Sprengstofffabrikation und zur Erzeugung rauchlosen Pulvers gebraucht wird, ist unbegründet; sie ist unzweifelhaft

wohl durch die Veröffentlichung der ersten NOBELSchen Patente veranlaßt worden. (Journ. Soc. Chem. Soc. Ind. 26. 383. 30/4. [15/2\*.] New York.) HELLE.

L. Kuchel, *Die Erzeugung des Acetylen dissous und die Verwendung desselben in der Industrie.* Vf. beschreibt die Verdichtung des Acetylen mit Hilfe von Aceton, das in porösen Substanzen aufgesaugt ist, und die Verwendung desselben bei der autogenen Schweißung. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 117—21. 1/5. [26/1\*.] Wien.) FRANZ.

## Patente.

Kl. 22r. Nr. 182454 vom 20/5. 1905. [18/3. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen.* In Wasser, in Fetten u. in Ölen l. Salze organischer Farbbasen werden erhalten, wenn man fettsaure oder ölsaure Farbbasen, z. B. fett- oder ölsaures Methylviolett 6 B, Viktoriablau, Rhodamin etc., mit den wss. Lsgg. der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren oder ihrer Homologen (Benzyltoluidin-, bezw. Benzylxyliidensulfosäuren) mischt. Die Lsg. kann beliebig weit mit W. verd. werden, sie läßt sich aber auch mit Fetten, Ölen und Firnissen homogen vermischen und eignet sich, dank diesem Verhalten, in hervorragender Weise für gewisse färbereitechnische Zwecke, so z. B. zum Schönen von Buchdruckfarben.

Kl. 22g. Nr. 180680 vom 2/12. 1904. [29/1. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzielung eigenartiger Farbwirkungen auf Materialien verschiedenster Art.* Diese neuen bronzierenden Farbwirkungen werden erhalten, wenn man solche Azofarbstoffe, welche in wl. Form Metallglanz zeigen, nach den üblichen Verf. der Fixierung von Bronzen u. Farblacken verwendet. Außer dem Metallglanz kommt bei diesen Farbstoffen noch ihre eigentliche Farbstoffnatur zur Geltung, u. dies führt zu einer Doppelwirkung, welche vermöge ihrer Schönheit und Eigentümlichkeit einer vielfachen Anwendung fähig ist, so besonders auch da, wo bisher Farblacke und Bronzen gesondert Verwendung finden. Werden z. B. derartige Bronzelacke auf gebogene Flächen oder auf in verschiedenem Winkel zueinander geneigte Flächen aufgetragen, so macht sich an den Stellen, welche das Licht direkt ins Auge zurückwerfen, der Metallglanz bemerkbar, während die dunklen Stellen ein eigentümliches Leuchten der Farbe als solche erkennen lassen. Auf Tapeten, z. B. mit erhaben gepreßten Mustern, ist die Wirkung besonders schön. Andere schöne Effekte lassen sich erzielen, wenn die neuen bronzierenden Lacke nicht über die ganze Fläche, sondern in Mustern (Streifen, Flecken u. dgl.) aufgetragen werden, und man dabei den Grund in anderer, z. B. in derjenigen Farbe hält, welche der Farbe des Glanzes komplementär ist, so daß sich die beiden Effekte gegenseitig verstärken. Auch durch gleichzeitige Verwendung verschieden gefärbter oder in verschiedenen Metalltönen schimmernder Salze desselben Farbstoffes lassen sich neue eigenartige Wirkungen erzielen. Verwendung finden daher die neuen Farblacke besonders zur Herst. von Anstrichfarben in der Tapetenfabrikation, zur Herst. von Buntpapier, von bedruckten und gespritzten Papieren aller Art. Folgende Azofarbstoffe kommen für das neue Verf. in Betracht: p-Nitranilino-sulfosäure (diaz.) +  $\beta$ -Naphthol (Pat. 128456, vgl. C. 1902. I. 550). p-Nitranilino-benzylsulfosäure (diaz.) +  $\beta$ -Naphthol (Pat. 150366, vgl. C. 1904. I. 1307). Ben-

zidin (tetr.) + 2 Mol.  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure-2,3,6. p-Nitranilin (diaz.) +  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure (F. 216°). p-Nitranilin-o-carbonsäure (diaz.) +  $\beta$ -Naphthol. p-Amino-salicylsäure (diaz.) +  $\beta$ -Naphthol. Anilin (diaz.) +  $\beta$ -Oxynaphthoesäure (F. 216°). p-Nitranilin-o-sulfosäure (dia.) +  $\beta$ -Naphthol, reduziert.

Kl. 22g. Nr. 181192 vom 12/9. 1905. [7/2. 1907].

August Wilkening, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines Leinölersatzes*. Zur Herst. eines Leinölersatzes, der zur Grundierung von mit Ölfarben zu streichenden Wänden bestimmt ist, werden grüne *Ölseife*, *Bernsteinlack*, *Sikkativ* u. W., etwa im Verhältnis von 25:17:3:55, miteinander vermischt und gekocht.

Kl. 22h. Nr. 181193 vom 18/3. 1903. [16/2. 1907].

(Für die diesem Patent zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der österreichischen Aum. vom 3/3. 1903 anerkannt.)

Wladislaus Leppert, Warschau, Moses Rogovin, Wien u. Albert Rudling, Wandsbeck bei Hamburg, *Verfahren zum Kochen von trocknenden Ölen für sich allein oder in Gemisch mit Harzen u. dgl. unter Luftabschluß*. Zur Abkürzung der *Kochdauer* soll das Kochen der trocknenden Öle nun unter Anwendung von *Vakuum* erfolgen. Dabei ist die Temperatur langsam und stufenweise zu erhöhen von etwa 150—180° auf 200—250° u. schließlich längere Zeit auf 300—340°. Das Prod. der Vakuumkochung ist ein hellgelber, sehr angenehm mildriechender und dicker *Firnis*, in seiner Konsistenz etwa der unter dem Namen „starker Firnis“ bekannten Handelsqualität entsprechend, der schnell und sicher erhärtet, ohne nachzukleben.

Kl. 23a. Nr. 180207 vom 25/4. 1906. [23/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170543 vom 11/9. 1902; vgl. C. 1906. II. 730.)

Carl Kaas, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Kienöl*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß an Stelle der wss. Alkalien, bzw. Erdalkalien trockenes Alkali, bzw. Erdalkali zur Anwendung kommt.

Kl. 23a. Nr. 180499 vom 14/3. 1905. [1/2. 1907].

Albert Hesse, Deutsch-Wilmersdorf, *Verfahren zur Entfernung der schlecht-riechenden Bestandteile aus Kienölen und in gleicher Weise gewonnenen Harzdestillationsprodukten*. Russisches, polnisches und andere Terpentinöle (richtiger Kienöle), ebenso das *amerikanische Holzöl* (wood oil), besitzen im Gegensatz zu dem französischen und amerikanischen Terpentinöl infolge ihres schlechten Geruches einen geringeren Handelswert wie diese. Es gelingt nun, die schlecht riechenden Bestandteile dadurch zu entfernen, daß man die eventuell in bekannter Weise mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxyd vorgereinigten Öle unter Zusatz kleiner Mengen eines *Alkali- oder Erdalkalimetalles* mit oder ohne Anwendung von *Vakuum* destilliert. Da durch die Einw. der genannten Metalle die den unangenehmen Geruch verursachenden Bestandteile in nicht flüchtige Verbb. übergeführt werden, so erhält man bei eventueller Wiederholung des Verf. ein von den schlecht riechenden Verbb. völlig freies Destillat.

Kl. 23a. Nr. 180719 vom 27/1. 1905. [14/2. 1907].

Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig, *Verfahren zur Darstellung künstlicher Wohlgerüche*. Zur Herst. künstlicher Wohlgerüche werden künstliche oder natürliche Riechstoffe bzw. Mischungen derselben nunmehr anstatt mit tierischem Moschus, mit dem aus dem rohen *Moschusöl* durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge gewonnenen *Muscon* vermischt. Dieses *Keton*,  $C_{18}H_{30}O$ , vom  $K_p$ , 142—145°

$D^{15}$ . 0,9268—0,9320 u. dem Brechungsindex  $n_D^{25} = 1,4790$  wird in reinem Zustande oder in einem Grade der Reinheit, welcher mindestens der aus dem rohen Moschusöl bei der Vakuumdestillation erhältlichen Fraktion von F. 105—158° entspricht, verwendet. Das in A. in jedem Verhältnis 1, in W. swl. Keton geht mit substituierten Ammoniakem, z. B. Semicarbazid, Hydroxylamin etc. Verbb. ein; charakteristisch ist das *Semicarbazon*, F. 133—134°, weiße feine geruchlose Krystalle.

**Kl. 23a. Nr. 181400** vom 30/11. 1904. [5/3. 1907].

Halvor Breda, Charlottenburg, *Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salzen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen*. Anstatt des bisher zu diesem Zweck benutzten *Acetons* werden nunmehr seine zwischen 67 u. 170° sd. *Homologen*, und zwar bei solchen Temperaturen verwendet, daß ein Mitlösen der Seifen nicht stattfindet. Letzteres ist darin begründet, daß in der Kälte, bzw. bei nur wenig erhöhter Temperatur die Lösungsfähigkeit der höheren Ketone für Fette mit steigendem Mol.-Gew. zunimmt, und die Lösungsfähigkeit für W. und wasserlösliche Substanzen mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt.

**Kl. 23a. Nr. 181401** vom 19/3. 1905. [7/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181400 vom 30/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Halvor Breda, Charlottenburg, *Verfahren zur Extraktion von Fetten aus ihren Gemischen mit Seifen und Salzen, Oxyden oder anderen anorganischen Stoffen*. Das Verf. wird nun dahin abgeändert, daß die höher sd. *Homologen* des *Acetons* bei solchen Temperaturen angewendet werden, daß außer den Fetten sich auch die Seifen lösen, worauf letztere dann durch Abkühlen wieder ausgeschieden werden. Um dem Gelatinieren der erkaltenden *Lsg.* vorzubeugen, werden niedrig sd. Ketone den höher sd. zugesetzt.

**Kl. 23b. Nr. 180637** vom 12/7. 1905. [7/2. 1907].

Philipp Porges, Wieu, und Richard Neumann, Brünn, *Verfahren zur Abscheidung von Paraffin aus Paraffinölen*. Die Abscheidung des *Paraffins* geschieht mittels in das *Paraffinöl* eintauchender scheibenförmiger Kühlelemente, von welchen das an ihnen abgeschiedene *Paraffin* mittels Schab- oder Rührwerke zwecks Erzielung einer möglichst großen Kühlwirkung beständig entfernt wird.

**Kl. 26a. Nr. 181126** vom 14/1. 1905. [21/2. 1907].

Ernst Trainer, Wolfach, *Verfahren zur Gas- und Koksbereitung aus der Abfallauge der Sulfid-Cellulose-Fabrikation durch Abdampfen der mit Alkali- oder Erdalkaliverbindungen versetzten Lauge und Destillieren des in ziegelförmige Stücke gepressten Abdampfrückstandes*. Anstatt die Lauge vor dem Eindampfen wie bisher mit Holzkohlenpulver zu vermischen, werden der mit Alkali- oder Erdalkaliverbb. versetzten Lauge nunmehr fein verteilte *Braunkohle* oder magere *Steinkohle* u. ev. noch solche anorganische Verbb. zugefügt, welche, wie *Silicate*, während des Vergasungsprozesses verschlacken können, um dadurch dem verbleibenden Koks größere Festigkeit zu verleihen, während andererseits ein besseres Gas als bisher erzielt wird.

**Kl. 26a. Nr. 181063** vom 29/4. 1906. [21/2. 1907].

Gewerkschaft Messel, Grube Messel bei Darmstadt, *Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasgemengen*. Das Verf. beruht auf der Fähigkeit der wasserlöslichen *Eisenoxydsalze organischer Oxy-carbonsäuren*, namentlich der *Milchsäure*, *Schwefelwasserstoff* zu *Schwefel* zu oxydieren und dabei *Eisenoxydulsalze* zu liefern, die von *Luftsauerstoff* auch bei Anwesenheit von freier *Oxysäure* zurück-

oxydiert werden, was bei den anorganischen Eisenoxydulsalzen, namentlich bei Anwesenheit freier Mineralsäure, wie sie bei der Reduktion der Oxydsalze entsteht, nur äußerst langsam geschieht. Daraus ergibt sich das Verf, welches namentlich zur Reinigung von *Leuchtgas* dienen soll, ohne weiteres.

Kl. 26a. Nr. 181384 vom 30/6. 1905. [20/2. 1907].

Franz Brunck, Dortmund, *Verfahren zur Entteerung der heißen Gase der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl. zum Zwecke der Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks in fester Salzform durch Waschen mit konzentrierter Säure*. Um den Teer vor dem Eintritt der h. Gase in die S. zu entfernen, werden die Gase nunmehr vor dem Zusammentreffen mit der S. bei einer Temperatur *zentrifugiert*, welche die Kondensation ihres Gehaltes an Wasserdämpfen ausschließt: Auf diese Weise werden die Gase so weit von Teer befreit, daß sich im Säurewascher nur noch eine sehr geringe Teermenge und dabei in so dünnflüssigem Zustande ausscheidet, daß sie rasch abfließen kann.

Kl. 26a. Nr. 181846 vom 20/9. 1904. [13/3. 1907].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation oder Vergasung von Brennstoffen durch Behandlung mit Säure oder saurer Lauge unter vorheriger Teerabscheidung*. Um ein Verdünnen des Säurebades zu verhindern, werden die zwecks rationeller Teerabscheidung entsprechend abgekühlten Gase, zweckmäßig mittels der überschüssigen Wärme der Rohgase oder durch Abhitze, wieder so hoch erhitzt („überhitzt“), daß der Konzentrationsgrad der S. oder sauren Lauge nicht durch Wasserabscheidung beeinflußt wird. Daher können die durch Kondensation des schon im Rohgase an S. gebundenen Ammoniaks mit dem Kondenswasser geb. Salzlsgg. zweckmäßig nach vorheriger Eindampfung, in bekannter Art in einer Destillierkolonne mit Kalk und Wasserdampf abgetrieben, und deren Dämpfe in das Sättigungs-(Säure-)bad eingeleitet werden.

Kl. 28a. Nr. 181727 vom 26/9. 1905. [5/3. 1907].

Arthur Weinschenk, Mainz, *Verfahren zum Entkalken von Häuten*. Bei Entfernung der alkal. Enthaarungsmittel (Kalk, Schwefelnatrium) mittels organischer SS., wie Essigsäure und Milchsäure, tritt leicht eine *Schwellung der Häute* ein; um dies zu verhindern, werden nunmehr zu den bisher verwendeten, wasserlösliche Kalksalze bildenden Carbonsäuren so viel *Pyridin* oder dessen *Homologe* der *Pyridin-* und *Chinolinreihe* zugesetzt, bis die Fl. Methylorange nicht mehr rötet. Es wird auf diese Weise mit Leichtigkeit ein Säuregrad erreicht, welcher nicht mehr schwellend wirkt.

Kl. 29b. Nr. 180397 vom 9/7. 1905. [24/1. 1907].

Oswald John, Cöthen, Anh., u. Heinrich Wollheim, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Aufschließung und Bleichung von Torffasern*. Zur Gewinnung einer Torffaser von heller Farbe und großer Weichheit wird nunmehr die mit verd. *Flußsäure* aufgeschlossene und darauf gut ausgewaschene *Torffaser* mit *Wasserstoffsulphoxyd* gebleicht.

Kl. 29b. Nr. 181784 vom 31/1. 1905. [11/3. 1907].

Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G., Kelsterbach a/M., *Verfahren zur Herstellung geschlossener roßhaarähnlicher Fäden aus Abfällen von gewirnten Kunstfäden mittels gelöster Nitrocellulose oder Cellulose*. Um aus Abfällen gewirnter Kunstfäden geschlossene roßhaarähnliche Fäden herzustellen, wird zunächst die vor-

handene Zwirnung derartiger Abfälle durch entgegengesetzte Drehung (*Aufzwirnung*) aufgehoben, worauf die Fäden in an sich bekannter Weise mit gel. Nitrocellulose (*Kolloodium*) oder Cellulose (Lsg. von *Cellulose in Kupferoxydammoniak* oder *Chlorzink*, *Viscose* oder *Cellulosetetracetat*) zum Zweck einer festen gleichmäßigen Vereinigung getränkt werden.

**Kl. 30h. Nr. 180789** vom 15/8. 1905. [28/1. 1907].

Ludwig Sensburg, München, *Verfahren zur Überführung von Catechin in Catechugersäure*. Um eine möglichst gleichmäßige Erwärmung (150—160°) des *Catechins* zwecks Überführung desselben in *Catechugersäure* zu erzielen, wird reines Catechin oder catechinhaltiges Catechu, in eine geschmolzene, aus einem beliebigen Harze, wie *Kolophonium*, *Mastix*, *Burgunderharz* mit oder ohne Zusatz von *Stearin*, *Paraffin*, *Wachs*, *Guttapercha* oder ähnlichem bestehende *Harzmasse* eingebettet, erwärmt. Man vermeidet dadurch gleichzeitig das Dunkelwerden des *Catechins* und erhält dasselbe in feinsten Verteilung in der *Harzmasse* eingebettet, welche sich besonders als *Kaumassee* zur Behandlung von *Mund- und Zahnkrankheiten* eignet, da die wirksame Substanz ganz allmählich und stetig aus der unlöslichen *Kaumassee* herausgelöst wird.

**Kl. 30h. Nr. 181258** vom 18/8. 1905. [7/2. 1907].

Georg Hirsch, Halberstadt, *Verfahren zur Herstellung klarbleibender Mischungen starker wässriger Lösungen von Quecksilberoxycyanid und Acoin*. Beigabe von *Di-p-anisyl-p-phenetylguanidinchlorhydrat (Acoin, von HEYDEN)* nimmt den gegen *Syphilis* erfolgenden *Quecksilberoxycyanidinjektionen* die Schmerzhaftigkeit, indessen wird in konzentrierten Lsgg. des Medikaments sofort ein Nd. erzeugt, so daß das Gemisch nicht benutzbar ist. Dies wird nun dadurch vermieden, daß vor der Vermischung mit der wss. *Acoinlsg.* geringe Mengen *Salz- oder Salpetersäure* oder einer analog wirkenden S. zugesetzt werden.

**Kl. 32b. Nr. 182266** vom 16/3. 1906. [21/3. 1907].

Hugo Allendorf, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von dunklem Glase aus Braunkohlenasche*. *Magnesia- und Tonerdegehalt* der *Braunkohlenasche* verhindern die Anwendung größerer Mengen derselben als *Färbemittel von Glas* (DRP. 126728). Um dies zu ermöglichen, werden nunmehr aus der mit W. angerührten und sedimentierten Asche die *magnesia- und tonerdehaltigen Schichten* entfernt, und es wird nur noch das verbleibende Gemisch von *Eisenoxyd* und *Kalk*, sowie der verbleibende Sand mit den nötigen Zuschlägen auf *dunkles Glas* verarbeitet.

**Kl. 34i. Nr. 182405** vom 7/2. 1904. [12/3. 1907].

Ottillie Beck geb. Massinger, Regensburg, *Verfahren zur Herstellung von wärmeisolierenden Gefäßen oder dergl. aus Metall nach Art der Dewar-Weinholdtschen, bei denen der äußere Mantel mit dem inneren durch ein Zwischenstück aus wärmeisolierendem Material verbunden ist*. Zur bequemen Herst. einer dauerhaften luftdichten Verb. der beiden Metallgefäße wird zwischen äußeres und inneres Gefäß ein Ring aus einer M. von ungefähr demselben Ausdehnungskoeffizienten wie dem des Metalls (z. B. *Glasfluß*, *Email* u. dergl.) eingeschmolzen.

**Kl. 39a. Nr. 180556** vom 22/8. 1905. [31/1. 1907].

S. Axelrod, Oberschöneweide b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kautschukwaren aus Lösungen*. Um bei dem Verf. zur Herst. von *Kautschukwaren* durch wiederholtes Eintauchen des die Form gebenden Gegenstandes in *Kautschuklösungen* auch schwer flüchtige Lösungsmittel verwenden zu können, wird nun die

durch Auftragen der Kautschuklg. auf dem Gegenstand erzielte Schicht mit Kautschukfällungsmitteln, wie z. B. Aceton, A. oder dergl. in Berührung gebracht. Das Lösungsmittel löst sich in denselben, und der Kautschuk wird zu gleicher Zeit als dünne Haut gefällt. Nach dem Trocknen des Fällungsmittels, was in der Regel nur einige Minuten dauert, kann die nächste Tauchung erfolgen etc.

Kl. 39b. Nr. 180150 vom 7/9. 1904. [16/1. 1907].

Julius Neilson, Hannover-Linden, *Verfahren zum Regenerieren von Gummialfällen aller Art.* Abfälle von *vulkanisierten Gummiarten* (Kautschuk, Gutta-percha oder dergl.), auch von *Hartgummi*, werden bei geeigneter Temperatur (200—300, bezw. 80—130°) in *Harzöl* (F. 300—360°) gel. und die nicht gel. Stoffe, ein Teil der Harze und des Schwefels, sowie die mineralischen, bezw. vegetabilischen Bestandteile (Gewebe oder dergl.) durch Filtrieren abgetrennt. Aus dieser gereinigten Kautschuklg. wird sodann der *Kautschuk* mittels eines Ketons, z. B. *Aceton*, welches das Harzöl, sowie die noch vorhandenen Verunreinigungen, wie Harz, Pech, Schwefel oder dergl., löst, ausgefällt.

Kl. 40a. Nr. 180307 vom 8/8. 1903. [18/1. 1907].

O. Frölich, Berlin, *Verfahren der Zugutmachung kupferkieshaltiger Erze durch Erhitzung ohne oder mit geringer Luftzufuhr und unter Gewinnung des abdestillierbaren Schwefels.* Die Auslaugung des durch Röstung für den gewöhnlichen Auslaugeprozeß vorbereiteten *Kupferkieses* wird nun wesentlich erleichtert, wenn die Erhitzung desselben ohne oder mit geringer Luftzufuhr unter Gewinnung des abdestillierbaren *Schwefels* erfolgt. Es wird dabei der *Kupferkies* vermutlich in eine andere, *Kupfersulfür* enthaltende Verb. übergeführt, welche von den üblichen Kupferlösungsmitteln viel leichter und energischer angegriffen wird als *Kupferkies*.

Kl. 40. Nr. 180981 vom 8/1. 1905. [9/2. 1907].

Gustav Stolzenwald, Ploest, Rumänien, *Verfahren zur Zugutmachung von zinkhaltigem Gut unter gleichzeitiger Ausnutzung des in Zinkhüttenrückständen enthaltenen Zink- u. Kohlenwasserstoffgehaltes.* Nach diesem Verfahren wird ein Gemisch aus zinkhaltigem Gut und *Zinkhüttenrückständen* im Fortschaufelungssofen ohne weiteren Zusatz erhitzt.

Kl. 40a. Nr. 181409 vom 8/12. 1905. [21/2. 1907].

Robert Goldschmidt, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von solchen Metallen, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, durch Erhitzen von geeigneten Verbindungen dieser mit Zuschlägen in einer Stickstoffatmosphäre.* Die Reduktion schwer reduzierbarer Oxyde, insbesondere die der seltenen Erdmetalle in Ggw. von überschüssigem Magnesium in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre und Zersetzung des gebildeten Hydrids oder Nitrids zwecks Gewinnung schwer schmelzbarer oxydfreier Metalle ist bekannt. Dieses Verf. wird nun dahin abgeändert, daß man geeignete Verbb. solcher Metalle, z. B. ihre Halogenverbb., mit solchen als Zuschläge verwendeten Metallen (Hilfsmetallen), z. B. *Eisen* oder *Aluminium*, in einer *Stickstoffatmosphäre* erhitzt, welche mit dem Halogen oder dergl. flüchtige, bezw. exothermische Verbb. bilden, worauf das entstandene Nitrid in der bekannten Weise in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird. Hierbei wird unter Entstehung von *Ammoniak* das zu gewinnende *Metall* in rein metallischer Form gewonnen. Auf diese Weise lassen sich alle Metalle der ersten drei Gruppen in rein metallischem Zustande aus ihren Verbb. abspalten. Der Prozeß wird durch Gleichungen 1—3 für ein zweiwertiges, durch Gleichung 4 u. 5 für ein einwertiges zu gewinnendes Metall ausgedrückt:

1.  $3 \text{MCl}_2 + 3 \text{Fe} + 2 \text{N} = \text{M}_3\text{N}_2 + 3 \text{FeCl}_2$ ;
2.  $3 \text{MCl}_2 + 2 \text{Al} + 2 \text{N} = \text{M}_3\text{N}_2 + 2 \text{AlCl}_3$ ;
3.  $\text{M}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 3 \text{M} + 2 \text{NH}_3$ ;
4.  $3 \text{MCl} + \text{Al} + \text{N} = \text{M}_3\text{N} + \text{AlCl}_3$ ;
5.  $\text{M}_3\text{N} + \text{H}_2 = \text{NH}_3 + 3 \text{M}$ .

Natürlich lassen sich beide Phasen des Verf. auch in eine zusammenlegen, indem man die Erhitzung des zu gewinnenden Metalls mit einem Hilfsmetall (Eisen oder Aluminium) gleich in einer *Stickstoff-Wasserstoffatmosphäre* vornimmt.

Kl. 40c. Nr. 182478 vom 16/3. 1906. [16/3. 1907].

Clinton Paul Townsend, Washington, *Verfahren zur Reduktion sulfidischer Erze, namentlich von Bleiglanz, mittels Elektrolyse unter Anwendung eines schmelzflüssigen Halogensalzes als Elektrolyten, in welchen die Erze eingetragen werden.* Das bei diesem Verf. bisher als schmelzflüssiger Elektrolyt benutzte *Blei- oder Zinkchlorid* wird nunmehr durch ein solches Salz eines elektropositiven Metalls ersetzt, welches, wie *Halogenalkali*, bezw. *Halogenerdalkali*, das Erz, insbesondere *Bleiglanz*, nicht unmittelbar eingreift, während in ihm das Erz mit der Kathode in Berührung gebracht wird. Dabei läßt man vorteilhaft das zu reduzierende Erz unterhalb des Elektrolyten auf geschmolzenem Metall, insbesondere dem reduzierten Metall, schwimmen.

Kl. 42k. Nr. 182414 vom 24/2. 1906. [16/3. 1907].

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., *Manometer zur Messung kleiner Drucke.* Auf die sehr empfindliche, weil sehr dünne Membran dieses Manometers wirken zwei mit ihren einander gegenüberliegenden Enden unmittelbar auf die Membran aufliegenden Spiralfedern von entgegengesetzten Seiten ein. Die Membran selbst besteht aus einem mit sehr kurzen Wellen versehenen und dann noch einmal in größeren Wellen gebogenem Metallblech.

Kl. 42i. Nr. 182326 vom 1/3. 1906. [19/3. 1907].

Hausmann A.-G. Schweiz. *Medizinal- u. Sanitätsgeschäft*, St. Gallen, *Verfahren zur annähernden Bestimmung des Urinzuckergehaltes.* Der vorher anderweitig auf das Vorhandensein von Zucker untersuchte Harn wird mit Kali- oder Natronlauge gekocht und die Färbung dieses Harns mit der einer Normalfl. verglichen. Bei entsprechender Verdünnung werden dann beide Fl. die gleiche Farbe aufweisen, und der Gehalt an Zucker wird durch die Menge des Wasserzusatzes festgestellt, bezw. läßt sich auch gleich an einer Skala direkt ablesen.

Kl. 42i. Nr. 182415 vom 15/4. 1906. [15/3. 1907].

Artur Kröner, Leipzig, *Verfahren zur Bestimmung der Gasdichte durch aerostatische Druckmessung.* Dieses Verf. zur fortlaufenden selbsttätigen Bestimmung der Dichte von strömenden Gasen, im besonderen des *Kohlensäuregehaltes von Verbrennungsgasen* beruht auf der Messung des Unterschieds der statischen Drucke zweier Gassäulen von gleicher Höhe.

Kl. 48b. Nr. 180940 vom 2/12. 1905. [2/2. 1907].

Friedrich Hardenberg und Otto Beier, Oelde, Westf., *Verfahren und Vorrichtung zum Überziehen von Metallgegenständen mit Metallen oder Legierungen im Schmelztiegel.* Um die Berührung der zu überziehenden Gegenstände mit den mechanischen Verunreinigungen des Metallbades zu verhindern, wird der Schmelztiegel durch einen die Gegenstände aufnehmenden und die Unreinigkeiten des Metallbades zurückdrängenden, trichterförmigen und oben verschließbaren Einsatz (einer

Art zweitem, unten offenen Tiegel) abgeschlossen. Hierbei wird gleichzeitig der Druck der eingeschlossenen Gase zur Hervorbringung gleichmäßiger Metallüberzüge nutzbar gemacht.

**Kl. 28a. Nr. 181737** vom 11/11. 1905. [23/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 170085 vom 20/10. 1903; vgl. C. 1906. II. 837.)

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zum Veredeln von Aluminiumlegierungen durch Glühen und Abschrecken*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin weiter ausgebildet, daß das Glühen und Abschrecken im Bereiche eines Temperaturintervalles erfolgt, das durch eine 10° unter dem E. gelegene Temperaturgrenze einerseits und durch eine 30° unterhalb des für die betreffende Legierung gefundenen kritischen Punktes  $\beta$  (*Recalcescenzpunkt*) gelegene Temperaturgrenze andererseits bestimmt ist.

**Kl. 48a. Nr. 182421** vom 7/2. 1906. [14/3. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163545 vom 9/8. 1904; vgl. C. 1905. II. 1704.)

Albert Lang, Karlsruhe, *Verfahren zum Oxydieren und Färben oder Emaillieren von Aluminiumgegenständen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß die Oberfläche des Aluminiums, durch solche Metallverbindungen zur Oxydation gebracht wird, die zugleich farbige Ndd. bilden oder vollständig zu Metallndd. reduziert werden können, wie z. B. die Metallchloride, nach deren Fixierung, z. B. durch Glühen, Farben, Lacke oder galvanische Ndd. auf die Oberfläche aufgebracht werden können.

**Kl. 53a. Nr. 180557** vom 11/7. 1905. [28/1. 1907].

Friedrich Keller, Bingen a. Rh., *Verfahren zur Konservierung von frischem Eigelb*. Der Verwendung des Methylalkohols als Konservierungsmittel für ausgeschlagenes frisches Eigelb steht der Umstand entgegen, daß schon 8—10% das Eigelb zum Gerinnen bringen; dies soll nun durch einen Zusatz solcher Stoffe verhindert werden, welche, wie Neutralsalze, Alkalien, Alkalicarbonate oder auch SS., das im Eigelb enthaltene *Ovovitellin* zu lösen geeignet sind.

**Kl. 53e. Nr. 181075** vom 17/7. 1904. [31/1. 1907].

Franz Mráz, Prag, *Konservierungsmasse zum Überziehen von Nahrungsmitteln*. Einen festen u. schnell erhärtenden Überzug zwecks Konservierung von Nahrungsmitteln, der nicht saftentziehend wirkt, Geschmack u. Aroma nicht beeinträchtigt u. gesundheitsunschädlich ist, erhält man, wenn man der *Glyceringelatine Knochenmehl* zusetzt.

**Kl. 53e. Nr. 179822** vom 14/8. 1904. [29/1. 1907].

Alexander Sichter, Leipzig, *Verfahren zur Fettbestimmung in Milch*. Bei der *alkalibutyrometrischen Fettbest. in Milch* soll nun *Isobutylalkohol* mit oder ohne Zusatz von fettlöslichen Farbstoffen als fettlösendes Mittel anstatt des bisher benutzten Amylalkohol, vor dem er Vorzüge besitzt, angewendet werden.

**Kl. 53e. Nr. 181051** vom 16/9. 1904. [2/2. 1907].

Paul Funke & Co., Berlin, *Verfahren zur volumetrischen Milchfettbestimmung durch alkalische Lösungen*. Um bei der Milchfettbestimmung unter Verwendung alkal. Lsgg. eine Bräunung des Milchezuckers zu verhindern, wird neben den alkal. Lsgg. *Borsäure* verwendet.

**Kl. 53e. Nr. 181918** vom 8/3. 1905. [9/3. 1907].

Rudolf Emmerich, München, *Verfahren zur Verbesserung der Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit von sterilisierter Milch*. Bei der Sterilisierung der Milch durch an-

haltendes Kochen werden auch die bei der Milchverdauung eine wichtige Rolle spielenden Enzyme, z. B. *Katalase*, *Oxydase* etc. vernichtet. Um die sterilisierte Milch nun wieder verdaulich zu machen, wird ihr vor dem Genuße eine keimfreie Lsg. der genannten Enzyme, die event. noch *Labferment*, ein *proteolytisches Ferment* und ein *bakteriolytisches Enzym* enthält, zugesetzt. Die Patentschrift gibt eine ausführliche Anweisung zur Herst. einer solchen Lsg.

**Kl. 53i. Nr. 181965** vom 5/3. 1905. [7/3. 1907].

**Willem Jansen Jan Hendrikszoon, S'Gravenhage, Verfahren zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln aus Lösungen von Bluteiweißstoffen, insbesondere aus Blutserum.** Zur Herst. dieser Nährpräparate, insbesondere aus Blutserum, werden die genannten Lsgg. (Blutserum nach Zusatz einer geringen Menge Alkali zwecks Bindung der übelriechenden Fettsäuren) im Vakuum bei einer zur Koagulation nicht ausreichenden Temperatur bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, worauf der erhaltene Sirup zwecks Entfernung der Blutsalze, des Harnstoffs und seiner Verbindungen und dergleichen der Dialyse unterworfen, die gewonnene Eiweißlösung mittels Ozon sterilisiert und entfärbt und das erhaltene Prod. in bekannter Weise unter Zusatz von Mehl, Fruchtsäften, Zucker und dergleichen zu Nahrungs- und Genußmitteln verarbeitet wird.

**Kl. 57b. Nr. 180947** vom 26/9. 1905. [5/2. 1907].

**Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, Verfahren zur Überführung von Bildern aus Kobaltoxydverbindungen in Bilder aus Manganoxydverbindungen.** Die *Tönung* der *Kobaltbilder* bietet Schwierigkeiten; um diese zu vermeiden, werden dieselben nunmehr durch Behandlung mit einer Lsg. von *Maganoacetat* oder einem anderen Manganosalz, gegebenenfalls unter Zusatz von *Alkaliacetat*, in *Bilder aus Manganoxydverbindungen* übergeführt, welche dann in bekannter Weise mit geeigneten Farbstoffbildnern, insbesondere *Aminen*, deren *Derivaten* und *Salzen*, gefärbt werden. Beide Operationen lassen sich auch vereinigen, indem ein mit einem Manganosalz versetztes Farbstofftonbad zum *Tönen* der *Kobaltbilder* benutzt wird.

**Kl. 57b. Nr. 180948** vom 13/10. 1905. [3/2. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157411 vom 23/8. 1903; vgl. C. 1905. I. 639.)

**Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz, Verfahren zur Überführung von Silberbildern in Bilder aus höheren Oxyden des Mangans sowie zum Tönen von Silberbildern.** Die Verf. des Haupt- und ersten Zus.-Pat. 161406 (vgl. C. 1905. II. 870) werden nun dahin abgeändert, daß an Stelle der nur schwierig darstellbaren Manganisalze, *Manganosalze* zur Ersetzung des Silbers durch Manganoxydverb. verwendet werden; zu dem Ende werden die *Bromsilberbilder*, *Positiv* oder *Negativ*, in ein Bad eines Manganosalzes und *Ferricyankalium* eingetaucht, wodurch sich an Stelle des Silbers im Bilde *Manganoferrocyamid* bildet.

**Kl. 78c. Nr. 180587** vom 3/1. 1906. [28/1. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180052 vom 28/9. 1905; vgl. C. 1907. I. 1083.)

**Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W., Verfahren zur Regenerierung von Abfallsäure durch Elektrolyse.** Das Verf. des Hauptpat. zur *Konzentration* verd. *Salpetersäure* wird nun zur *Auffrischung der Nitrierabfallsäure* in der Weise benutzt, daß dieselbe als *Anodenflüssigkeit* dient, während als *Kathodenflüssigkeit* verd. *Salpetersäure* verwendet wird.

**Kl. 78c. Nr. 180685** vom 23/5. 1902. [28/1. 1907].

**Christian Emil Bichel, Hamburg, Verfahren zur Gelatinierung von Nitro-**

*glycerin*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß zur Gelatinierung von Nitroglycerin, nicht Kollodiumwolle, verwendet wird, sondern eine Lsg. von *kolloiden Stoffen* (z. B. *Leim, Gelatine* oder dergl.) in hierzu geeigneten Fll., welche einen höheren Kp. haben als W. Ein für diese Zwecke vorzüglich geeignetes Lösemittel ist z. B. *Glycerin*, welches Leim in genügender Menge löst. Die Lsg. des Leimes in Glycerin erfolgt in der Wärme unter stetem Umrühren. Nach Erkaltung vermag die *Leimgelatine* gleichfalls bei gutem Umrühren unter Erwärmen bis zur fünf-fachen Menge *Nitroglycerin* aufzunehmen und festzuhalten. Es entsteht auf diese Weise eine zähe, seidenglänzende Gelatine, welche in jeder Beziehung dasselbe äußere Verhalten zeigt wie die aus Kollodiumwolle u. Nitroglycerin hergestellten Gelatinen und welche sich in derselben Weise als Sprenggelatine u. zur Herst. von Gelatine-dynamit und anderen plastischen Sprengstoffen verwenden läßt.

Kl. 78c. Nr. 180724 vom 2/12. 1904. [29/1. 1907].

**Hermann Schöneweg**, Goffontaine (Rheinprovinz), *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem Pulver*. Das Verf. zur Herst. von rauchschwachem Pulver besteht darin, daß *Trinitrotoluol* und *Pikrinsäure* in h. A., Bzl. oder sonstigem geeigneten Lösungsmittel gelöst und dann mit *Nitrocellulose* gemischt u. getrocknet werden; dabei kann die Pikrinsäure durch Trinitrokresol ersetzt werden.

Kl. 78c. Nr. 181385 vom 19/3. 1904. [4/3. 1904].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg b. Potsdam, *Verfahren zur Darstellung von Dinitroglycerin*. Das Verf. zur Darst. von *Dinitroglycerin* besteht darin, daß man Glycerin bei etwa 18–20° mit der vier- bis siebenfachen Menge einer Mischsäure nitriert, welche in 100 Gewichtsteilen 8–12 Gewichtsteile W., 60–70 Gewichtsteile Schwefelsäuremonohydrat u. 15–32 Gewichtsteile Salpetersäuremonohydrat enthält, u. dann aus der so erhaltenen Lsg. das Dinitroglycerin in üblicher Weise abscheidet. Das so gewonnene Dinitroglycerin stellt ein farbloses und schwach gelbliches Öl vom D. 1,47 bei 15° dar. Es erstarrt zu einer glasigen Masse erst bei unter 30° liegenden Temperaturen und siedet unter einem Drucke von 15 mm Quecksilber konstant bei 146°. In Ä., A., Aceton ist es ll. In W. von 15° löst es sich etwa im Verhältnis 1 : 20, noch leichter in verd. SS. (etwa 1 : 15). Dinitroglycerin schmeckt brennend und hat auf die Kopfnerven eine ähnliche giftige Einw. wie Trinitroglycerin. Dinitroglycerin ist explosiv. In TRAUZLSchen Bleiblock geschossen, erzeugt eine Mischung von 7,5 g Dinitroglycerin und 2,5 g Kieselgur eine Ausbauschung von 290 cem (10 g 75%<sub>ig</sub>. Gurdynamit ergab eine solche von 345 cem). Gegen Stoß und Schlag ist es erheblich weniger empfindlich als Trinitroglycerin. Dinitroglycerin läßt sich esterifizieren, z. B. nach den üblichen Methoden der Esterifizierung von Alkoholen. Mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid etc. reagiert es unter B. der entsprechenden Acetyl-, bzw. Benzoyl-ester. Diese Ester besitzen ein hohes Gelatinierungsvermögen gegenüber nitrierter Cellulose, nitrierter Stärke, Nitroglycerin, Nitrokohlenwasserstoffen etc., sie sind nicht hygroskopisch, lösen sich leicht in Ä., A., Aceton, sind unl. in W.; sie können daher in der Fabrikation von Pulver, Celluloid etc. die Stelle des Nitroglycerins, Camphers etc. vertreten. Die niedrige Gefrieretemperatur des Dinitroglycerins läßt es als Zusatz erscheinen, um das *Gefrieren von Nitroglycerinstoffen* zu verhindern. Überhaupt eignet sich das Dinitroglycerin selbst, wie seine Ester, für Sprengzwecke, sei es für sich allein oder als Zusatz zu Sprengstoffgemischen.