

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 3.

17. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Van den Broek, *Das α -Teilchen und das periodische System der Elemente.* Nach den neuesten Messungen von RUTHERFORD besitzt das α -Teilchen das At.-Gew. 2. Ein solches „Alphon“ kann als Urelement gedacht werden, obwohl die Atomgewichte der einzelnen Elemente durchaus nicht ganze Vielfache von 2 sind. Jedem Element kann ein Multiplum von 2 zugeordnet werden, von dem sich sein At.-Gew. nur um ein geringes unterscheidet. Allerdings betragen diese Abweichungen im Maximum 17%. Andererseits heben sich diese Abweichungen bei der Summierung aller Atomgewichte vollständig heraus. Auf O = 16 bezogen, ist nämlich die Summe aller Atomgewichte = 7723,65, die Summe der entsprechenden Multipla von 2 = 7728, also nur um 0,06% verschieden. Man kann also schließen, daß die Elemente nur sekundäre Abänderungen von Aggregaten von Alphonen sind. (Ann. der Physik [4] 23. 199—203. 28/5. [11/3.] Noordwyk.) SACKUR.

Herbert Freundlich, *Über Kolloidfällung und Adsorption* (cf. S. 7). Setzt man einem Sol einen Elektrolyten zu, so hört die BROWNSche Bewegung der suspendierten Teilchen, die die Stabilität des Sole bestimmt, auf. Für den Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit (nach Sinn und Größe) und Stabilität, sowie für die Adsorption der fallenden Elektrolyte durch die Flocken werden Versuchsreihen wiedergegeben, ebenso für das Fällungsvermögen verschiedener Elektrolyte.

Die von der Gewichtseinheit des adsorbierenden Stoffes adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ ist nicht der Konzentration der Lsg. c proportional, sondern es gilt die Gleichung $\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}}$, wo α und $\frac{1}{p}$ Konstanten sind. $\frac{1}{p}$ liegt durchweg zwischen den Werten 0,1 und 0,4. Das Gesetz gilt für die Adsorption von Molekeln und von Ionen. Zwei Stoffe, also auch zwei Ionen, werden in erster Annäherung unabhängig voneinander adsorbiert. Die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, ist von der Natur der adsorbierenden Körper in weitgehendem Maße unabhängig. Die von den Flocken aufgenommene Ionenmenge ist von der Gesamtmenge des zur Fällung zugefügten Elektrolyten unabhängig. In erster Annäherung geht der Fällungswert γ vermindert um die adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$ der Konzentration c parallel. $\frac{x}{m}$, für Blutkohle bestimmt, und das Fällungsvermögen, für As₂S₃ bestimmt, gehen deutlich parallel, falls das Kation stärker adsorbiert wird als das Anion. Ist, wie bei organischen Salzen der Leichtmetalle, das Gegenteil der Fall, so wird die zum Fällern nötige Konzentration des Kations um so größer, je mehr das Anion den Platz an der Oberfläche fortnimmt. Kaliumformiat fällt stärker als

Acetat, dieses stärker als Citrat, weil das Citrat anion das adsorbierbarste, das Formiat anion das am wenigsten stark adsorbierte ist. Der dritte Fall, daß Anion und Kation gleich stark adsorbiert werden, läßt sich bei geringer Neigung zur Adsorption leicht auf die vorigen Fälle zurückführen.

Die Arbeitshypothese des Vf. erlaubt, die sehr verwickelten Verhältnisse der Elektrolytfällung von einem einheitlichen Standpunkte zu übersehen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 321—31. Mai. [12/3.] Leipzig.) W. A. ROTH-Greifswald.

Walter P. White, *Die Konstanz der Thermolemente.* (Physikal. Ztschr. 8. 325—38. 15/5. — C. 1907. I. 1086.) SACKUR.

P. Rohland, *Über die Ionen- und chromophore Indicatortheorie.* HANTZSCH bemerkte in einer Arbeit über Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1090; C. 1906. I. 1546) zu der Arbeit des Vf. über einige neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge (Chem.-Ztg. 29. 599; C. 1905. II. 538), Vf. habe sich ohne Berücksichtigung der Arbeiten HANTZSCHs gegen die von STIEGLITZ entwickelten Theorien der Indicatoren gewendet. Hierzu bemerkt Vf., daß die von HANTZSCH gegebenen Tatsachen Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades seien wie die Annahme der Indicatortheorie. Tatsache ist nur, daß z. B. Phenolphthalein in saurer Lsg. farblos, in schwach alkalischer rot, in stark alkal. farblos, in wiederum durch W. verd. rot gefärbt ist. Im Anschluß hieran rekapituliert Vf. die Einwendungen aus seiner oben angezogenen Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2172—74. 8/6. [27/3.] Stuttgart. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

H. Baerwald, *Über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei tiefen Temperaturen.* Zu den Versuchen dienten verschiedene Sorten von Kohle, und zwar Kohle aus Cocosnußkern, -schale, Lindenholz und Holundermark, die sich durch Porosität sehr beträchtlich unterschieden. Es wurde sowohl die Gasabgabe bei hohen Temperaturen wie die Aufnahme bei tiefen untersucht. Bei den ersten Verss. ließ der Vf. zuerst die Kohle bei Zimmertemperatur sich mit dem betr. Gase, nämlich H_2 , O_2 , Luft, N_2 und Kohlendioxyd sättigen und erhitze dann auf konstante Temperatur, bis kein Gas mehr abgegeben wurde. Es ergab sich, daß sich auch bei 500° keine vollständige Entgasung erzielen ließ. Die permanenten Gase verhalten sich ziemlich gleichartig, nur CO_2 nimmt eine Sonderstellung ein, offenbar weil die Adsorption in der Nähe ihres kritischen Punktes erfolgt war. Adsorption und Abgabe verläuft um so rascher, je poröser die Kohle ist, weil die Diffusion im Innern für die Geschwindigkeit maßgebend ist. Bei den Adsorptionsversuchen wurde die Kohle zuerst über 500° erhitzt und dann einer Temperatur von 20 bis -180° in Ggw. des Gases ausgesetzt. Nach etwa 10 Minuten hatte sich stets Gleichgewicht eingestellt, und die pro ccm Kohle aufgenommene Gasmenge konnte als Funktion der Temperatur dargestellt werden. Die entsprechenden Kurven steigen erst flach, dann sehr steil mit sinkender Temperatur. Der steile Ast beginnt bei um so tieferer Temperatur, je schwerer das betr. Gas kondensierbar ist. Kohle ist der einzige bekannte Stoff, bei dem die Aufnahmefähigkeit für Gase so stark von der Temperatur abhängig ist. Besondere Verss. des Vf. zeigten, daß *Palladium* und *Platinasbest* bei der Temperatur der fl. Luft nur wenig mehr Wasserstoff okkludieren als bei Zimmertemperatur. (Ann. der Physik [4] 23. 84 bis 106. 28/5. [29/3.] Freiburg i. B. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. Rudolf, *Die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption.* Wenn das BEERsche Gesetz gilt, muß für gefärbte Lsgg. der Extinktionskoeffizient

proportional der Konzentration sein. Ist aber der gefärbte Stoff ein Ion, so muß er sich bei wachsender Verdünnung im Sinne fortschreitender Dissoziation ändern. Eine entsprechende Änderung erfährt er nach den Verss. von VIERORDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 34. 1872) in Lsgg. von Eisenrhodanid, in denen nur die ungespaltene Molekel die Farbe verursacht, und ebenso in sehr verdünnten Lsgg. von Fuchsin, in denen das Kation der Träger der Farbe ist. In den letzteren kann man den Dissoziationsgrad aus der Veränderung des Extinktionskoeffizienten berechnen und erhält eine sehr gute Bestätigung des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes; des ist bemerkenswert, weil die Leitfähigkeitsmethode in solch verdünnten Lsgg. ($< 1/33000$ -n.) vollständige Dissoziation anzeigen würde. Es folgt also, daß die Lichtabsorption gerade wie die Potentialmessung zur Unters. äußerst verdünnter Lsgg. geeignet ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 24—28. Jan. 1907. [Dez. 1906]. London.) SACKUR.

W. Wilson, *Lichtelektrische Entladung und durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen*. Bekanntlich besteht der Hallwachseffekt in einer Abgabe von freien Elektronen; es ist daher anzunehmen, daß auch die Leitfähigkeit eines Leiters durch Bestrahlung begünstigt wird. Bei Metallen hat BÄDEKER einen solchen Zusammenhang nicht nachweisen können (Leipz. Ber. 55. 198. 1903), offenbar, weil der Einfluß der Bestrahlung bei diesen guten Leitern zu gering ist. Dagegen gelang es dem Vf., im Jodsilber einen Stoff zu finden, dessen Leitfähigkeit durch Bestrahlung erhöht wird, und der gleichzeitig einen starken photoelektrischen Effekt zeigt. Dieser letztere ist im Vakuum bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht etwa 11mal so stark wie bei dem als Vergleichssubstanz gewählten Bleisuperoxyd, während metallisches Silber nur einen etwa 3,5mal so starken Effekt zeigt wie dieses. Durch violettes Licht konnte jedoch keine merkliche Entladung des AgJ erhalten werden. Die Empfindlichkeit gegen ultraviolettes Licht wurde durch Zusatz eines Salzes, z. B. Calciumnitrat, noch erheblich gesteigert. Das Leitvermögen von AgJ wird dagegen durch violettes Licht viel stärker beinflußt, als durch das ultraviolette. Diese Differenz wird verständlich, wenn man bedenkt, daß ja der Hallwachseffekt sehr große Elektronengeschwindigkeiten, eine Erhöhung des Leitvermögens jedoch nur geringe verlangt. Bei gekörnten oder granulären Schichten von Silber u. Jodsilber wird das Leitvermögen durch ultraviolette Bestrahlung vermehrt, und zwar wahrscheinlich parallel der entladenden Wrkg. An einem Isolator, Schellack, konnte keine Entladung durch ultraviolettes Licht erhalten werden, doch möglicherweise nur, weil dieser Stoff ein relativ geringes Absorptionsvermögen für diese Strahlen besitzt. In dünnen Schichten auf Metall aufgetragen, läßt Schellack den lichtelektrischen Strom hindurch. (Ann. der Physik [4] 23. 107—30. 28/5. [27/3.] Leipz. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Beitrag zum Studium der Rolle der Alkalien in den organischen Entwicklern*. Nach den bisherigen Ansichten besteht die Wirksamkeit der Alkalien in der Neutralisation des bei der Entw. frei werdenden Bromwasserstoffs. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß zu einem wirksamen Entwickler viel mehr Alkali hinzugesetzt werden muß, als die Theorie erfordern würde. Zur Unters. dieser Frage wurde bei einer Reihe von stark belichteten Platten die Menge des reduzierten Silbers quantitativ bestimmt und dann versucht, ob man mit der entsprechenden Menge freien Alkalis die gleichbelichteten Platten entwickeln könnte. Dies gelang nicht, vielmehr wuchs die reduzierende Kraft des Entwicklers bis zu einem Maximum. Die verschiedenen Entwickler, selbst Isomere wie Hydrochinon und Brenzcatechin, bedürfen ganz verschiedener Mengen Alkali.

Die kaustischen Alkalien wirken in gleicher Weise, die Carbonate reduzieren schwächer.

Ferner wurde die reduzierende Kraft verschiedener Entwickler in äquivalenten Mengen verglichen, die die gleiche Menge Alkali enthielten. Diese ist je nach der Substanz verschieden, durch wachsenden Alkalizusatz erhält man jedoch Lsgg., deren reduzierende Kraft unabhängig von der Formel des Entwicklers wird. Auf diese Weise wurde nach wachsenden Mengen Alkali geordnet, folgende Reihe der gebräuchlichen Entwickler erhalten: Metachinon, Metol-Hydrochinon, Paramidophenol, Paraphenylendiamin, Hydramin, Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Metol, Eikonogen, Edinol, Adurol, Glycin. Stets ist die zur Entw. notwendige Menge des betreffenden Stoffes viel größer als die Menge des reduzierten Silbers. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 126—37. April. [6/1.])

SACKUR.

Rudolf Laemmel, *Bemerkungen über die spezifischen Wärmen fester Grundstoffe.* (Forts. von Ann. der Physik [4] 16. 551; C. 1905. I. 1075.) Das DULONG-PETITSche Gesetz kann nicht gelten, weil man die spezifischen Wärmen der verschiedenen Elemente bei vergleichbaren Temperaturen vergleichen muß. Als solche sind die Schmelzpunkte zu wählen, und man kann daher vergleichbare Temperaturen definieren als Quotienten von Temperatur zu Schmelztemperatur, beides absolut gerechnet. Eine Zusammenstellung ergibt dann, daß bei den meisten Elementen tatsächlich die Atomwärme die gleiche ist, und zwar für die vergleichbare Temperatur $\frac{1}{2}$, etwa 6—7, für die Schmelztemperatur selbst etwa 9—10. Die Annahme von WEBER, daß sich die Atomwärmen aller Elemente mit höherer Temperatur dem Werte 6,4 nähern, ist also falsch. Wahrscheinlich kann man die Atomwärme darstellen durch eine Funktion:

$$A \cdot \sigma = A_0 + A_1 \frac{\theta}{T} + A_2 \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \dots$$

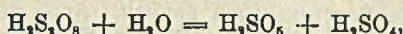
Hier sind die Größen A_0 , A_1 etc. für alle Elemente die gleichen Zahlenwerte. θ ist die absolute Temperatur und T der Schmelzpunkt; daraus folgt, daß die „Vorwärme“, d. h. die Wärmemenge, die vom Nullpunkt bis zum Schmelzpunkte zugeführt werden muß, für alle Elemente konstant ist. Die RICHARZschen Erklärungen für die Abweichungen vom DULONG-PETITSchen Gesetz werden hinfällig, weil sie auf unrichtigen Tatsachen beruhen. (Ann. der Physik [4] 23. 61—72. 28/5. [18/3.] Zürich.)

SACKUR.

Anorganische Chemie.

Erich Müller und Hugo Schellhaas, *Die Rolle der Caroschen Säure bei der elektrolytischen Bildung der Überschwefelsäure und ihrer Salze.* Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure die Ausbeute an Überschwefelsäure mit der Zeit abnimmt. Als Ursache wird die B. von CAROScher S. angenommen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben die Vff. eine systematische Unters. der Elektrolysenprodd. der Schwefelsäure vorgenommen u. gleichzeitig die Ausbeute an aktivem Sauerstoff im ganzen, wie an Überschwefelsäure, CAROScher S. und Wasserstoff-superoxyd einzeln bestimmt. Das analytische Verf. war im wesentlichen dasselbe, das schon von FOERSTER u. seinen Schülern angewendet worden war. Zunächst ergab sich, daß das H_2O , praktisch stets zu vernachlässigen ist; ferner, daß entsprechend den oben erwähnten Erfahrungen die Ausbeute im Verlaufe der Elektrolyse abnimmt, daß sie aber anfänglich ein Maximum durchläuft. Die Menge der gebildeten Übersäure und der CAROSchen S. steigt stetig, u. zwar geht die letztere

mit dem Sinken der Stromausbeute parallel. Diese entsteht nämlich wahrscheinlich einerseits aus der Überschwefelsäure nach der Gleichung:



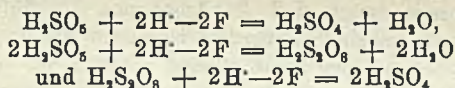
andererseits wird sie anodisch zersetzt nach:



Nimmt man nun an, daß primär an der Anode nur $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gebildet wird, so wird es begreiflich, daß mit wachsender Versuchsdauer immer mehr Übersäure in der Zeiteinheit verschwindet, bis ihre Gesamtmenge konstant bleibt, und die Stromausbeute daher gleich Null wird. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde das Anodenpotential während des Stromdurchganges gegen die Dezinormalelektrode bestimmt. Entsprechend der Konzentration der Überschwefelsäure steigt es zunächst u. wird dann konstant.

Es wurde ferner der Einfluß von Zusätzen untersucht, die das Anodenpotential erhöhen und die CAROSCHE S. zerstören. In diesem Sinne wirken Flußsäure, SO_2 , H_2S u. HCl , die letzteren 3 unter gleichzeitiger Reduktion der CAROSCHEN S. Auch eine Reihe von Kationen (Sulfate von K, Na, NH_4 , Al, Mg) begünstigen ebenso wie Flußsäure die Ausbeute, ohne chemisch auf die CAROSCHE S. einzuwirken. Aus diesen Tatsachen lassen sich daher einige Regeln für die günstige technische Darst. von Persulfaten ableiten, die durch weitere Verss. bestätigt werden.

Ein völlig sicheres Verständnis des Anodenvorganges könnte erst gewonnen werden, wenn es gelänge, die Oxydationspotentiale der Vorgänge:



messen könnte. Doch wurden keine konstanten Werte erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 257—80. 31/5. [17/4.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochemie u. techn. Chemie der Techn. Hochschule.)

SACKUR.

Paul Lebeau, *Einwirkung von Fluor auf Selen. Selen tetrafluorid.* Fluor reagiert auf Selen in Kupfergefäßen bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von Selen tetrafluorid, SeF_4 . Farblose, an der Luft stark rauchende Fl., Kp. etwas oberhalb 100° ; erstarrt bei -80° zu einer weißen Krystallm., greift Glas energisch an. Der Dampf des SeF_4 färbt die Flamme des Bunsenbrenners intensiv blau. Durch W. wird das Tetrafluorid im Sinne der Gleichung: $\text{SeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HF}$ zers. Mit überschüssigem Fluor reagiert die Verb. nicht, ebensowenig mit Jod, welches sich in der Fl. etwas mit roter Farbe löst. S, As, B, Si, C werden durch das SeF_4 bei dessen Kp. nicht angegriffen, weißer P setzt sich mit dem SeF_4 zu Sc und Phosphorfluorid um. Durch die Alkalimetalle wird das Tetrafluorid zers. Hg wird bei bewöhnlicher Temperatur durch das SeF_4 angegriffen. — Die von PRIDEAUX (Journ. Chem. Soc. London 89. 316; C. 1906. I. 1524) beschriebene, in Glasgefäßen gewonnene, gasförmige Verb. dürfte ein *Selenoxyfluorid* gewesen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1042—44. [15/5.*.]

DÜSTERBEHN.

Peter Geuter, *Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren.* Das Linienspektrum des Phosphors wurde im Kohlebogen mittels geschmolzenem Kaliumphosphat, im GEISSLERSCHEN Rohr u. im elektrischen Funken erzeugt. Die photographische Aufnahme erfolgte nach der im KAYSERSCHEN Institute üblichen Methode. Das Bogenspektrum erwies sich als von den Versuchsbedingungen unabhängig, die beiden andern jedoch nicht. Von besonderem Einfluß ist eine in den Stromkreis

geschaltete Selbstinduktion, sowie eine Funkenstrecke. Entgegen früheren Beobachtungen macht eine starke Selbstinduktion, wie dies für Metalle schon bekannt war, das Funkenspektrum dem Bogenspektrum ähnlich. Auch die Bandenspektren sind je nach der Herstellungsweise verschieden; zu ihrer Erzeugung diente die Flamme, der Lichtbogen und das GEISSLERSche Rohr. Die beobachtete Mannigfaltigkeit ist ziemlich groß, die Einzelergebnisse lassen sich daher im Referat nicht wiedergeben. Im Original sind sie in ausführlichen Tabellen niedergelegt. Sämtliche Bandengruppen der GEISSLERSchen Röhre, sowie die kurzwelligen Gruppen im Bogen- und Flammenspektrum sind neu. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 1—23. Jan. u. 33—60. Febr. Bonn, Phys. Inst. der Univ.) SACKUR.

George Mc Phail Smith, Über reversible Metallfällung in wässrigen Lösungen. Nach einer kurzen Übersicht über frühere Arbeiten betr. die gegenseitige Ausfällung von Metallen und die Konstitution der Amalgame berichtet der Vf. über seine eigenen Verss. mit den Amalgamen der Alkalien u. Erdalkalien. Die Amalgame von Na, K und Li wurden aus den Komponenten hergestellt, die von Ba u. Sr durch Schütteln von Na-Amalgamen mit den gesättigten Lsgg. der entsprechenden Chloride, und Ca-Amalgam durch Elektrolyse von einer gesättigten Ca-Acetat-lösung. Bei den Fällungsversuchen wird das Amalgam mit der betr. Lsg. längere Zeit in einem Becherglas unter häufigem Umschütteln behandelt, dann die Lsg. abgegossen, das Amalgam mehrmals dekantiert u. schließlich mit verd. HCl zersetzt. Die Spannungsreihe der untersuchten Metalle ist: K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg. Man hätte daher erwarten sollen, daß jedes dieser Metalle das folgende aus seinen Lsgg. vollständig ausfällt, vorausgesetzt, daß die Amalgame als einfache Lsgg. der einatomigen Metalle aufzufassen sind; außerdem ist allerdings noch die Ionenkonzentration der Lsg. entsprechend der NERNSTschen Formel zu berücksichtigen. Im Gegensatz hierzu ergab sich jedoch in der Regel eine wechselseitige Ausfällung der Metalle durcheinander, so daß die Spannungsreihe die folgende: Mg, Li, Ca, K, Na, Sr, Ba zu sein scheint. Daraus kann man schließen, daß die Metalle in Hg nicht einfach gelöst sind, sondern in Form von Verb. MeHg_m , und zwar scheint die Stabilität dieser Metallquecksilberverb. für die Alkalien in der Reihe: Li, K, Na und für die Erdalkalien in der Reihe: Ca, Sr, Ba zu wachsen. Äquimolekulare Lsgg. von NaCl und HCl wirken auf die Amalgame von Na, K u. Li bis zu dem gleichen Gleichgewicht ein. (Amer. Chem. Journ. 37. 506—42. Mai 1907. [20/12. 1906.] Urbana, Illinois.) SACKUR.

O. Boudouard, Über die Tonerdekalksilicate. Die systematische Unters. der Schmelzbarkeit der Tonerdesilicate hatte es dem Vf. ermöglicht, unsere bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiete in ein Dreiecksdiagramm einzutragen. Die so gewonnene Schmelzbarkeitsoberfläche zeigt 2 Erhebungen, welche den Temperaturen 1510 u. 1500° u. den Silicaten $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ u. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{CaO}$ entsprechen. Um zu entscheiden, ob diese Zuss. diejenigen bestimmter Verb. seien, hat Vf. Schmelzen von SiO_2 , Al_2O_3 und CaO auf mikrographischem und chemischem Wege untersucht u. zunächst festgestellt, daß eine Verb. von der Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ in der Tat existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1047—49. [13/5.*])

DÜSTERBEHN.

G. A. Barbieri, Über eine neue Darstellungsmethode der Cerisalze und über das Cerijodat. Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 395; C. 1907. I. 1529) konnte zeigen, daß Cerosalze sich durch konz. HNO_3 zu Cerisalzen oxydieren lassen. Diese Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn a) das Cerosalz l. in HNO_3 , b) die S. des Cerosalzes nicht flüchtig ist und nicht mit HNO_3 reagiert, und c) das entstehende Cerisalz unl. oder wl. in HNO_3 ist. Analog wie das *Ammoniumceri-*

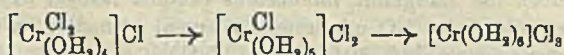
nitrat lassen sich mittels HNO_3 auch die (bereits bekannten) *Doppelnitrate*, $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ u. $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ gewinnen. Aber auch Cerjodat läßt sich durch Erhitzen mit HNO_3 , D. 1,4, in das bisher noch nicht beschriebene *Cerijodat* verwandeln, dessen Darst. noch einfacher durch Erhitzen von 800 ccm HNO_3 , D. 1,4, die in Lsg. 7,8 g Jodsäure und 5 g Ceronitrathydrat enthalten, im Sandbade geschieht. Gelbe Kristalle, $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$, unl. in W., aber darin schon in der Kälte, mehr in der Wärme hydrolysierbar; 100 ccm HNO_3 lösen sd. 0,34 g Jodat; aus den HNO_3 -Lsgg. unzersetzt kristallisierend. Mit H_2SO_4 angesäuertes H_2O_2 setzt Jod frei, während bekanntlich HJO_3 und Jodate (vgl. TANATAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1015; C. 99. I. 1100) H_2O_2 unverändert zers. Auch wenige Tropfen von Cerosulfat-, bzw. Ceronitratlsgg. vermögen aus einer Lsg. von Jodsäure und H_2O_2 (mit H_2SO_4 angesäuert) Jod freizumachen, in konz. w. Lsgg. geht die Rk. sogar sehr heftig vor sich. Im Gegensatz zum Cer geben *Lanthan-, Neodym-, Yttrium-, Samarium- und Erbiumsalze* diese Rk. nicht, wohl aber Manganosalze. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 644—47. 21/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromichlorid. Erste Mitteilung.* Vf. untersucht die Umwandlung von grünem Chromichlorid, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder *Dichlorochromichlorid*, in dessen Lsgg. nur ein Cl-Atom ionisiert ist, in das blaue Chromichlorid oder Hexaquo-chromichlorid, das alle Cl-Atome ionogen gebunden enthält. Das grüne Dichlorochromichlorid wird nach WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1579; C. 1901. II. 168) dargestellt; das blaue Chromchlorid nach einer neuen Methode, durch Fälln einer Lsg. von violetterm Chrominitrat mit HCl und Waschen der Chloridkristalle mit Aceton.

Zunächst wird die Hydrolyse des blauen Chromichlorids durch Potentialmessung einer H-Elektrode in Lsgg. des Chlorids bestimmt. Für die Hydrolysenkonstante K ergibt sich sehr gute Konstanz, wenn angenommen wird, daß die Hydrolyse nach der Gleichung $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrCl}_2\text{OH} + \text{HCl}$ verläuft. Auch aus der abnorm starken Vergrößerung der molekularen Leitfähigkeit, die die Lsgg. des Chlorids beim Verdünnen zeigen, wird K bestimmt. Es ergibt sich nach beiden Methoden in guter Übereinstimmung für $25^\circ K = 0,90 \cdot 10^{-4}$. Aus der Änderung von K mit der Temperatur (zwischen 0 und 25°) wird die Wärmetönung obiger Rk. zu $q = 9600$ cal. berechnet. Der Vergleich mit der Hydrolyse von AlCl_3 und FeCl_3 zeigt, daß die K -Werte in der Reihenfolge Al, Cr, Fe steigen. — Das Hydrolysenprod. CrCl_2OH erhält man auch als in W. l., grünes, basisches Chlorid durch Zusatz von 1 Mol. NaOH zu einer Lsg. von blauem CrCl_3 .

Die Hydrolyse von grünem Dichlorochromichlorid wird gleichfalls nach der elektrometrischen und der Leitfähigkeitsmethode bestimmt. Da die Lsgg. unbeständig sind, ist die erreichbare Genauigkeit hier nur gering. Der Mittelwert für die Hydrolysenkonstante K bei 25° ist $4 \cdot 10^{-6}$.

Die Umwandlung des grünen Dichlorochromichlorids in blaues Chromichlorid in verdünnten Lösungen, die schon von RECOURA u. a. beobachtet worden war, wird durch Leitfähigkeitsmessung verfolgt, indem angenommen wird, daß die chemische Änderung proportional der Änderung der Leitfähigkeit vor sich geht. Die Umwandlung wird nach einigen Tagen nahezu vollständig, die schließlich erhaltene Lsg. ist praktisch identisch mit einer Lsg. von blauem Chromichlorid. Aus den Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit geht hervor, daß die Umwandlung über ein Zwischenprod. verläuft: offenbar wird aus dem grünen Chlorid nach folgendem Schema:

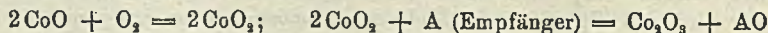


erst *Monochlorchromchlorid* gebildet, das dann in das blaue Chlorid übergeht. Die kinetischen Messungen in W., KCl-Lsg., NaCl-Lsg., HCl und HNO₃ zeigen ferner, daß Säuren die Reaktion katalytisch verzögern. HNO₃ wirkt wie HCl; es sind also die H-Ionen, die verzögernd wirken. Die Abhängigkeit der beiden Geschwindigkeitskonstanten obiger Rk. k_1 und k_2 von der Menge s freier Säure läßt sich durch die Formeln $k_1 = a + b/s$ und $k_2 = c/s + d/s^2$ wiedergeben, worin a, b, c, d Konstanten sind. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Chlorids in rein wässriger Lsg. stimmt mit diesen Formeln, wenn für s die wegen Hydrolyse der Chloride in der Lsg. vorhandene Säuremenge eingesetzt wird. Die Temperaturkoeffizienten von k_1 und von k_2 pro 10° (gemessen zwischen 1 und 25°) sind etwa 4. Dieser abnorm hohe Wert, sowie die obigen Formeln für die negativ katalytische Wrkg. der H-Ionen erklären sich, wenn man annimmt, daß die Chloride selbst nicht so schnell umgewandelt werden als ihre basischen Hydrolysenprodd. CrClOH, CrCl₂OH, sowie das hypothetische CrCl(OH). (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 336—83. 14/5. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab. und Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BRILL.

André Job, *Spontane Oxydation des Kobalhydrats in alkalischer Lösung*. Mischt man gleiche Volumina 50%ig. Natriumtartrat-, 30%ig. Kobaltsulfat- und 30%ig. NaOH-Lsg., so löst sich das anfangs ausfallende Kobalhydrat rasch wieder auf, u. man erhält eine violetttrübliche Fl., die sich beim Schütteln mit Luft, besser noch mit O, immer intensiver grün färbt. Beim Studium des quantitativen Verlaufs dieser Oxydation wurde die Beobachtung gemacht, daß die Menge an absorbiertem O ständig zunahm, während die O-Menge, welche von dem Co zurückgehalten wurde, eine begrenzte war. Die organische Fl. trat also ebenfalls in Rk., indem sie die grüne Kobaltverb. reduzierte und einen Teil des Co im zweiwertigen Zustande erhielt, welcher sich unaufhörlich oxydierte u. der Fl. den O abtrat. Diese Wrkg. der organischen Fl. wurde dadurch aufgehoben, daß man der Tartratlg. 1/2 Volumen Glycerin zusetzte. Die O-Aufnahme durch diese neue Fl. war nunmehr eine begrenzte, u. zwar nahm diese Grenze mit der Menge des zugesetzten NaOH bis zu einem Maximum zu, welches bei der oben angegebenen NaOH-Menge erreicht war.

Unter diesen Versuchsbedingungen wird von 2 At. Co 1 At. O zurückgehalten, die entstehende Verb. entspricht also der Zus. Co₂O₃. Das Gasvolumen zeigt aber gleichzeitig die Absorption von 2 At. O an, so daß auch jetzt noch die organische Fl. mit in Rk. tritt, doch wirkt sie nicht mehr auf das oxydierte Co, sondern lediglich als Empfänger während der Oxydation selbst.

Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Erscheinungen der spontanen Oxydation beim Fe u. Ce. Nach der von MANCHOT für das Fe aufgestellten Hypothese könnte man diese Oxydationserscheinungen mit der intermediären B. eines Oxyds CoO₂, nach der von ENGLER u. GINSBERG für das Ce angenommenen Hypothese mit einer Zers. des W. und einer vorübergehenden B. von H₂O₂ auf Kosten des freien O erklären. Die erstere Hypothese:



erscheint dem Vf. die wahrscheinlichere zu sein, einmal weil ein Kobaltdioxyd tatsächlich existiert, ferner weil das Manganohydrat unter den gleichen Bedingungen ebenfalls zuerst das Dioxyd MnO₂ und weiterhin ein Manganisalz bildet.

Diese Kobalt- und Manganohydratlgg. vermögen ebenfalls NO zu fixieren. Während sich jedoch die Manganfl. mindestens fünfmal rascher oxydieren, als die Kobaltfl., fixieren diese das NO mindestens zehnmal schneller, als die ersteren. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1044—47. [13/5.*.]

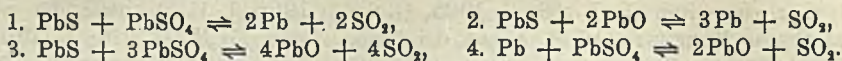
DÜSTERBEHN.

I. Bellucci u. E. Clavari, *Neue Untersuchungen über das höhere Nickeloxyd*. Vff. fanden ihre früheren Angaben (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. II. 234; Gaz. chim. ital. 36. I. 158; C. 1905. II. 1156; 1906. I. 1145) sowie die von BELLUCCI u. RUBENI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 778; C. 1907. I. 793) bestätigt. Während das Oxyd $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekanntlich im trockenen Zustande sehr beständig ist, findet sich kein Nickelhydrat, das trocken den Oxydationsgrad Ni_2O_3 aufweist; vielmehr wurde der O-Gehalt stets, je nach dem Grade der Trocknung, mehr oder weniger nahe der Formel NiO ermittelt. Vff. verweisen noch auf die Unterss. von BAGLEY (Chem. News 39. 81) hin, aus denen auch die Unbeständigkeit von Ni_2O_3 hervorgeht. Die Angaben von ZEDNER (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 809; 12. 463; C. 1906. I. 17; II. 583) und H. RIESENFELD (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 621; C. 1906. II. 1032) haben auch erneute Verss. der Vff. nicht bestätigen können. So ergab ein vorher an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Nickelhydrat, das bereits in diesem Zustande das Verhältnis: $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,8$, also niedriger als Ni_2O_3 entsprechend, zeigte, nach dem Trocknen bei $200\text{--}220^\circ$ a) an der Luft (wie RIESENFELD angibt) oder b) im O-Strom die Zahlen $\text{Ni} : \text{O}$ a) $10 : 10,32$ und b) $10 : 10,61$, d. h., es nähert sich bei dieser Temperatur schon fast der Zus. von NiO . Ebenso beobachteten Vff. bei einem Nickelhydrat, das feucht das Verhältnis: $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 14,45$ aufwies, a) im Vakuum über H_2SO_4 völlig getrocknet $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,26$, b) 1 Monat unter destilliertem W. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,83$, c) mit konz. KOH behandelt u. dann an der Luft auf Tonteller getrocknet, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,77$, d) im Pt-Gefäß am Rückflußkühler mit W. gekocht, nach 12 Stunden, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 13,32$, nach 30 Stunden, $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 12,19$ und nach 60 Stdn., $\text{Ni} : \text{O} = 10 : 10,39$. Ein feuchtes Kobaltihydrat ($\text{Co} : \text{O} = 10 : 15,07$) zeigte dagegen nach 36-stäg. Kochen unter denselben Bedingungen noch das Verhältnis: $\text{Co} : \text{O} = 10 : 14,04$. Das Nickeloxyd verhält sich also, entgegen dem Kobalt, eher wie das PdO_2 , dessen frisch gefälltes Hydrat $\text{PdO}_2 \cdot \text{aq}$. nach WÖHLER u. KÖNIG (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 332; C. 1905. II. 1079) beim Kochen mit W. leicht zu PdO , aq. reduziert wird. Weitere im Gange befindliche Unterss. über die Sulfosalze von Kobalt und Nickel bestätigen offenbar den großen Unterschied in dem Verhalten der höheren Oxyde des Nickels und Kobalts, worüber Mitteilungen folgen sollen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 647—54. 21/4. Rom. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTR-Cöthen.

Frank Curry Mathers, *Über das Atomgewicht des Indiums*. Vf. hat das Atomgewicht des Indiums aus den Verhältnissen $\text{InCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ und $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$ neu bestimmt. Bei der Best. des Verhältnisses $\text{InCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ wurde als Mittel von 6 Bestst. für das Atomgewicht der Wert 114,88 (Maximum 114,96, Minimum 114,80) ermittelt. Bei dem Verhältnis $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$ dagegen beträgt der als Mittel von 6 Bestst. berechnete Wert 114,86 (Maximum 114,89, Minimum 114,81). Da bei der Fällung und Wägung von AgCl die Löslichkeit dieser Substanz eine unvermeidliche Fehlerquelle bildet, hält Vf. die bei der Best. des Verhältnisses $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$ erhaltenen Resultate für genauer. Die Mittelwerte zeigen aber bei beiden Verhältnissen eine sehr große Übereinstimmung. Auf Grund dieser Ergebnisse empfiehlt Vf. für das Atomgewicht des Indiums die Annahme des Wertes 114,9. Betreffs der bei der Reinigung der Materialien getroffenen Maßnahmen und der Einzelheiten in der Ausführung der Bestst. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 485—95. April. [Jan.] Cornell Univ.) ALEXANDER.

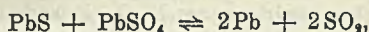
Rudolf Schenck und W. Rassbach, *Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten*. Zwischen Blei-

sulfid und seinen Oxydationsprodd. können sich vier verschiedene univariante Gleichgewichte herstellen:

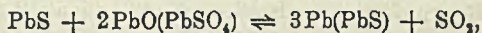


Vff. stellen fest, welche von diesen Gleichgewichten beobachtbar sind, u. messen bei den experimentell zugänglichen die Abhängigkeit der SO_2 -Reaktionstension von der Temperatur. Die Verss. wurden im einseitig geschlossenen Porzellanrohr — oder unterhalb 700° im Jenenser Verbrennungsrohr — mittels des HERAEUSSCHEN Widerstandsofens ausgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch nach LE CHATELIER, die Druckmessung durch ein Manometer, das mit dem Erhitzungsgefäß capillar verbunden war. Letzteres wurde vor der Erhitzung evakuiert.

Erhitzen von PbS , PbSO_4 und Pb führt für einen Temperaturbereich von 600 – 800° schnell zu dem exakt bestimmbareren Gleichgewicht:



während Erhitzen von PbS , PbO u. Pb bei der Umkehrung der Rk. durch Abkühlung nach vorhergegangener Erhitzung bei denselben Temperaturen stets andere SO_2 -Drucke gibt, als bei ansteigender Temperatur, eine Erscheinung, die wahrscheinlich durch die Löslichkeit des PbS in Pb und die Einw. von SO_2 auf PbO (Bildung von PbSO_4 und PbS), die eine Lösung von PbSO_4 in PbO veranlaßt, hervorgerufen ist. Vff. formulieren deshalb das Oxydgleichgewicht:



wobei in Klammern die gelösten Stoffe stehen.

Erhitzen von PbS , PbSO_4 , PbO gibt bei SO_2 -Drucken bis zu einer Atmosphäre kein Gleichgewicht, ebensowenig liefert Pb , PbO und PbSO_4 besondere neue Gleichgewichte.

Bei graphischer Darst. der Temperatur- SO_2 -Druckkurven für PbS , PbSO_4 , Pb und PbS , PbO , Pb erhält man für die zweite Kombination zwei Kurven, eine bei steigender, eine bei fallender Temperatur ermittelte, so daß die im ganzen resultierenden drei Kurven die Darstellungsebene in vier Felder teilen. Im ersten können PbS , PbSO_4 , im letzten PbS , Pb ohne Rk. nebeneinander bestehen, während in den beiden mittleren PbS , PbO koexistent sind, in dem einen PbO gesättigt an PbSO_4 , in dem andern ungesättigt. Handelt es sich um die Darst. des Metalls, so sind die Bedingungen des letzten Feldes die günstigsten; soll PbO gewonnen werden (Prozeß von HUNTINGTON und HEBERLEIN), so gelten die Bedingungen bei den mittleren Feldern.

Diese Folgerungen wurden an folgenden Fällen geprüft und bestätigt:

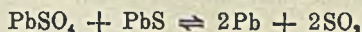
a) Einwirkung von SO_2 auf Pb unter den Bedingungen der einzelnen Diagrammfelder.

b) Zersetzung des Sulfats durch viel Pb in Gegenwart von PbS .

c) Einwirkung von SO_2 auf PbO .

Vor allem wird erkannt, daß für die Rkk. zwischen PbSO_4 , PbO , PbS , Pb u. SO_2 nicht allein die Temperatur und der SO_2 -Druck, sondern auch die Löslichkeit des Sulfats im Oxyd einerseits und die des Sulfids im Metall andererseits maßgebend ist.

Aus den SO_2 -Gleichgewichtsdrucken des Systems:



und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur berechnen Vff. die Reaktionswärme der Rk.: $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$, nach der VAN'T HOFFSchen Gleichung:

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-q}{RT^2}$ u. finden pro Mol SO_2 , bezw. Pb für 615—723° 34330—40360 Cal., während sich aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe 41200 Cal. berechnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2185—2201. 8/6. [13/4.]) LÖB.

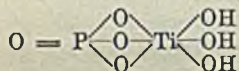
David W. Horn, *Über einige Kupferammoniumsälze. III.* (Forts. von Amer. Chem. Journ. 35. 271; C. 1906. I. 1485). Bis jetzt sind Kupferammoniumsälze von der Zus. $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot n\text{NH}_3$ bekannt, wobei n die Werte 1, 2, 4, 5, 6 annehmen kann. Einen Einblick in die Bildungsbedingungen der einzelnen Salze kann man nur gewinnen, wenn man die Gleichgewichtsverhältnisse der einzelnen festen Verbb. mit wss. Lsgg. verschiedener Konzentration studiert. Zur Vereinfachung wurde ein Salz gewählt, das ohne Krystallwasser krystallisiert, nämlich das *Rhodanid*, von dem die beiden Doppelsälze $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ u. $\text{Cu}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{NH}_3$ bekannt sind. Kupferrhodanid wurde bei 25° mit NH_3 -Lsgg. verschiedener Konzentration bis zum eintretenden Gleichgewicht geschüttelt und die Lsgg. dann auf NH_3 u. SCN' analysiert. Trägt man den NH_3 -Gehalt als Abszisse, das gelöste Rhodanid als Ordinate auf, so erhält man eine Kurve mit einem Knickpunkt, an dem die beiden oben erwähnten Salze im Gleichgewicht miteinander u. den betr. Lsg. stehen. Spezifische Gewichtsbest. ergaben, daß diese Gleichgewichtslsg. die maximale Dichte besitzt. Auch bei 40° besitzt die Löslichkeitskurve einen analogen Knickpunkt. Die gesamten Existenzfelder der beiden Salze kann man am besten nach der Phasenregel in einer Raumfigur in der üblichen Weise übersehen. Das Doppelsalz mit 2 Mol. NH_3 wird am besten durch Auflösen von $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ in verd. NH_3 -Lsg. und Eindunsten an der Luft oder über Schwefelsäure erhalten. Es ist in reinem W. nicht löslich. Die Krystalle sind wahrscheinlich orthorhombisch. Das Tetrammoniakat wird erhalten durch Vermischen folgender 2 Lsgg., die auf 60° erwärmt werden: 250 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 800 ccm H_2O und 300 ccm NH_3 -Lsg. von der D. 0,9 und 162 g NH_4CNS in 200 ccm H_2O und 100 ccm NH_3 -Lsg. von der D. 0,9. Der entstehende Nd. wird rasch filtriert. Das Salz ist unbeständig an der Luft, da es einen merklichen NH_3 -Dampfdruck besitzt. (Amer. Chem. Journ. 37. 467—83. Mai 1907. [Nov. 1906.] Chem. Lab. Bryn Mawr College.) SACKUR.

Wilhelm von der Seipen, *Über das Flammenspektrum des Zinns.* Als Lichtquelle diente eine Leuchtgas-Sauerstoffgebläseflamme, in welche metallisches Zinnpulver oder Zinnasche mittels kleiner Papierröhrchen hineingeschoben wurde. Es ist nicht sicher, ob das erhaltene Bandenspektrum dem Zinn oder seinem Oxyd zuzuschreiben ist. Die DESLANDRES'schen Gesetze wurden nur zum Teil bestätigt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 69—85. März 1907. [22/12. 1906.] Bonn. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Marcel Guichard, *Über die Reduktion der Molybdänsäure in Lösung durch das Molybdän und über die Titrierung der reduzierenden Lösungen durch Permanganat.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 223.) Nachzutragen ist folgendes. Als notwendige Folge der Annahme, daß das Molybdändioxyd keine Salze zu bilden vermag, muß man dem *blauen Molybdänoxyd* an Stelle der bisherigen Formel $\text{MoO}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Konstitution $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuerteilen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 446—48. 5/5. Paris. Lab. f. angew. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Paul Faber, *Über das Wesen des sechswertigen Titans.* Nach einem historischen Rückblick über die Zus. der durch H_2O_2 erhaltenen höherwertigen Pertitanverbb. teilt Vf. zunächst seine Reduktionsverss. mit, welche er an selbthergestellten

reinsten mit H_2O_2 , jedesmal oxydierten Titansulfatlgg. mit einer großen Zahl der verschiedensten Reduktionsmittel angestellt hat; er fand, daß sich die Übertitansäure dabei wie Wasserstoffsperoxyd verhält mit dem Unterschiede, daß die Rkk. etwas weniger energisch wie bei diesem verlaufen. Auch ist Übertitansäure ebenso wie H_2O_2 in stark saurer Lsg. beständiger als bei Ggw. von wenig S. In gleicher Weise wie konzentrierte H_2SO_4 auf H_2O_2 , zersetzend einwirkt, zerlegt sie auch Pertitansäurelgg. unter Entfärbung und Sauerstoffentw. besonders rasch in der Wärme. Daher nimmt Vf. an, daß die B. der rotgelben Pertitanverb. durch Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd zu erklären sein, und daß in ihr zwei Hydroxylgruppen vorhanden sein müssen; deren Beständigkeit ist etwas größer als im H_2O_2 , da sie in der Pertitansäure den stark sauren Schwefelsäureresten benachbart sind. Als Beweis für diese Annahme dient das Acetat und Phosphat des sechswertigen Titans. Das Acetat wurde sowohl bei Einw. von Aceton auf oxydierte Titansulfatlgg., wie beim Kochen einer stark verdünnten oxydierten Titansulfatlgg., welche mit Ammoniak versetzt war, mit Essigsäure als gelber, schlecht filtrierbarer Nd. erhalten; derselbe ist l. in Mineralsäuren, Alkalien und Ammoniak, unl. in Essigsäure. Bei niederen Temperaturen ist die Verb. beständig, bei höheren dagegen zersetzt sie sich, beim Erhitzen erwies sie sich als heftig explosiv; eine Konstitutionsbest. war daher nicht möglich. Offenbar hat sich das H_2O_2 an das beim Kochen ausfallende basische Acetat angelagert. — Das Phosphat wurde gewonnen durch Zusatz von Natriumphosphat zu einer schwefelsauren Lsg. der Pertitansäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen als gelber Nd., dessen Beständigkeits- u. Löslichkeitsverhältnisse ungefähr die gleichen wie bei Acetat sind, ohne jedoch explosiv zu sein; es läßt sich im Gegensatz zum Acetat leicht filtrieren und gut auswaschen. Der Analyse zufolge kommt ihm die nebenstehende Konstitution zu. — In beiden Verb. tritt Titan nicht als S., sondern mehr als Base auf, es ist daher in den höheren Verb. nicht als Übertitansäure, sondern besser als Trioxyd zu bezeichnen, dessen Hydrat von CLASSEN nachgewiesen war. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 277—91. Mai. Berlin.)



DITTRICH.

Wilhelm Prandtl u. O. Rosenthal, *Über komplexe Verbindungen des fünfwertigen Vanadins mit vierwertigen Elementen.* II. Mitteilung. Verbindungen von Natriumstannat mit Natriumorthovanadat, Natriumorthophosphat und Natriumorthoarseniat. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1305; C. 1905. I. 1492.) Neutralisiert man eine Lsg. von Natriumorthovanadat, die durch $SnCl_4$ gelb gefärbt ist, so fällt ein flockiger Nd. aus. Dieser entsteht auch aus Mischungen von Natriumstannat und -vanadat durch Säuren, ist in Säuren und Alkalien ll. und wird durch W. zers. Aus der Lsg. dieses gelben Stannivanadats in h. konz. NaOH-Lauge scheiden sich weiße, seidenglänzende Nadeln aus, die gleichfalls Sn, Vd und Na und durchschnittlich gegen 50% Krystallwasser enthalten. Die Verb. entstehen auch aus Natriumstannat und -orthovanadat oder aus einer Schmelze von SnO_2 , V_2O_5 und NaOH. Die weißen, nadelförmigen Krystalle sind Verb. der Komponenten und werden als Natriumstannatvanadate bezeichnet. Es sind folgende Verb. isoliert worden: $Na_2SnO_3 \cdot 3Na_2VO_4 \cdot 32H_2O$, $Na_2SnO_3 \cdot 4Na_2VO_4 \cdot 48H_2O$, $Na_2SnO_3 \cdot 5Na_2VO_4 \cdot 64H_2O$, $Na_2SnO_3 \cdot 6Na_2VO_4 \cdot 80H_2O$. Häufig erhält man isomorphe Mischungen dieser Salze, sie sind doppeltbrechende, rhombische, durchsichtige, farblose Nadeln von aragonitähnlichem Habitus. Die Salze bilden leicht übersättigte Lgg., verwittern an der Luft, nehmen leicht CO_2 auf. K- oder NH_4 -Salze konnten nicht erhalten werden, aber Verb. des Stannats mit Phosphat und Arseniat. Analogie zeigen die Minerale *Dahlit*, $CaCO_3 \cdot 2Ca_3(PO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, und *Staffelit*, $CaCO_3 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Experimentelles. $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Gelbes Stannivanadat, das viel freies Stannihydroxyd enthält, wurde mit viel überschüssiger NaOH -Lsg. gekocht. Die filtrierte Lsg. schied Krystalle obiger Zus. aus. — $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$. Eine Lsg. von Natriumstannat wurde mit so viel SnCl_4 versetzt, daß die Mischung beim Neutralisieren kein gel. V mehr enthielt. Der gelbe Nd. wurde in h. NaOH -Lsg. gelöst. — $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{VO}_4 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$. B. aus einer Schmelze von 15 g SnO_2 , 25 g V_2O_5 und 80 g NaOH , die in W. gel. wurde. Über Verss. zur Darst. von Phosphaten und Arsenaten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2125—33. 11/5. [15/4.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) MEUSSER.

C. Paal u. Conrad Amberger, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. I.* Die Vff. verwandten zu ihren Unterss. Präparate, die sie nach den in den früheren Mitteilungen (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1392; C. 1907. I. 1396) angegebenen Verf. dargestellt hatten, und die zum Teil schon $\frac{1}{2}$ Jahr alt waren. Da die Präparate nach späteren Beobachtungen leicht O aufnehmen, so wurden sie in festem Zustande durch Einwirkung von H_2 elementar regeneriert. Die Lsgg. der kolloidalen Edelmetalle Os, Pd, Pt, Ir wurden dann in Verdünnungen von 1 Grammatom in 700, 7000, 70000, 700000, 7000000 l W. in der von BREDIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 798; C. 1904. I. 983) befolgten Weise auf ihre katalytisch zers. Wrkg. auf Lsgg. von H_2O_2 (1 g-Molekül: 22 l W.) untersucht. Es wurden die nach 1', 20', 120', 1200' noch unzers. Mengen H_2O_2 durch Titration mit Kaliumpermanganatlsg. gemessen. Die Versuchsreihen zeigen die große reaktionsbeschleunigende Wrkg. der 4 Hydrosole, und zwar katalysiert am stärksten das kolloidale Os, dann folgt Pd, Pt, Ir. Kolloidale Os-Lsgg. mit 0,0000000091 g Metall in 1 ccm W. beschleunigen den Zerfall des Hydroperoxyds noch sehr stark. Bei analogen Verss., zu denen die Präparate nicht vorher mit H_2 reduziert waren, zeigte sich die katalytische Wrkg. beträchtlich geringer. So ist die Konstante, berechnet nach der Gleichung für Rkk. I. Ordnung für Os-Sol 1:21000000, mit H_2 reduziert nach 20' = 0,0242, nach 120' = 0,0193, nicht reduziert 0,0092, resp. 0,0107. Die die beschleunigende Wrkg. der Katalysatoren kompensierende gewisser Zusätze wie KCN wurde an den Präparaten der Vff. ebenfalls beobachtet. Ferner fanden Vff., daß nicht nur elementares und sauerstoffhaltiges Os, sondern auch alkal. Lsgg. von OsO_4 , sowie l. Osmate starke katalytische Wrkkg. auf H_2O_2 ausüben, was bemerkenswert erscheint, weil BREDIG bei H_2PtCl_4 im Vergleich zu kolloidalem Pt keine reaktionsbeschleunigende Wirkung beobachtet hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2201—8. 8/6. [26/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

C. Paal und Josef Gerum, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. II.* (Vgl. vorstehendes Ref. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1406 u. 2414; C. 1905. I. 1493; II. 452.) Die Vff. nahmen die früheren Reduktionsverss. des Nitrobenzols zu Anilin von neuem bei Temperaturen von 65°, 80°, 85° auf und fanden, wie früher, die verschiedene Wirksamkeit der anscheinend ganz gleichartigen Präparate von Palladiumhydrosol, von denen z. B. zwei bei fast gleichem Pd-Gehalt um die doppelte Aktivierungszahl (Verhältnis zwischen Volumen des aktivierten Wasserstoffs und dem des Katalysators auf 1 Stunde) verschieden wirksam waren. Mit ganz reinem Wasserstoff wurde zunächst ein gleichmäßiges Ansteigen der Reduktion innerhalb der ersten beiden Stunden beobachtet, dann erfolgte ein Sinken bis zur vierten, worauf die Reduktion wieder stärker als anfangs zunahm. — Bei Zimmertemperatur verläuft die beim Einleiten von Wasserstoff eintretende Reduktion des Nitrobenzols in Ggw. von Platinkolloidlsg. viel langsamer als beim Pd-Sol, der Unterschied verringert sich jedoch in der Wärme

(65–80°). Die Verss. zeigen ebenso wie beim Pd-Sol, daß die Reduktionswrkg. nicht proportional der Menge des Pd ist, sondern eine etwas größere Zunahme erfährt. Während sich bei besonders gereinigtem H die Versuchszeiten wie 1:2:3 verhalten, zeigen die Volumina des aktivierten H annähernd das Verhältnis 1:3:6. Endgültig quantitativ lassen sich die Verhältnisse nicht übersehen, da noch nicht kontrollierbare unbekannte Unterschiede die Resultate beeinflussen. — Die Ir-Sole zeigen ebenfalls sehr ungleiche katalytische Wirksamkeit, ein 4 Jahre altes Präparat mit dem niedrigsten Ir-Gehalt übertraf alle anderen an Wirksamkeit. Proportionalität zwischen Menge des Katalysators und Volumen des aktivierten Sauerstoffs besteht nicht. Wie Pt ist auch Ir, wenn man gleiche Volumina der Hydrosole in Rechnung zieht, dem Pd an Aktivierungsvermögen überlegen, bei gleichen Gewichtsmengen kommt zuerst das Pd, dann Pt, dann Ir.

Durch kolloidales Cu-Hydrosol, wie es von PAAL und LEUZE kürzlich beschrieben wurde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1550; C. 1906. II. 97), konnte Aktivierung überhaupt nicht beobachtet werden, kolloidales Gold erwies sich als ebenso unwirksam. Kolloidales Silber und Osmium zeigten nur geringes katalytisches Aktivierungsvermögen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2209–20. 8/6. [6/4.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Ém. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 449–51. 451–55. 5/5. — C. 1907. I. 1664.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Briner und E. Cardoso, *Über die Kompressibilitäten und Dampftensionen von Gemischen von Methyläther und Schwefeldioxyd.* Wie bei den früheren Arb. von BRINER über ähnliche Gegenstände wurden die Kompressibilitäten der einzelnen Komponenten mit der der Mischung verglichen (Journ. de Chim. physique 4. 476; C. 1907. I. 211). Das Gemenge von Methyläther und SO₂ bot besonderes Interesse, weil bekanntlich von FRIEDEL die Existenz einer Verb. (CH₃)₂OHSO₂ im Gaszustande bewiesen worden ist. Unter gewöhnlichen Bedingungen konnte jedoch keine Spur von einer Vereinigung nachgewiesen werden. Doch gelang dies bei erhöhten Drucken. Vergleicht man nämlich die Dampfdrucke der fl. Komponenten mit dem der fl. Mischung zwischen 50 u. 100 Grad, so findet man, daß von allen Zusammensetzungen diejenige, die der Formel (CH₃)₂OSO₂ entspricht, den niedrigsten Gesamtdruck besitzt, und zwar bei allen Temperaturen. Bei 153° beobachtet man bei dieser Verbindung die charakteristischen Erscheinungen eines kritischen Punktes; der kritische Druck beträgt etwa 62 Atmosphären. Die Verb. muß auch im Gaszustande existieren, weil das Produkt *pv* für die stöchiometrische Mischung ein Minimum ist. Doch ist es leider nicht möglich, den Betrag der Dissoziation quantitativ zu berechnen, weil die einfachen Gasgesetze nicht exakt gelten. Jedenfalls ist das Entstehen der Verb. nur durch 4-wertigen Sauerstoff zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 911–13. [29/4.*]) SACKUR.

M. Delacré, *Über den tertiären Pinakolinalkohol.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1093; C. 1907. I. 456.) Bei der Einw. von Acetylchlorid auf den von ihm aus Isobuttersäuremethylester dargestellten tertiären Pinakolinalkohol hatte HENBY ein Acetat erhalten, welches er auf Grund des Kp. für identisch mit dem Acetat von FRIEDEL hielt. Diese Schlußfolgerung ist nicht begründet, da, wie Vf. zeigen wird, das sekundäre und tertiäre Acetat den gleichen Kp. besitzen. — Zunächst berichtigt Vf. den E. des tertiären Pinakolinalkohols, Kp₇₆₇. 118–118,6°, der früher

mit einem ungenauen Thermometer bestimmt worden war, zu -12° . — *Acetat des tertiären Pinakolinalkohols*, erhalten durch 4stündiges Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, Fl., Kp. $139-143^{\circ}$, regeneriert beim Erhitzen mit 3 Tln. KOH den zugrunde liegenden Pinakolinalkohol vom E. -12° . — *Acetat des sekundären Pinakolinalkohols*, erhalten aus 124 g sekundärem Alkohol und 110 g Acetylchlorid am Rückflußkühler, Fl., Kp. $135-143^{\circ}$, regeneriert beim Erhitzen mit 3 Tln. KOH ebenfalls den zugrunde liegenden sekundären Alkohol, wird beim Erhitzen mit 2 Tln. Kaliumacetat auf 200° kaum angegriffen. — Gegen Na in Ggw. von W. und Ä. ist der tertiäre Pinakolinalkohol beständig.

Die Oxydation des sekundären Pinakolinalkohols zu *Pinakolin* verläuft ganz glatt, wenn man 65 g Brom auf 40 g Pinakolinalkohol in Ggw. von viel gestoßenem Eis einwirken läßt, während bei Abwesenheit von Eis das krystallinische *Bromid*, $C_6H_{11}Br_3$, vom F. $132-133^{\circ}$, entsteht. — Der tertiäre Pinakolinalkohol wird durch Brom in Ggw. von W. bei niedriger Temperatur (Eis) nicht oxydiert, in Ggw. von nicht genügend gekühltem W. dagegen zum großen Teil in das krystallinische Bromid vom F. $132-133^{\circ}$ verwandelt. — Der sekundäre Pinakolinalkohol reagiert mit Phenylisocyanat sehr rasch, der tertiäre dagegen sehr langsam; das *Urethan* des ersten Alkohols schm. bei $76-77^{\circ}$, dasjenige des letzteren bei $65-66^{\circ}$, ein Gemisch beider bei 55° . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 455—61. 5/5. [22/3.] Gent.)

DÜSTERBEHN.

C. Harries und H. O. Türk, *Berichtigung betreffs des Nonylaldehydsemicarbazons*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3733; C. 1907. I. 24.) Das *Semicarbazon des Nonylaldehyds* aus Ölsäureozonid schm. entsprechend der Angabe von BAGARD (vgl. S. 34) bei 100° , wenn der Aldehyd zuvor über die Natriumbisulfidverb. gereinigt wird. Die frühere Angabe (F. 84°) ist dementsprechend zu ändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2756. 8/6. [11/5.])

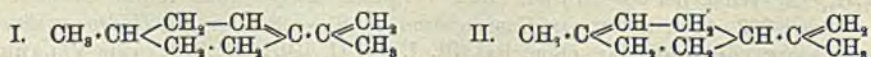
SCHMIDT.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XI. Mitteilung. *Aceton* spaltet sich nach früheren Unters. der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1582; C. 1903. I. 1397) im Licht in *Methan* und *Essigsäure*. Auch bei der Inso-lation von 100 g *Methyläthylketon*, in 1 l ausgekochtem W. gel., in einem mit CO_2 gefüllten zugeschm. Kolben während des Sommers erhielten Vff. *Äthan*, C_2H_6 , und *Essigsäure* neben geringen Mengen von Kondensationsprod. (?). *Lävulinsäure*, $CH_3CO(CH_2)_3COOH$ (188 g), in sterilisierter wss. Lsg. (1880 g) im zugeschm. Kolben den Sommer über belichtet, ergab nach der Fraktionierung des Kolbeninhaltes als Rk.-Prod. *Propionsäure*, neben anscheinend *Ameisensäure*. Gegen A. verhält sich Lävulinsäure wie andere Ketonverb. Eine Lsg. von 55 g Lävulinsäure in 275 ccm A., die 3 Jahre dem Lichte ausgesetzt gewesen, ergab, daß ein Teil der S. in γ -*Oxyvaleriansäure*, als *Lacton*, $C_6H_8O_3$, isoliert, übergegangen war, ein anderer Teil sich esterifiziert hatte, und zugleich aus dem A. *Acetaldehyd* entstanden war. — Vff. wandten sich weiter den in der Natur vorkommenden cyclischen Ketonverb. zu, die bei der Belichtung eine Öffnung des Ringes erleiden. So ergab *Menthon* in wss. alkoh. Lsg. (260 g Menthon, 975 ccm A. u. 520 ccm W.) *Decylsäure*, isoliert in Form des Ag-Salzes, $C_{10}H_{18}O_2Ag$, Kp. der S. $249-252^{\circ}$ (WALLACH, [LIEBIGS Ann. 296. 126; C. 97. II. 122] $249-251^{\circ}$), sowie einen *Aldehyd* von der Zus. des Menthons, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 195° , $\alpha_D = +9^{\circ}40'$ bei 10° (Na-Licht) im dm-Rohr, der vielleicht identisch mit dem *Menthocitronellal* von WALLACH (l. c.), Kp. 200° (*Semicarbazon*, F. 89° ; *Semicarbazon* des neuen Aldehyds, Nadelchen, $C_{11}H_{21}ON_3$, schm. bei $88-89^{\circ}$) ist. Zum Vergleich dargestelltes reines *Citronellal* siedet bei $203-204^{\circ}$, liefert ein *Semicarbazon*, F. $81-82^{\circ}$, und eine *Hydroxamsäure* nach ANGELI, RIMINI (Gaz. chim. ital. 31. I. 84; C. 1901. II. 770) sowie VELARDI

(Gaz. chim. ital. 34. II. 66; C. 1904. II. 733), F. 72—73°. Die *Hydroxamsäure* des neuen *Aldehyds*, $C_{10}H_{19}O_3N$, (aus Bzl.) weiße Blättchen, schm. bei 108—109°. Vf. weisen noch darauf hin, daß die wss. alkoh. Lsg. des Menthons schon nach kurzer Belichtung saure Rk. und veränderten Geruch annimmt, während es im Dunkeln auch in 6 Monaten sich nicht veränderte, ebensowenig bei 6-std. Erhitzen auf 170° im Einschmelzrohr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2415—24. 8/6. [24/4.] Bologna.)
ROTH-Cöthen.

E. Twitchell, *Ein Reagens in der Chemie der Fette*. 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 196; C. 1906. I. 1376). Vf. hat früher gezeigt, daß *Stearosulfosäuren* einen besonderen katalytischen Einfluß auf die Verseifung der Glyceride der höheren Fettsäuren ausüben. Ein katalytisches Agens, das die Hydrolyse einer besonderen Klasse von Estern bei Ggw. von überschüssigem W. beschleunigt, sollte auch die Veresterung ihrer sauren und alkoh. Konstituenten beschleunigen, wenn einer der beiden im Überschuß, und kein W. vorhanden ist. Vf. fand, daß tatsächlich die höheren Fettsäuren bei Ggw. einer geringen Menge einer Stearosulfosäure unter Bedingungen schnell verestert werden, bei denen bei Abwesenheit des Katalysators eine Veresterung nicht wahrnehmbar ist. Die Vollständigkeit der Rk. hängt von der Vollständigkeit der Beseitigung des W. ab. Die katalytische Wirksamkeit der Stearosulfosäuren ist deshalb besonders für die Esterifizierung solcher höheren Fettsäuren und Alkohole verwertbar, die bei 100° nicht flüchtig sind. Der Esterifizierungsprozeß wird in der Weise durchgeführt, daß ein Alkohol, z. B. Glycerin u. eine Fettsäure mit einer kleinen Menge *Naphthalin-stearosulfosäure* in einem offenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt werden. Das gebildete W. verdampft sofort, und nach einer gewissen Zeit ist alles Glycerin gebunden, wenn die S. im Überschuß ist, während umgekehrt bei Glycerinüberschuß die S. vollständig gebunden wird. Die Esterifizierung ist selbstverständlich keine absolute. Vf. zeigt aber an einer Reihe von Beispielen, daß nahezu quantitative Resultate erhalten werden können. Harzsäuren können, wie zu erwarten, nach dieser Methode nicht esterifiziert werden. (Journ. Aemric. Chem. Soc. 29. 566 bis 571. April. Wyoming, Ohio.)
ALEXANDER.

William Henry Perkin sen., *Die magnetische Rotation des Hexatriens, $CH_2 : CH \cdot CH \cdot CH : CH_2$, und seine Beziehung zum Benzol und anderen aromatischen Verbindungen; ferner seine Refraktion*. Die magnetische Rotation des von VAN ROMBURGH u. VAN DORSSEN (Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam 1905. 8. 565) entdeckten *Hexatriens* beträgt 12,196. Dieses Hexatrien steht nun zum *Benzol* in demselben Verhältnis wie das *Hexan* zum *Hexamethylen*. Aus der Differenz der magnetischen Rotationen der beiden letzteren Verb. wurde früher (Journ. Chem. Soc. London 81. 295; C. 1902. I. 968) der Wert für die Ringschließung zu 0,982 gefunden; zieht man diesen von der magnet. Rot. des Hexatriens ab, so berechnet sich für Benzol der Wert 11,214, welcher mit dem gefundenen 11,284 praktisch übereinstimmt, was für die KEKULÉsche Benzolformel spricht. Ferner folgt hieraus, daß der Wert einer Doppelbindung in offener Kette u. im Ring derselbe ist. — Die Differenz zwischen den Werten für Hexatrien und Hexan und für Bzl. und Hexamethylen betragen annähernd 5,6: diese Zahl ist der Wert für drei assoziierte Doppelbindungen; durch Vergleich des Hexatriens mit dem *Diallyl* findet man den Wert für eine Doppelbindung, welche zwei andere assoziiert: während sonst der Wert einer Doppelbindung 0,73 ist, beträgt er hier 3,776. Der Vergleich des *d-Δ^{8,9(9)}-p-Menthadiens* (I.) mit dem *d-Limonen* (II.) ergibt den Wert 1,637 für die



zweite assoziierte Doppelbindung. Bei dem p-Menthadien liegt eine Doppelbindung im Ring, die andere exocyclisch; dagegen besitzt $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol beide im Ring. Vergleicht man letzteres mit dem Hexamethylen, so berechnet sich für jede der beiden assoziierten Bindungen im Dihydrobenzol 1,216, ein Wert, welcher nur wenig kleiner ist, als zu erwarten war. Im Styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, sind nun vier assoziierte ungesättigte Gruppen enthalten. Seine magnet. Rot. ist um 2,659 größer als die des *Athylbenzols*; addiert man diesen Wert zu 5,62, dem Wert der drei Doppelbindungen des Benzols, so findet man für jede der vier assoziierten Gruppen 2,07. Der Durchschnittswert für eine von sieben assoziierten Gruppen wird durch Vergleich des *Stilbens* mit dem *Dibenzyl* zu 2,77 ermittelt.

Naphthalin hat die sehr hohe magnet. Rot. 25,125; zieht man hiervon den für *Decahydronaphthalin* berechneten Wert 8,932 ab, so findet man 16,193 für die fünf Doppelbindungen oder 3,24 für jede derselben. Durch Vereinigung zweier Benzolringe zum *Diphenyl* erhöht sich die Zahl der assoziierten ungesättigten Gruppen auf sechs, was von einer Steigerung des Wertes für die einzelne Gruppe von 1,87 auf 2,41 begleitet ist. Ein Beispiel für die „schützende Wirkung“ einer eingeschalteten CH_2 -Gruppe bietet der Vergleich des Benzols und Diphenyls mit dem *Diphenylmethan*: die Gruppe C_6H_5 hat in C_6H_6 den Wert 11,03, in $(C_6H_5)_2$ 12,657, aber in $(C_6H_5)_2CH_2$ 11,411. Noch größer ist der schützende Einfluß O-haltiger Gruppen. — Die durch Einführung von NH_2 oder $N(CH_3)_2$ in einem Keru hervorgerufene starke Erhöhung der magnet. Rot. wird wohl zum großen Teil auf die Assoziation der eintretenden ungesättigten Gruppe mit den Doppelbindungen des Kernes zurückzuführen sein, da die Sättigung des N durch Anlagerung von HCl eine wesentliche Verminderung der magnet. Rot. bewirkt. Der Eintritt einer zweiten derartigen Gruppe ruft aber eine viel geringere Steigerung hervor. Eine ähnliche Abschwächung beobachtet man bei NO_2 -Derivaten: die erste Gruppe vermindert die magnet. Rot., während die zweite bereits eine Vergrößerung bedingt.

Vergleich der Refraktion des Hexatriens mit der des Benzols. Hexatrien hat die Mol.-Refr. 51,650 und die Dispersion 4,472, während die berechneten Werte 47,300 u. 2,426 sind. Ein Vergleich dieser Werte mit denen für Benzol zeigt, daß die Differenzen nicht mit denen der magnetischen Rotation parallel gehen. Bei vielfacher Ähnlichkeit zwischen diesen Zahlenreihen scheinen ganz allgemein nur wenige Beziehungen zwischen ihnen zu bestehen. So ist z. B. die magnet. Rot. des Benzols viel größer als die berechnete, während die Mol.-Refr. tatsächlich zu klein ist. (Vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1153; C. 1907. I. 1178.)

Experimentelles. Bei der Fraktionierung von ca. 25 ccm *Hexatrien* destillierte der größte Teil bei 78–80°; bei 95° hörte die Dest. auf, wobei noch ca. 3 ccm eines zähen Öles zurückblieben. Die Fraktion 78–80° wurde auf D., magnetische Rotation u. Refraktion untersucht, und nach 17 Tagen ein zweites Mal fraktioniert, wobei fast alles zwischen 77,5–79° überging, u. nur ein geringer Rückstand blieb. Eine Wiederholung der Bestst. ergab dieselben Werte. Das Originalpräparat scheint zwei isomere KW-stoffe zu enthalten, von denen sich der eine schneller als der andere polymerisiert; konz. H_2SO_4 bewirkt sofortige Polymerisation zu einem festen Körper. Hexatrien absorbiert ziemlich leicht Sauerstoff. — Folgende Zahlen wurden bestimmt: D_4^4 , 0,75190; D_{15}^{15} , 0,74229; D_{25}^{25} , 0,73444. — Magnetische Rotation^{13,76}: Spez.: 2,0402; Mol. 12,196. — Refr.: $D^{13,34}$, 0,74067.

	$\mu^{13,3}$	$\frac{\mu-1}{d}$	$\frac{\mu-1}{d} p$
H_α	1,47819	0,64562	51,650
H_β	1,50272	0,67878	54,302
H_γ	1,51958	0,70155	56,124

Dispersion: $H_\gamma - H_\alpha = 4,472$.

Die *dimere* Verb. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ (Kp. über 95°) enthält keine assoziierten Doppelbindungen mehr und gibt daher viel kleinere Werte als 2 Mol. der monomeren: D_{15}^{16} , 0,88494; D_{25}^{25} , 0,87920. — Magnetische Rotation¹⁴; Spez. 1,7605; Mol. für C_6H_8 : 8,836; für $(\text{C}_6\text{H}_8)_2$: 17,673. — Refr.: D_{16}^{16} , 0,88295.

	$\mu^{16,75}$	$\frac{\mu-1}{d}$	$\frac{\mu-1}{d} p$ für: C_6H_8	$(\text{C}_6\text{H}_8)_2$
H_α	1,51569	0,58406	46,725	93,450
H_β	1,53348	0,60421	48,337	96,674
H_γ	1,54481	0,61703	49,362	98,724

(Proceedings Chem. Soc. 23. 110—11. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 806 bis 816. Mai.) FRANZ.

William Henry Perkin jun. und John Lionel Simonsen, *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriummalonester. I.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. 1906. II. 426.) Bei einem dem Verhalten des Äthylenbromids oder Trimethylenbromids entsprechenden Reaktionsverlauf zwischen *Tribrompropan* und *Natriummalonester* hätte festgestellt werden können, ob die B. des Cyclopropan- oder Cyclobutanringes bevorzugt ist. Da Tribrompropan mit Natriumäthylat β -*Bromallyläthyläther* gibt, so zeigen die α -Bromatome eine höhere Reaktionsfähigkeit, welche die B. des 4-Ringes begünstigen würde. Tatsächlich entstehen aber keine cyclischen Verbb., sondern zwei Ester, welche sich vom Malonester durch Substitution eines oder beider H des CH_2 durch $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2$ ableiten. — Zur Ausführung der Rk. löst man 33 g Na in 400 ccm A. u. gibt allmählich ein Gemisch von 200 g Tribrompropan u. 228 g Malonester hinzu; man läßt über Nacht stehen, erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und extrahiert nach Zusatz von W. mit Ä. Der äth. Extrakt wird unter vermindertem Druck fraktioniert: nach dem Absieden des Malonesters geht das Monosubstitutionsprod. zwischen 150—160° (26 mm) über; aus dem Rückstand wird das andere Prod. gewonnen (s. folg. Ref.). Die Fraktion 150—160° wird dann weiter fraktioniert, wobei ein Öl vom konst. Kp₂₆. 154° erhalten wird; es hat die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$ und ist, wie durch seine Umsetzungen bewiesen wird, γ -*Bromallylmalonensäureäthylester*, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Erwärmt man den Bromester mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter HBr im geschlossenen Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100°, so scheidet sich ein Öl ab, welches nach Zusatz von W. mit Ä. extrahiert wird. Der Ä. hinterläßt eine halb feste M., welche auf Ton gestrichen wird; beim Umkrystallisieren aus W. erhält man farblose Krystalle, F. 150° (Zers.), der *Acetonylmalonensäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (s. unten). Diese S. entsteht auch beim Kochen des Esters mit einer konzentrierten K_2CO_3 -Lsg. — Die Reduktion zu *Allylmalonensäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Krystalle aus W., F. 102°, erfolgt beim allmählichen Zugeben von 20 g Bromester in 300 g A. zu 25 g auf 120° erhitztem Na; die S. wird nach Verjagen des A. und Ansäuern mit Ä. ausgezogen. — Δ^{γ} -*Butin- α, α -dicarbonsäure*, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, entsteht beim Kochen von 30 g γ -Bromallylmalonester mit 60 g KOH in 300 ccm Methylalkohol. Zur Reinigung wird die Rohsäure mit A. und H_2SO_4 verestert. — Δ^{γ} -*Butin- α, α -dicarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, farbloses Öl, Kp₂₂. 129°, wird nach zweifacher Dest. mit alkoh. NaOH verseift; die S. wird nach dem Ansäuern durch Extraktion mit Ä. in reinem Zustande isoliert; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ bildet farblose Tafeln, welche bei 130° erweichen und bei 139° unter lebhafter Zers. schm.; ll. in W., A., Essigsäure, wl. in Bzl., Chlf., PAe.; $K. = 0,2258$; durch maßanaly-

tische Neutralisierung wird die zweibasische Natur der S. bestimmt. Das Ag-Salz, ein käsiger Nd., hat die anormale Zus.: $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{AgOH}$ und ist explosiv; $\text{Ca} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sandiges Pulver von fast quadratischen Platten, scheidet sich beim Erwärmen der Lsg. des NH_4 -Salzes mit CaCl_2 ab; Bleiacetat gibt mit dem NH_4 -Salz einen dicken, weißen Nd.; CuSO_4 fällt nicht, wird aber beim Kochen reduziert. Versetzt man die wss. Lsg. der S. mit einer ammoniak. Kupferchlorürlsg., so entsteht ein voluminöser, gelber Nd. der Cu-Verb. Die S. entfärbt langsam KMnO_4 , aber nicht Br in Chlf.; ebenso ist sie gegen Na-Amalgam in W. beständig. Der Ester wird dagegen mit Na zu *Allylmalonsäure* reduziert, welche durch Umwandlung in γ, δ -Dibromvaleriansäure, F. 58° , identifiziert wurde. — Die *Acetonylmalonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, ist sl. in W.; beim Schm. zerfällt sie in *Lävulinsäure* und CO_2 ; sie ist eine zweibasische S., das Ag-Salz, $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$, entsteht als weißer, flockiger Nd. Die Lävulinsäure wird als Phenylhydrazon, F. 108° , u. als *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, Krystalle aus W., F. 188° (Zers.) nachgewiesen.

Beim Erhitzen der Δ^γ -Butin- α, α -dicarbonsäure auf 150° entsteht unter CO_2 -Abspaltung Δ^γ -Butin- α -carbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; lange Nadeln aus PAe., F. 57° , Kp_{768} . $203\text{—}204^\circ$; ll. in W. und organischen Solvenzien; $K = 0,00404$; das explosive Ag-Salz, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 \cdot \text{Ag} \cdot \text{AgOH}$, ist ein gelatinöser Nd.; Ba-, Ca- oder Pb-Salze geben mit dem NH_4 -Salz der S. keine Ndd.; CuSO_4 wird in der Wärme langsam reduziert; ammoniak. Kupferchlorürlsg. fällt die gelbe Cu-Verb. Verhält sich gegen Na-Amalgam und Br in Chlf. wie die Dicarbonsäure. Die Lsg. der S. in Na_2CO_3 wird durch KMnO_4 besonders beim Einleiten von CO_2 oxydiert; das Oxydationsprod. ist Bernsteinsäure, F. 185° . Bei 0° gesättigte HBr addiert sich unter B. von γ, γ -Dibromvaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farblose Tafeln aus PAe., F. $52\text{—}53^\circ$; analog bildet sich $\gamma\gamma$ -Dijodvaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{J}_2$, Nadeln aus PAe., F. 90° . — Δ^γ -Butin- α -carbonsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp_{768} . $160\text{—}161^\circ$, wird bei Zusatz seiner alkoh. Lsg. zu geschmolzenem Na bei 120° zu *Allylessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Kp_{759} . 188° , reduziert, welche bei der Einw. von Bromdampf in γ, δ -Dibromvaleriansäure übergeht.

Δ^δ -Pentin- β, β -dicarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$, wird auf drei Wegen hergestellt; aus diesen ergibt sich, daß bei der in Frage stehenden Rk. ein Ringschluß nicht eingetreten sein kann. Bei der Einw. von Tribrompropan auf *Natriummethylmalonsäureäthylester* erhält man nach dem oben beschriebenen Arbeitsgang *Methyl- γ -bromallylmalonester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$, als ein bei $145\text{—}147^\circ$ (13 mm) sd. Öl, das durch alkoh. KOH in das Acetylderivat übergeführt wird. Der Methyl- γ -bromallylmalonester kann ferner aus der Na-Verb. des γ -Bromallylmalonesters u. CH_3J dargestellt werden, wie schließlich auch der Δ^γ -Butin- α, α -dicarbonsäureester methyliert werden kann. Die Δ^δ -Pentin- β, β -dicarbonsäure bildet farblose Tafeln aus PAe. + Ä., F. 134° unter Zerfall in CO_2 und Δ^δ -Pentin- β -carbonsäure. Die zweibasische S. ist ll. in W., Ä., A., Chlf., Bzl., wl. in PAe.; ihre wss. Lsg. gibt mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. einen gelben Nd.; sie wird in W. von Na-Amalgam auch beim Kochen nicht reduziert, bildet auch kein Br-Prod.; KMnO_4 oxydiert zu Methylbernsteinsäure, F. 112° ; das Ag-Salz, $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, AgOH , ist ein weißer, explosiver Nd. — Δ^δ -Pentin- β, β -dicarbonsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, wird aus der S. mit A. und konz. H_2SO_4 dargestellt; er ist ein farbloses Öl, Kp_{115} . $122\text{—}123^\circ$, das beim Schütteln mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. ein gelbes Cu-Derivat bildet. — Δ^δ -Pentin- β -carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, Kp_{763} . $207\text{—}208^\circ$, ist ein in W. wl. Öl; die Lsg. in Na_2CO_3 entfärbt leicht KMnO_4 , das Ag-Salz, $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3$, AgOH , ist ein weißer Nd. — Δ^δ -Pentin- β -carbonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, Kp_{717} . $165\text{—}167^\circ$.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribrompropan. Bildung des β -Bromallyl-äthyläthers, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. 24,5 g Na werden in 300 g A. gel. u. mit 100 g Tribrompropan versetzt. Das in üblicher Weise isolierte Rk.-Prod. wird fraktioniert; der Äther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr}$ destilliert bei 130–135°. Der Vorlauf enthält wahrscheinlich $\Delta\beta$ -Propinäthyläther, da mit ammoniakal. AgNO_3 ein Ag-Derivat entsteht. — *Darstellung von Propiolsäure*, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und *Propiolsäureäthylester*, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Um die eben beschriebenen Verbb. in ihren physikalischen Eigenschaften mit einer verwandten Substanz vergleichen zu können, haben Vf. größere Mengen Propiolsäure nach einer durch Modifizierung älterer Verff. abgeleiteten Methode dargestellt. 50 g *Dibrombernsteinsäure* werden in möglichst wenig h. A. gel. und nach dem Abkühlen auf unter 40° unter Vermeidung höherer Temperaturen mit konz. alkoh. KOH (55 g) in vier Portionen versetzt. Die krystallinische Abscheidung von drei Operationen wird in wenig W. gel. und mit k., 30%ig. H_2SO_4 (40 g H_2SO_4) vermischt; der über Nacht gebildete Nd. wird in 350 ccm h. W. gel., dann unter Rückfluß 1 Stde. lang auf dem Wasserbade und ebenso lange zum Sieden erhitzt; die abgekühlte Lsg. wird angesäuert, mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt u. ausgeäthert. Die Propiolsäure sd. bei 83–84° (50 mm) und erstarrt krystallinisch, F. 9°. Zur Veresterung löst man 20 g in 60 ccm A. u. setzt 6 g H_2SO_4 hinzu; nach 2 Tagen wird W. dazu gegeben, der Ester ausgeäthert und destilliert.

Dichten, magnetische Rotationen und optische Refraktionen der $\Delta\gamma$ -Butin- α,α -dicarbonsäure-, $\Delta\gamma$ -Butin- α -carbonsäure-, $\Delta\delta$ -Pentin- β,β -dicarbonsäure- und $\Delta\delta$ -Pentin- β -carbonsäureäthylester, sowie der Propiolsäure und ihres Äthylesters (W. H. Perkin sen.):

	$D_{4.}^4$	$D_{10.}^{10}$	$D_{15.}^{15}$	$D_{20.}^{20}$	$D_{25.}^{25}$
I. $\Delta\gamma$ -Butin- α,α -dicarbonsäureäthylester .	1,054 1	1,0492	1,044 4	1,041 0	1,036 7
II. $\Delta\gamma$ -Butin- α -carbonsäureäthylester . .	0,968 48	—	0,958 35	—	0,950 02
III. $\Delta\delta$ -Pentin- β,β -dicarbonsäureäthylester	1,042 03	—	1,031 88	1,027 99	1,024 21
IV. $\Delta\delta$ -Pentin- β -carbonsäureäthylester . .	0,954 24	—	0,944 04	0,939 89	0,936 02
V. Propiolsäure	1,149 9	—	1,138 7	—	1,130 1
VI. Propiolsäureäthylester	2,978 8	—	0,967 6	—	0,958 3

	t°	Spez. Rot.	Mol.-Rot.	t°	$D_{t_4}^4$	$\frac{\mu-1}{\alpha} p$			Disper- sion $H_\gamma - H_\alpha$
						α	β	γ	
I.	15,15	1,1143	11,737	15,9	1,041 75	84,108	85,864	86,860	2,752
II.	15,3	1,1126	8,129	16,7	0,955 85	56,251	57,362	58,002	1,751
III.	16,6	1,0457	11,949	17	1,029 13	90,059	91,803	92,836	2,777
IV.	16,75	1,0944	9,030	17	0,941 28	63,440	64,677	65,429	1,989
V.	15,3	1,2415	4,241	15	1,137 80	26,545	27,259	27,452	0,907
VI.	15,3	1,1199	6,311	15	0,966 76	41,725	42,671	42,226	0,501

Durch Vergleich der magnetischen Rotation der Propiolsäure mit der der Propionsäure ergibt sich, daß die Differenz 0,779 fast genau dieselbe ist wie für den Eintritt einer Doppelbindung: 0,730 (vgl. S. 216). Addiert man 0,779 zum Wert des Valeriansäureäthylesters 7,500, so berechnet sich der Wert der entsprechenden Acetylenverb. auf 8,279 (gef. 8,129). Diese Übereinstimmung ist eine Bestätigung der Konstitution. Auch für die Refraktion tritt für eine Doppel- oder Acetylenbindung fast dieselbe Erhöhung der Werte ein: so ist für Propiolsäure der unter Anwendung

des Wertes der Äthylenbindung berechnete Wert für H_a 26,15 (gef. 26,545). (Journ. Chem. Soc. London 91. 816—40. Mai. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK Lab.)
FRANZ.

William Henry Perkin jun. und John Lionel Simonsen, *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriummalonester. II. Bildung von $\Delta^{\alpha\zeta}$ -Heptadiin- δ -carbonsäure (ψ -*m*-Toluylsäure), $(CH_2:C\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$* . (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 426.) Der im vorstehenden Ref. erwähnte γ,γ -Dibromdiallylmalonensäureäthylester geht beim Digerieren mit alkoh. KOH in $\Delta^{\alpha\zeta}$ -Heptadiin- δ -carbonsäure über. Letztere lagert sich sehr leicht in *m*-Toluylsäure um, weshalb ihr der Name ψ -*m*-Toluylsäure und eine cyclische Konstitution gegeben wurde. Die B. einer Cu-Verb. wie auch die Größe ihrer magnetischen Rotation sind aber ein Beweis für eine offene Kette mit zwei dreifachen Bindungen in der Molekel. Da die Isomerisation zwar beim Kochen mit W., nicht aber beim Erhitzen der trockenen Substanz eintritt, so ist anzunehmen, daß sie durch Anlagerung und Abspaltung von H_2O hervorgerufen wird. — γ,γ -Dibromdiallylmalonester, $C_{13}H_{18}O_4Br_2 = (CH_2:CBr\cdot CH_2)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, wird aus dem Rückstand von γ -Bromallylmalonester (siehe vorstehendes Ref.) durch zweifache Dest. als ein bei 191° (11 mm) sd. Öl gewonnen; es ist gegen verd. H_2SO_4 oder K_2CO_3 recht beständig. — Behandelt man 20 g des Esters 3 Stdn. auf dem Wasserbad mit einer konz. Lsg. von 25 g KOH in Methylalkohol, säuert nach Zusatz von W. unter Eiskühlung vorsichtig mit HCl an und extrahiert mit Ä., so erhält man $\Delta^{\alpha\zeta}$ -Heptadiin- δ -carbonsäure (ψ -*m*-Toluylsäure), $C_8H_8O_2$; Prismen aus PAe., F. 47° , ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in k. W. und PAe.; bleibt beim Erhitzen auf 150° unverändert. Die Lsg. des Na-Salzes entfärbt sofort $KMnO_4$; mit ammoniakal. Kupferchlorür entsteht sofort ein gelber Nd. $K = 0,01307$ (*m*-Toluylsäure, $K = 0,00514$). Die S. ist einbasisch; die neutrale Lsg. des NH_4 -Salzes gibt in der Wärme mit $CuSO_4$ einen tiefblauen Nd.; das Ag-Salz, ein weißer Nd., ist sehr explosiv und hat die anormale Zus. eines Gemisches von $Ag\cdot C_8H_7O_2$, $AgOH$ und $AgC_8H_7O_2\cdot 2AgOH$. ψ -*m*-Toluylsäureäthylester, mit A. und H_2SO_4 in der Kälte dargestellt, ist ein farbloses Öl, $K_{p_{20}}$ 113° ; bei der Verseifung wird die S. zurückgebildet.

*Dichte, magnetische Rotation und optische Refraktion des ψ -*m*-Toluylsäureesters (I.) und des *m*-Toluylsäureesters (II.) (W. H. Perkin sen.):*

	D_{10}^{10}	D_{15}^{15}	D_{20}^{20}	t°	Spez. Rot.	Mol.-Rot.
I.	1,0052	1,0009	0,9971	15,4	1,3031	11,876
II.	1,0374	1,0336	1,0301	15,5	1,6746	14,773

	t°	D'_4	$\frac{\mu-1}{d} p$			Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$
			α	β	γ	
I.	15,3	0,99993	75,109	76,767	77,737	2,628
II.	14,5	1,03313	80,114	82,680	84,329	4,215

Aus diesen Zahlen ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen Δ^{γ} -Butin- α -carbonsäureester (vgl. vorsteh. Ref.) und dem ψ -*m*-Toluylsäureester, wenn man sie mit dem Essigester (magn. Rot. 4,462) vergleicht. Bemerkenswert ist ferner die wesentliche Erhöhung der Konstanten bei der intramolekularen Umlagerung. — E. C. C. Baly hat das *ultraviolette Absorptionsspektrum der ψ -*m*-Toluylsäure u. der *m*-Toluylsäure* bestimmt und die Absorptionskurven dieser Substanzen konstruiert (vgl. Original). Aus diesen Unterss. läßt sich ableiten, daß die ψ -*m*-Toluylsäure tautomer ist, vielleicht: $\begin{matrix} CH_2:C\cdot CH_2 \\ CH_2:C\cdot CH_2 \end{matrix} > CHCO_2H \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2:C\cdot CH \\ CH_2:C\cdot CH \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$, und daß sie sicher kein Benzolderivat ist.

*Umwandlung der $\Delta^{\alpha\epsilon}$ -Heptadiin- δ -carbonsäure in *m*-Toluylsäure.* Kocht man ψ -*m*-Toluylsäure 2 Stdn. lang mit W., so geht sie völlig in Lsg.; beim Abkühlen der wss. Lsg. kristallisiert *m*-Toluylsäure, F. 110–111°, aus. Man kann auch 1 g der S. in 5 g einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg. kalt auflösen und die Lsg. im Vakuum über KOH eindunsten lassen. Das *Amid der m-Toluylsäure*, $C_8H_9O_2N$, erhält man, wenn man 6 g der ψ -Säure mit 10 g PCl_5 bis zur völligen Lsg. erwärmt und das Prod. nach dem Abkühlen tropfenweise zu konz. wss. NH_3 gibt; aus dem Filtrat von harzigen Massen kristallisiert das Amid, welches farblose Nadeln aus Äther, F. 93°, bildet. (Journ. Chem. Soc. London 91. 840–48. Mai. Manchester. Victoria-Univ. SCHUNCK-Lab.) FRANZ.

Thomas Edward Gardner und William Henry Perkin jun., *Die Einwirkung von Tribrompropan auf Natriumacetessigester.* Tribrompropan und Natriumacetessigester setzen sich zu γ -Bromallylacetessigester und γ,γ -Dibromdiallylacetessigester um. Ersterer gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH Δ^{γ} -Butin- α -carbonsäure (vgl. vorst. Reff.), mit verd. H_2SO_4 γ -Bromallylacetone; der andere Ester wird durch alkoh. KOH in ψ -*m*-Toluylsäure übergeführt. — Man löst 23 g Na in 300 ccm A. und fügt 130 g Acetessigester und 145 g Tribrompropan hinzu; nach 3stdgem. Erwärmen auf dem Wasserbad setzt man W. hinzu und zieht mit Ä. aus. Der Extrakt wird bei 8 mm fraktioniert: bei 120–121° destilliert γ -Bromallylacetessigester, $C_6H_9O_2Br$; D_{10}^{20} . 1,3620; D_{15}^{15} . 1,3569; D_{20}^{20} . 1,3522; er ist sehr beständig u. wird durch Kochen mit Dimethylanilin oder Chinolin kaum verändert. — Digeriert man 100 g des rohen Esters mit 400 ccm 20%ig. H_2SO_4 einige Stunden und extrahiert mit Ä., so erhält man γ -Bromallylacetone, $C_6H_9OBr = CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, als ein bei 83° (8 mm) sd. Öl; reines Keton hat Kp_{717} . 195°. γ -Bromallylacetoneoxim, $C_6H_{10}ONBr$, farbloses Öl, Kp_{113} . 118–120°. γ -Bromallylacetone semicarbazon, $C_7H_{11}ON_2Br$, glänzende Tafeln aus A., F. 150°. — Zur Reduktion des Ketons löst man 20 g in 50 g A. und läßt die Mischung langsam bei 120° zu 30 g Na fließen; nach Zusatz von W. wird ausgeäthert u. fraktioniert. Das so gewonnene Methylcrotonylcarbinol (2-Hydroxy-5-hexen), $C_6H_{12}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, ist ein Öl vom Kp_{719} . 140°; Chromsäuremischung oxydiert es zu Allylacetone, $C_6H_{10}O$, Kp_{719} . 128°. — Propargylacetone (Methyl- Δ^{γ} -butinketon) entsteht bei 3stdgem. Erwärmen auf dem Wasserbade von 60 g γ -Bromallylacetone mit 60 g KOH in 200 g Methylalkohol; $C_6H_8O = CH : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{749} . 140°, entfärbt leicht $KMnO_4$, gibt eine gelbe Kupferverb. u. die gewöhnlichen Ketonderivate. Durch B. hochsiedender Nebenprod. wird die Ausbeute sehr gering. Propargylacetoneoxim, C_6H_9ON , farblose Platten aus W., F. 48–49°. Propargylacetone semicarbazon, $C_7H_{11}ON_2$, Krystallmasse aus verd. A., F. 135–136°.

W. H. Perkin sen. bestimmte folgende Konstanten: für γ -Bromallylacetone: D_{10}^{20} . 1,38989; D_{15}^{15} . 1,38439; D_{20}^{20} . 1,37934. Magnetische Rotation bei 17,2°: spez. Rot. 1,4018; Mol.-Rot. 9,973. — Für Propargylacetone: D_{10}^{20} . 0,91956; D_{15}^{15} . 0,91005; D_{25}^{25} . 0,90245. Magn. Rot. bei 14°: spez. Rot. 1,2267; Mol.-Rot. 7,179. Optische Refraktion: $D_{12.5}^{25}$. 0,91174; $\frac{\mu - 1}{d}$ p : α , 46,006; β , 46,961; γ , 47,541; Dispersion $\gamma - \alpha$: 1,535. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Verwandtschaft des Δ^{γ} -Butinmethylketons mit dem Δ^{γ} -Butin- α -carbonsäureäthylester.

Methyl- γ -bromallylacetessigester, $C_{10}H_{15}O_2Br = CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht aus Tribrompropan und Natriummethylacetessigester; Kp_{238} . 138°. Alkoh. KOH verwandelt ihn in Δ^{γ} -Pentin- α -carbonsäure (vgl. vorst. Reff.). — Aus dem Rückstand des γ -Bromallylacetessigesters wird bei fortgesetzter Dest. bei 175 bis 180° (8 mm) γ,γ -Dibromdiallylacetessigester in nicht ganz reinem Zustande ge-

wonnen, welcher mit alkoh. KOH *ψ*-*m*-Toluylsäure, F. 47–48°, liefert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 115–16. 29/4; Journ. Chem. Soc. London 91. 848–54. Mai. Manchester. Victoria Univ. SCHUNCK Lab.) FRANZ.

Rudolph Bauer, *Über Oxalsäureimidchloride*. In der aliphatischen Reihe sind die Einwirkungsprodd. von PCl_5 auf Oxamidderivate und die aus ihnen entstehenden Oxaline durch WALLACH (LIEBIGS Ann. 184. 1; 214. 193. 257) untersucht worden. Von aromatischen Verb. dieser Klasse sind nur das von WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1065; 13. 527; 14. 780) beschriebene, aber nicht in reinem Zustande erhaltene *Diphenyloxalimidchlorid* und das von BISCHOFF (LIEBIGS Ann. 279. 180) dargestellte *Di-o-tolyloxalimidchlorid* bekannt. — Der Vf. hat Imidchloride von der Form $\text{RN}:\text{CCl}:\text{CCl}:\text{NR}$, in denen R ein Phenyl- oder einer der drei Tolyreste ist, aus dem Oxanilid, bezw. den Oxaltoluiden u. PCl_5 in sd. Bzl., bezw. Toluol erhalten. Die Imidchloride der Oxalsäure sind in ihrem Verhalten denjenigen der einbasischen Säuren ähnlich, aber beständiger als diese. — Beim Eintragen in konz. H_2SO_4 , die auf dem Wasserbade erwärmt wird, entstehen aus ihnen *Isatin*, bezw. *Methylisatin* (vgl. SANDMEYER, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 129; C. 1903. I. 1138; REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3724; C. 1904. II. 1448). — In k., konz. H_2SO_4 lösen sich die Imidchloride mit roter Farbe; bei längerem Stehen entfärbt sich die Lsg. unter HCl -Entw. und gibt beim Eingießen in W. das entsprechende Oxamidderivat. — Setzt man zur Lsg. des Imidchlorids in einem organischen Lösungsmittel konz. H_2SO_4 , so wird die gelbe Lsg. sofort entfärbt und das Oxamidderivat abgeschieden. — Diphenyl- und *Di-o-tolyloxalimidchlorid* geben mit NH_3 oder organischen Basen *Cyananilin*, bezw. *Cyantoluidin* oder Amidine. Bei der Einw. von alkoh. KOH verharzt die Diphenylverb., während Ditolylverb. den *Di-o-tolylimidooxalsäurediäthylester* gibt.

Experimenteller Teil. Beim Kochen von Oxanilid mit PCl_5 in Toluol entsteht das *Diphenyloxalimidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{CCl}:\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; gelbe Nadeln und Blättchen aus Lg., F. 115°; l. in Lg., Ä., A., Eg., ll. in Bzl., CS_2 , wl. in Gasolin und Methylalkohol, unl. in W., l. in Pyridin mit roter Farbe; geht beim Erhitzen mit W. oder verd. Alkalien in Oxanilid über; ist gegen alkoh. KOH sehr unbeständig. Bei allen diesen Zers. tritt Isonitrilgeruch auf. — Das Imidchlorid gibt beim Eintragen in w., konz. H_2SO_4 neben Sulfanilsäure und einer in Nadeln (Zersetzungspunkt 330°) krystallisierenden Anilinsulfosäure das *Isatin*. — Aus dem Imidchlorid in absol. A. wird durch 10%ig., alkoh. NH_3 das *Cyananilin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. — Beim Kochen mit Anilin und Bzl. geht das Imidchlorid in das *Tetraphenyloxalamidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, über; gelbe Prismen aus Bzl. + Lg., F. 153°, ll. in Bzl., Eg., swl. in A., Lg., Ä.; wl. in wss. HCl , ll. in alkoh. HCl . — Pikrat. Gelbe Prismen aus A., F. 182° — Oxalat. Nadeln aus Ä. — Das aus dem Imidchlorid und Phenylhydrazin in A. erhaltene *Tetraphenyloxalhydravidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert aus Bzl. in gelben, bei 200° schm. Nadeln, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in Pyridin, unl. in W., wl. in konz. HCl , ll. in alkoh. HCl ; die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 dunkelrot.

Beim Erwärmen von Oxal-o-toluid mit PCl_5 in Bzl. auf dem Wasserbade entsteht das *Di-o-tolyloxalimidchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{N}:\text{CCl}:\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 131°; ist gegen alkoh. KOH beständiger als das Diphenylimidchlorid. — Beim Eintragen des Imidchlorids in w., konz. H_2SO_4 wird neben einer nicht untersuchten Toluidinsulfosäure das *o-Methylisatin* (I.) erhalten; rote Nadeln durch Sublimation, rote, haarförmige Krystalle aus A. oder W., F. 266°; unl. in Bzl., Ä., Lg., swl. in A., Methylalkohol, Eg., ll. in Pyridin; 1 g l. sich in ca. 1,5 l W.; gibt die Indopheninrk. — *o-Methylisatinphenylhydraxon* (II.). Gelbe Nadeln aus A. +

vergrößert die Ausbeute von einem gewissen Punkt an nicht mehr, dagegen ist die Menge HCl von großem Einfluß. Am vorteilhaftesten ist ein HCl-Strom. Die maximale Ausbeute der Vf. ist 96—97%. Ein Arbeiten in zwei Absätzen bringt keinen Vorteil, dagegen ist es nützlich, Spuren von gebildetem W. zwischendurch mittels einer Vakuumdest. (60°, 15 mm Druck) fortzuschaffen. So erhalten die Vf. in 5 Stunden 97,7% der Theorie bei Verwendung von 300 cem absol. A., der 1,25% HCl enthält, und von 50 g Bernsteinsäure. Ohne die eingeschobene Dest. ist die Ausbeute *ceteris paribus* 97%. Selbst ohne Rückgewinnung der kleinen Mengen überdestillierenden Esters ist die Ausbeute um 20% größer als bei jedem anderen Prozeß. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 368—74. Mai. Kent Chem. Lab. Yale-Univ.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

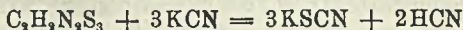
H. N. Stokes und J. R. Cain, *Über Sulfofocycansäure*. Im Anschluß an ihre Unters. über die colorimetrische Best. des Eisens (vgl. S. 267) berichten Vf. über eine Methode zur Darst. wss., von Fe und nicht fl. Verunreinigungen freier *Sulfofocycansäure*lsg. 100 Tle. grobgepulvertes NH_4CNS , das nicht Fe-frei zu sein braucht, werden in einem graduierten, mit Glasstopfen versehenen Zylinder in einem k. Gemisch aus 65 Tln. konz. H_2SO_4 und 100 Tln. W. gelöst. Nach Messung des Volumens wird die Lsg. sofort in einem Schütteltrichter mit $\frac{3}{4}$ ihres Volumens Amylalkohol ausgeschüttelt. Vorhandenes Fe bleibt vollkommen in der meist rosa gefärbten Säureschicht, während die amyalkoholische Lsg. farblos ist. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten werden. Durch konzentriertere S. wird ein beträchtlicher Teil der Sulfofocycansäure zersetzt, während etwas Fe beim Ausschütteln mit dem gleichen Volumen Amylalkohol mit in die amyalkoh. Lsg. übergeht. Die entstandene, ca. 20—21%ige amyalkohol. Lsg. ist unbeständig, wird gelb und scheidet schließlich Isopersulfofocycansäure aus. Sie wird deshalb sofort zweimal mit dem gleichen Volumen W. ausgeschüttelt. Die Sulfofocycansäure verteilt sich annähernd gleichmäßig zwischen Amylalkohol und W. Der erste Auszug ist demzufolge ca. 10%ig, der zweite ca. 5%ig, die vereinigten Auszüge ca. 7,5%ig, während der Amylalkohol ca. 5% Sulfofocycansäure zurückhält. Eine amyalkoh. Lsg. dieser Konz. ist relativ beständig und kann zur Herstellung schwächerer wss. Lsgg. verwendet werden. Sie wird allmählich gelb, aber die gebildete Isopersulfofocycansäure wird bei der Extraktion mit W. vollkommen vom Amylalkohol zurückgehalten. Die so dargestellte 7,5%ige wss. Lsg. enthält ca. $\frac{1}{10}$ Amylalkohol, was für die meisten Zwecke ohne Bedeutung ist. Die allmählich sich bildende Isopersulfofocycansäure kann durch Schütteln mit etwas Amylalkohol leicht entfernt werden.

Wss., durch Einw. von Mineralsäuren auf Alkalisulfofocycanat dargestellte Sulfofocycansäurelsgg. sind von sehr wechselnder, vom Alter und der Konz. abhängiger Zus. Sie enthalten eine Subst., die mit H_2O_2 , Brom oder Persulfat ein gelbes, amorphes, in W. wl., in Amylalkohol ll. Oxydationsprod. gibt und deshalb die colorimetrische Best. des Fe stark beeinträchtigt. Diese scheinbar farblose Substanz kann durch Ausschütteln mit etwas Amylalkohol zum größten Teil entfernt werden. Sie unterscheidet sich von der Isodisulfofocycansäure dadurch, daß letztere gelbe, in Amylalkohol unl. Oxydationsprodd. gibt. Nach der Analogie, die ihr sonstiges Verhalten mit dem der Isodisulfofocycansäure zeigt, könnte sie die noch nicht isolierte Isosulfofocycansäure, $\text{HN}:\text{CS}$, sein. Die B. gelber Oxydationsprodd. durch Persulfat wird durch Sättigung der Sulfofocycansäurelsg. mit Mercurisulfofocycanat verhindert.

Isodisulfofocycansäure, ($\text{HN}:\text{CS}$), eines der Prodd., die bei Einw. von Mineralsäuren auf Sulfofocycanate und bei der spontanen Zers. der Sulfofocycansäure entstehen, wurde durch Einw. von KOH auf Isopersulfofocycansäure dargestellt (vgl. FLEISCHER, LIEBIGs Ann. 179. 204). Amorphe, gelbe Substanz, wl. in W., ll. in Amylalkohol.

Gibt mit SnCl_2 gelben, nicht rot u. krystallinisch werdenden Nd. Die wss. Lsg. wird durch Ferrisalze braunrot gefärbt, doch ist die Intensität der Färbung viel geringer, als die des Ferrisulfocyanats. Besonders bemerkenswert ist, daß die Färbung im Verlauf einiger Minuten verblaßt, u. daß die durch etwas gleichzeitig vorhandenes Ferrisulfocyanat hervorgerufene Färbung gleichzeitig mit verblaßt. Zusatz einer Spur Persulfat stellt die Färbung zeitweise wieder her. Durch Persulfat, H_2O_2 , Bromwasser wird Isodisulfocycansäure sehr schnell unter B. gelber, pulveriger, in W., Amylalkohol, Ä. unl. Körper oxydiert.

Isopersulfocycansäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3$, entsteht bei der spontanen Zers. konzentrierterer Sulfocycansäurelsgg. entsprechend der Gleichung: $3\text{HCNS} = \text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3 + \text{HCN}$. Ist sie auch selbst kein Oxydationsprod. der Sulfocycansäure, so tritt sie doch häufig in Begleitung der Oxydationsprodd. auf. Sie kann daran erkannt werden, daß sie beim Erwärmen mit KCN entsprechend der Gleichung:



Sulfocycansäure gibt. Beim Erwärmen einer amyalkoh. Lsg. mit 10%iger SnCl_2 -Lsg. wird ein gelber Nd. gebildet, der schnell dunkler und dichter u. schließlich rot und krystallinisch wird und dann in h. Amylalkohol l. ist. Dieses Salz wird durch viel S. zers., bei Zusatz von mehr SnCl_2 aber von neuem gebildet. Die Ggw. von Isopersulfocycansäure in wss. Sulfocycansäurelsg. kann dadurch nachgewiesen werden, daß der amyalkoh. Auszug in der angegebenen Weise mit SnCl_2 behandelt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 443—47. April. Chem. Lab. of the Bur. of Standards.)

ALEXANDER.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Acyl- ψ -derivate der Iminothio-carbaminsäure und ihre Isomeren*. Die durch Anlagerung von Chlorkohlensäureestern oder Säurechloriden an Thioharnstoff oder dessen nicht saure Monosubstitutionsprodd. sind Chlorhydrate einer Pseudoform $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ (Journ. Chem. Soc. London 83. 550; 91. 122; C. 1903. I. 1306; 1907. I. 1109). 1. Ist R ein aliphatisches Radikal, so entsteht bei der Abspaltung von HCl die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Base; ist diese ein Derivat des Thioharnstoffs selbst, so tritt die Acylgruppe aus; letztere wandert aber in einem Derivat eines substituierten Thioharnstoffs an dasjenige N-Atom, welches den Substituenten trägt, unter Bildung eines a,a-disubstituierten Thioharnstoffs. Letzterer aber lagert sich beim Schmelzen unter weiterer Wanderung der Acylgruppe in a-Acyl-b-arylthiocarbamid um, so daß hier drei Formen einer Thioharnstoffmolekel beobachtet werden können. 2. Ist R aromatisch, so erfolgt der Übergang in die a,b-Form sehr viel leichter. 3. Ist R das Radikal eines Kohlensäureesters: $\text{R}'\text{O}\cdot\text{CO}\cdot$, so bewirkt die weniger saure Natur desselben eine Erhöhung der Stabilität der a,a-Form, die Umwandlung in die dritte Form ist nicht mehr sicher nachzuweisen, da bei höherer Temperatur völliger Zerfall eintritt. 4. Ist R bereits verhältnismäßig basisch: $\text{XN}\cdot\text{CO}\cdot$ (X u. Y = Alkyl), so entstehen mit den Monosubstitutionsprodd. keine ähnlichen Verbb. mehr, während die mit Thioharnstoff gebildeten unter Abspaltung des sekundären Amins zers. werden.

Im experimentellen Teil werden noch weitere Additionsprodd. beschrieben. Gibt man zu fein verteiltem, mit w. A. angefeuchtetem *Phenylthioharnstoff* 1 Mol. Chlorkohlensäureäthylester, so erhält man einen nicht krystallisierenden Sirup des *Chlorhydrates der ψ -Base*, das mittels Pae. aus dem A. gefällt werden kann. Es zers. sich allmählich, schneller beim Erwärmen, unter CO_2 -Entw. *Iminophenylthio-carbaminsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus der wss. Lsg. des Chlorhydrates fällt wss. Pikrinsäure das *Pikrat* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}\cdot\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3$, als feinkrystallinischen Nd., F. 85—86°; beide Salze werden durch alkal. Pb-Lsg. entschwefelt.

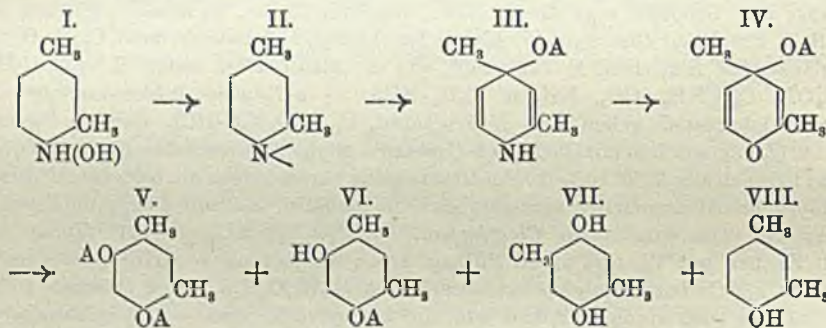
Neutralisiert man die wss. Lsg. des Chlorhydrates vorsichtig mit verd. Alkali, so scheidet sich ein bald erstarrendes Öl ab. Nach dem Festwerden ist der Körper nicht mehr in HCl l.; er ist *α,α*-Carboxäthylphenylthiocarbamid, $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5N(CO_2C_2H_5)CS \cdot NH_2$, weiße Prismen aus A., F. 132—133°; die Konstitution folgt aus der fast quantitativen Zers. durch NaOH zu Phenylurethan und Rhodanwasserstoff. Die von HUGERSHOFF zur Unterscheidung der *α,α*- und *α,β*-Verbb. vorgeschlagene Rk. mit H₂O (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3649; C. 1900. I. 331) ist nicht einwandfrei. Weder durch Erhitzen, noch durch Einw. von verd. k. Alkali konnte die Isomerisation zur *α,β*-Verb. bewirkt werden. — Analog entsteht *α,α*-Carboxäthyl-*o*-tolylthiocarbamid, $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_7H_8N(CO_2C_2H_5) \cdot CS \cdot NH_2$, farblose Prismen aus A., F. 149—150°, unl. in W.; w. konz. Alkali spaltet Rhodanwasserstoff ab. Aus dem Chlorhydrat der *ψ*-Base erhält man ein Pikrat, nicht aber aus der sich sofort umlagernden freien Base. — *α,α*-Carboxäthyl-*p*-tolylthiocarbamid, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, F. 146—147°, gibt mit konz. Alkali ebenfalls HCNS. — Beim Zusammengeben von Chlorkohlen säurephenylester mit Phenylthioharnstoff in Aceton scheidet sich das Chlorhydrat, $C_{14}H_{18}O_2N_2S \cdot HCl$, in weißen Krystallen ab, F. 115 bis 116° (Zers.); es wird beim Kochen mit W. unter B. von Phenylthioharnstoff zers.; aus der alkoh. Lsg. fällt Pikrinsäure ein gelbes Pikrat; alkal. Pb-Lsg. spaltet S beim Kochen ab, wobei aber bereits Umwandlung eintritt, da auch HCNS nachweisbar ist. Schüttelt man die k. alkoh. Lsg. mit CaCO₃, so scheidet sich aus dem w. alkoh. Filtrat auf Zusatz von W. *α,α*-Carboxyphenylphenylthiocarbamid, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$, in glänzenden Blättchen, F. 144—145°, ab; h. Alkali zers. unter B. von HCNS, C₆H₅OH, C₆H₅NH₂, CO₂, NH₃ u. C₆H₅·NCS. — *o*-Tolylchlorkohlen säureester und Phenylthioharnstoff geben das Hydrochlorat, $C_{15}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl$, farblose Prismen, F. 114° (Zers.), aus dem mit CaCO₃ *α,α*-Carboxy-*o*-tolylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, weiße Prismen aus A., F. 103—104° entsteht; beide Verbb. zeigen die bekannten Zers. — *p*-Tolylchlorkohlen säureester vereinigt sich in lebhafter Rk. mit Phenylthioharnstoff in Aceton. Das entstandene Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl$, F. 134° (Zers.) wird beim Kochen mit W. und alkal. Pb-Lsg. zers.; Abspaltung von HCl mittels CaCO₃ führt zu *α,α*-Carboxy-*p*-tolylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, lange Prismen, F. 133 bis 134°; es wird durch h. Alkali wie die Phenylverb. zers. — Phenylchlorkohlen säureester u. *o*-Tolylthioharnstoff geben in w. Aceton das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl$, F. 98—99° (Zers.), aus welchem *α,α*-Carboxyphenyl-*o*-tolylcarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, glänzende Prismen, F. 119—120°, erhalten wird; die Zers. mit h. Alkali ergibt neben den gewöhnlichen Prodd. *o*-Tolylthiocarbamid. — In gleicher Weise bildet *p*-Tolylthioharnstoff das Chlorhydrat $C_{15}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl$, F. 108° (Zers.), aus dem *α,α*-Carboxyphenyl-*p*-tolylcarbamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, glänzende Prismen aus A., F. 153°, erhalten wird.

Palmitylchlorid und Thioharnstoff geben in k. Aceton eine weiße Fällung des Chlorhydrates $NH_2 \cdot C(NH) \cdot S \cdot CO \cdot C_{15}H_{31} \cdot HCl$, F. 111—113°, unl. in k. W.; die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. Pikrinsäure ein Pikrat; sd. W. zers. zu Thioharnstoff u. Palmitinsäure. — Palmitylchlorid und Phenylthioharnstoff erzeugen ein Chlorhydrat, $C_{28}H_{58}ON_2S \cdot HCl$, F. 64—65°, aus dem CaCO₃ *α,α*-Palmitylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{31}CO \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot CS \cdot NH_2$, lange Nadeln, F. ca. 74°, frei macht. Beim Erhitzen geht es leicht in die *α,β*-Verb. F. 62—63°, über. Phenylacetylchlorid u. Thioharnstoff geben in Aceton weiße Prismen des Chlorhydrates $C_9H_{10}ON_2S \cdot HCl$, F. 81 bis 82°; es bildet ein Pikrat, orange Nadeln, F. 107—108° (Zers.) und wird durch h. W. in HCl, Phenyllessigsäure und Thioharnstoff zerlegt. — Phenylacetylchlorid und Phenylthioharnstoff bilden $C_{15}H_{14}ON_2S \cdot HCl$, F. 130—131°, aus dem CaCO₃ *α,α*-Phenylacetylphenylthiocarbamid, $C_{15}H_{14}ON_2S$, Prismen aus A., F. 113—114°; unl. in W., wl. in h. A. u. Chlf. frei macht; starkes Alkali spaltet HCNS ab. Beim Erhitzen auf 110° geht es in die *α,β*-Verb. über, F. 109—110°. — Aus Phenylbenzylcarbamid-

chlorid u. *Phenylthioharnstoff* konnten entsprechende Additionsprodd. nicht erhalten werden. Da bei den älteren Verss., aus dem Einw.-Prod. von *Benzoylchlorid* auf *Phenylthioharnstoff* die a,a-Verb. zu isolieren, stets nur a,b-Verb. erhalten wurde, wurde versucht, aus *Benzoesäureanhydrid* und *Phenylthioharnstoff* die a,a-Verb. darzustellen. In diesem Fall, wie auch beim *p-Tolythioharnstoff*, konnten ebenfalls nur die a,b-Verbb. isoliert werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 119—20. 29/4.; Soc. 91. 912—31. Mai. Cork. QUEENS College.) FRANZ.

Eug. Bamberger, *Beiträge zur Kenntnis der Umlagerungen auf dem Gebiet der Arylhydroxylamine und der Chinole*. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3886; C. 1903. I. 26.) Zusammenfassung der im folgenden referierten Arbeiten. Zweck der Untersuchungen ist, die bei der Einw. von alkoh. H_2SO_4 auf die aus p-substituierten Arylhydroxylaminen entstehenden tertiären Chinole eintretenden Rkk. zu erforschen.

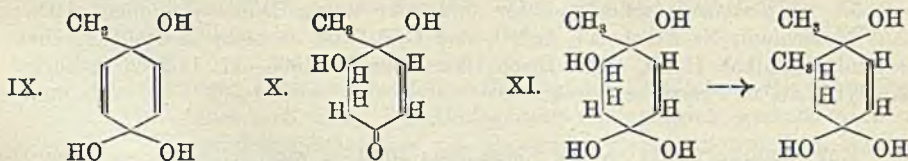
Die experimentellen Ergebnisse sind folgende: *Xylylhydroxylamin* (I.) verwandelt sich unter der Einw. von H_2SO_4 -haltigem A. in der Wärme sukzessive in Iminoxylochinoläther (II.), Xylochinoläther (IV.) und ein Gemisch von Xylorcindiäthyl- (V.) und wenig -monoäthyläther (VI.); gleichzeitig entstehen geringe Mengen Xylohydrochinon (VII.) und asymm. Xylenol (VIII.). Um die leicht in Ammoniak u. Chinol-



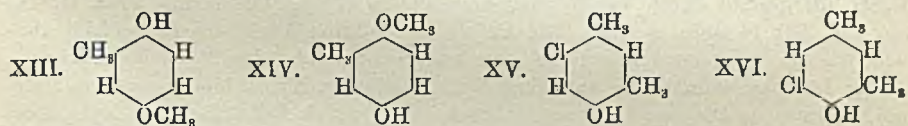
äther zerfallenden *Iminoxylochinoläther* rein zu erhalten, bedarf es möglichst weitgehenden Ausschlusses von W.; ferner entsteht dabei Xylochinoläther neben wenig Xylohydrochinondiäthyläther und Dimethylchinol. — *Xylochinol* geht mit H_2SO_4 -haltigem A. in ein Gemisch von *m-Xylorcindiäthyläther* (V.) u. *p-Xylohydrochinonmonoäthyläther* über; mit einem Gemisch von 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. A. entstehen Xylohydrochinonmonoäthyläther neben wenig des entsprechenden Diäthers, ferner erhebliche Mengen asymm. Xylenol (VIII.) und *Xylohydrochinon* (VII.). — *Xylochinoläther* (IV.) liefert mit h. H_2SO_4 -haltigem A. überwiegend *m-Xylorcindiäthyläther* (V.), daneben *p-Xylohydrochinondiäthyläther*, wenig Xylorcinoäthyläther und vielleicht Spuren von *p-Xylohydrochinonmonoäthyläther*.

Den Übergang vom Xylylhydroxylamin zum Iminoxylochinoläther und Xylochinoläther bildet der durch Anhydrierung entstehende Molekülrest II., der durch Addition von A. in III. übergeht. — Zur Erklärung der Umwandlung des Xylochinols, bezw. seines Äthyläthers stellt Vf. folgende „Arbeits-hypothesen“ auf: Die Chinole und Chinoläther bestehen in wss. oder alkoh. Lsgg. teilweise (reversibel) als Hydrate, bezw. Alkoholate (z. B. IX.); ferner können sie, da sie unmittelbar mit einer CO-Gruppe zusammenhängende, doppelt gebundene C-Paare besitzen, W. oder A. unter B. von Verb. des Typus X. addieren; diese Additionsprodd. bilden als Ketone Hydrate oder Alkoholate (z. B. XI.), bei denen Methyl und Hydroxyl nach Art der Pinakolinumlagerung Platz tauschen können (XII.). Die Anwendung

dieser Leitsätze auf die oben skizzierten Bildungsweisen von Xylorcinderivaten etc. ist im Original nachzulesen.



Eine experimentelle Unterlage für obige Hypothesen ist die Tatsache, daß *Toluchinol* mit CH_3OH und etwas konz. H_2SO_4 den *p-Tolhydrochinonmonoäthyläther* XIII, nicht XIV, gibt. Ferner folgt die Additionsfähigkeit der Chinole aus der B. von *Additionsverb.* des 2,4-Dimethylchinols, bezw. dessen Äthyläthers mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Anilin, Benzyl-, Äthyl-, Diäthylamin und NH_3 . Indirekt geht diese Additionsfähigkeit aus folgenden Rkk. hervor: 2,4-Xylochinol gibt mit HCl zwei stellungsisomere *Chlorxylenole* XV. und XVI., vermutlich unter



intermediärer Bildung alicyclischer Anlagerungsprodd. — *p-Xylochinon* gibt mit CH_3MgJ (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1625; C. 1903. II. 31) unter anderen *Prehnöl*, das wahrscheinlich durch Einw. eines weiteren Mol. CH_3MgJ auf das normal gebildete Pseudocumochinol entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1893 bis 1906. 11/5. [20/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

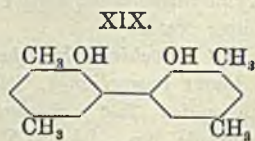
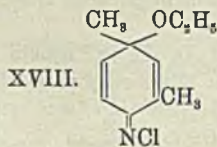
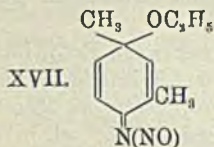
Eug. Bamberger, *Über die Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf asymm. m-Xylylhydroxylamin. I. Xylochinoläther.* (Mit Johannes Frei.) Nur die p-alkylierten Arylhydroxylamine sind imstande, Iminoquinole und weiter Chinole (mit wss. H_2SO_4), bezw. Iminochinoläther und weiter Chinoläther (mit alkoh. H_2SO_4) zu erzeugen; die übrigen Arylhydroxylamine liefern p-Aminophenole, bezw. p-Phenetidine. — Zur Ausführung der Rk. erhitzt man 100 g m-Xylylhydroxylamin mit einem Gemisch von 900 ccm absol. A. und 30 ccm konz. H_2SO_4 3 Stdn. auf dem Wasserbad, gibt dann 1500 ccm W. zu und äthert die Fl. zuerst im ursprünglichen Zustand, dann bei Ggw. von überschüssigem NaOH und schließlich carbalkalisch aus. Außer Xylochinoläther sind isolierbar: m-Xylorcindiäthyl- und -monoäthyläther, asymm. m-Xylenol, Azoxylyol, Azoxyxylyol, wenig p-Xylohydrochinon; ferner entstehen organische Basen, NH_3 und Substanzen unbekannter Natur.

2,4-Xylochinoläthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (IV.) (Formeln im vorstehenden Ref.), bildet ein leicht bewegliches, leicht mit Wasserdampf flüchtiges, bei Winterkälte nicht erstarrendes, fast farbloses Öl; Geruch angenehm erfrischend, etwas an Menthol erinnernd; Kp_{12} , 94–94,5°, D_{17}^{20} 0,9957; sl. in A., Ä., Aceton, Chlf., wl. in W. Gibt mit salzsaurem Semicarbazid unter Alkoholabspaltung p-Xylylazocarbonamid, mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat p-Nitrophenylazoxylyol. — m-Xylorcindiäthyläther (V.), F. 75° (aus sd. A.). — m-Xylorcinnonoäthyläther (VI.), atlasglänzende, flache Nadeln (aus sd. Lg.), F. 86°; entsteht auch aus Xylorcain mit 1 Mol. Na-Äthylat u. 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in A. — Erhitzt man 5 g Xylylhydroxylamin mit 70 ccm absol. CH_3OH und 2,5 g konz. H_2SO_4 3–4 Stdn. auf dem Wasserbad, so krystallisiert bei Zusatz von 50 ccm W. zur k. Lsg. m-Xylorcindimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus; F. 76°.

Anhang. Synthese des 2,4-Dimethylchinoläthyläthers. Diese erfolgt aus Xylochinol, C_8H_5J und Na-Äthylat in sd. A.; das Wasserdampfdestillat enthält *p*-Xylohydrochinondiäthyläther und sehr wenig Dimethylchinoläthyläther. Aus Xylochinol, Na-Alkoholat, $AgNO_3$ und C_2H_5J ist er nicht darstellbar, ebensowenig mit alkoh. H_2SO_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1906—17. 11/5. 20/3. Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Eug. Bamberger, *Über die Einwirkung äthyl- u. methylalkoholischer Schwefelsäure auf asymm. m-Xylylhydroxylamin. II. Iminoxylochinoläther.* (Mit Johannes Frei.) (Vgl. die vorsteh. Reff.) Die Rk. läßt sich beim Iminoxyloäther aufhalten, wenn sie unter Anwendung einer Mischung von konz. und rauchender H_2SO_4 bei niedriger Temperatur durchgeführt und rechtzeitig unterbrochen wird. Zum Nachweis der Iminogruppe diene Benzoylchlorid u. Chlorkalk, der ein Chlorimid liefert.

Einw. von äthylalkoh. H_2SO_4 : Man trägt 101 g asymm. m-Xylylhydroxylamin unter Schütteln und Kühlung in ein Gemisch von 1 l absol. A. und 30 ccm H_2SO_4 (dargestellt durch Verdünnung von 10 ccm 47%ig. Oleum mit konz. H_2SO_4) ein und läßt 14 Stdn. stehen. Die Aufarbeitung durch Ausäthern etc. erfolgt ähnlich wie im vorstehenden Referat, nur unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln. Außer Iminoxylochinoläther entstehen Xylochinoläther, Xylochinol, asymm. m-Xylenol, asymm. m-Dixylenol (dieses wahrscheinlich durch Reduktion von Xylochinol durch unverändertes Xylylhydroxylamin), *p*-Xylohydrochinondiäthyläther, asymm. m-Azoxylo, *p*-Xylochinon, asymm. m-Xylidin, Harz, NH_3 und Substanzen unauflösl. Natur. — *Iminoxylochinoläthyläther*, $C_{10}H_{15}ON$ = III. (S. 228), ist ein ganz schwach gelbliches, ähnlich wie Xylochinoläthyläther, aber etwas stechend und basisch riechendes Öl, Kp_{11} . 98—98,5°; wl. in W., all. in organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren. — Wird durch k. W. langsam, durch h. W. oder SS. rasch zu Xylochinoläther und NH_3 hydrolysiert und gibt mit einer wss. Lsg. von *p*-Nitrophenylhydrazin momentan *p*-Nitrophenylazoxylo. — Die k. Lsg. in verd. H_2SO_4 gibt mit $NaNO_2$ -Lsg. das mit w. verd. H_2SO_4 leicht in Xylochinoläthyläther übergehende Nitrosamin XVII. — Mit k. Chlorkalklg. gibt der Iminoäther 2,4-Dimethylchinoläthylätherchlorimid, $C_{10}H_{14}ONCl$ = XVIII.; weiße, glänzende, flache Nadeln oder Prismen, F. 31,5°; riecht chlorkalkähnlich, ist swl. in W., ll. in k. organischen Lösungsmitteln; äußerst rasch mit Wasserdampf flüchtig, oxydiert KJ in essigsaurer Lösung zu J. — Benzoylderivat des Iminodimethylchinoläthyläthers, $C_{17}H_{19}O_2N$, feine, seidenglänzende, farblose Nadelchen (aus A. oder Bzl.), F. 79—80°; nebenbei entstehen bei der Benzoylierung farblose Nadeln vom F. 192—192,5°. — *asymm. m-Dixylenol*, $C_{16}H_{18}O_2$ = XIX., weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 137,5 bis 138°.



Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 . (Mit Adolf Hartmann.) Man verd. 15 g 25%ig. Oleum mit konz. H_2SO_4 auf 45 ccm, mischt mit 1400 ccm absol. k. CH_3OH , trägt unter Kühlung und Schütteln 141 g Xylylhydroxylamin ein, stumpft nach 42-stünd. Stehen in der Kälte unter Kühlung $\frac{2}{3}$ der S. mit MgO ab, destilliert $\frac{2}{3}$ des A. im Vakuum bei 20—25° ab, gießt den Rückstand in 1 l n- H_2SO_4 u. äthert wie oben aus. — *Imino-2,4-dimethylchinolmethyläther*, $C_9H_{13}ON$, schwach gelbliches, leicht bewegliches, in NaCl-Eismischung nicht erstarrendes, dem Äthyläther ähn-

$H_2SO_4 + 2$ Vol. absol. A.) nur wenig Monoäther und keinen Diäther liefert, ist es unwahrscheinlich, daß seine beiden Äther durch nachträgliche Ätherifizierung entstanden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1949—55. 11/5. [30/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

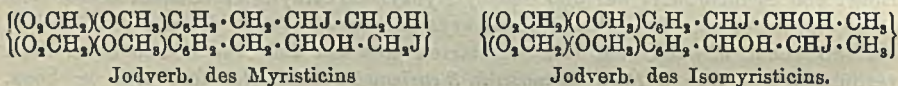
Eug. Bamberger, *Umlagerungen des 2,4-Dimethylchinoläthyläthers*. (Mit Johannes Frei.) Theoretisches s. S. 228. Die Umlagerung erfolgt durch 4-stünd. Kochen von 12 g 2,4-Dimethylchinoläthyläther mit 180 ccm absol. A. u. 6 ccm konz. H_2SO_4 . Es entstehen fast 10 g m-Xylorcindiäthyläther, ca. 1,7 g p-Xylohydrochinondiäthyläther (indirekt nachgewiesen), ca. 0,5 g m-Xylorcinoäthyläther, Spuren von p-Xylohydrochinonmonoäthyläther (?) und etwas Harz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1956—58. 11/5. [30/3.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

A. Wahl, *Über den Benzoylgyoxylsäureäthylester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 1035.) Nachzutragen ist folgendes: Das *Hydrat des Benzoylgyoxylsäureäthylesters*, $C_{11}H_{10}O_4 \cdot H_2O$, ist neuerdings in kristallinischer Form erhalten worden; große, durchscheinende Blättchen aus Ä. + PAe., F. 68°. — Die stark gefärbten Rückstände der Darst. des Benzoylgyoxylsäureesters schieden im Laufe mehrerer Monate eine geringe Menge eines festen *Körpers* von der Zus. $C_{14}H_{12}O_4$, durchscheinende Prismen aus sd. A., F. 62—63°, ab. — Das aus Hydroxylaminchlorhydrat und Benzoylgyoxylsäureäthylester in Ggw. von ZnO nach CRISMER entstehende *Oximinophenylisoxazon*, $C_6H_5 \cdot \overset{\curvearrowright}{C} : N \cdot O \cdot \overset{\curvearrowleft}{C} : CO \cdot \overset{\curvearrowright}{C} : NOH$, kristallisiert in gelben Blättchen vom F. 176° — Das *Dianilid*, $C_{22}H_{22}O_3N_2$, besitzt höchst wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NHC_6H_5)_2 \cdot COOC_6H_5$. — Bei der Einw. von Semicarbazid auf den Benzoylgyoxylsäureäthylester entsteht neben dem Disemicarbazon eine in gelben Nadeln kristallisierende Verb., die auf dem Hg-Bad bei 180° schm. u. nach dem Wiedererstarren sich bei 220° von neuem unter Zers. verflüssigt. — Der *2-Phenylchinoxalin-3-carbonsäureäthylester* löst sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe und wird durch sd. alkoh. Kalilauge leicht zur *2-Phenylchinoxalin-3-carbonsäure*, weiße Nadeln aus Eg., F. 166—167°, unl. in W., verseift. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 461—68. 5/5. Lille. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Frédéric Reverdin, *Über die 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoessäure*. Zur Darst. des Methylesters der Amino-p-dimethylaminobenzoessäure haben REVERDIN und DELETRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 971; C. 1906. I. 1164) den Methylester der p-Dimethylaminobenzoessäure zunächst nitriert und dann das erhaltene Nitroprod. reduziert, da die Ausführung dieser Operationen an der S. selbst Schwierigkeiten zu bereiten schien. Wie STEINER dem Vf. mitteilt, geht indes die *p-Dimethylaminobenzoessäure* selbst bei der Nitrierung mittels 30%ig. HNO_3 bei 30° oder mittels $H_2SO_4 + HNO_3$ in konz. schwefelsaurer Lsg. bei 5—10° in die *3-Nitro-4-dimethylaminobenzoessäure* (Ausbeute 56% bzw. 63%) über (vgl. NOELTING, DEMANT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1028; C. 1904. I. 1207; BAUDISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4293; C. 1907. I. 556). Als Nebenprod. erhielt STEINER bei beiden Verff. das *2-4-Dinitrodimethylanilin*. — Nach Verss. des Vf. gibt die STEINERsche S. mit Methylalkohol + H_2SO_4 einen Methylester, der mit dem von REVERDIN u. DELETRA beschriebenen identisch ist. — Wendet man in dem STEINERschen Verf. eine größere Menge HNO_3 an, so erhält man außer den genannten Prodd. das *2-4-Dinitromonomethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. — Bei der Nitrierung mittels Nitriersäure entsteht auch *p-Nitromethylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. — Bei der Nitrierung der Nitrodimethylaminobenzoessäure in Eg. durch HNO_3 von D. 1,52 bei 40° wurden

neben noch nicht identifizierten nitrierten Carbonsäuren und dem Dinitromonomethylanilin das 2,4,6-Trinitrodimethylanilin, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$, erhalten. — Bei einem unter gleichen Bedingungen ausgeführten Vers. konnte eine Säure isoliert werden, die sich aus A. in gelben Krystallen ausschied und die von NOELTING u. DEMANT dargestellte Nitromethylaminobenzoessäure zu sein scheint. — Nitriert man die Nitrodimethylaminobenzoessäure in konz. schwefelsaurer Lsg, mittels HNO_3 von D. 1,52 und erwärmt die Lsg. kurze Zeit auf 45° , so erhält man ein Prod., das nur teilweise in Na_2CO_3 l. ist. — Das unl. Nebenprod. ist 2,4,6-Trinitrophenylmethyl-nitramin (1), $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$; gelbe Krystalle aus A., F. 129° . — Aus dem in Soda l. Anteil läßt sich eine Säure $C_7H_5O_5N_4$ (Trinitrodimethylaminobenzoessäure?) isolieren, die aus A. in gelben, bei 193° schm. Blättchen krystallisiert. Sie gibt ein Ba- und Na-Salz und einen in gelben Blättchen vom F. $122-123^\circ$ krystallisierenden Methylester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2442—48. 8/6. [2/5.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 23. 458—66; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 618—23. 20/6.) SCHMIDT.

E. Rimini u. F. Olivari, *Über das Myristicin*. Vf. haben das Myristicin u. sein Isomeres mit dem BOUGAULTschen Reaktiv (vergl. BOUGAULT, Ann. Chim. et Phys. 25. 483; C. 1902. I. 1056, sowie SZÉKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2421; C. 1906. II. 780) behandelt. Eine Lsg. von 12 g Myristicin in 95% ig. A. wird mit 7—8 g gelbem HgO versetzt, abgekühlt, geschüttelt, allmählich mit 17 g Jod behandelt und das Filtrat mit W., KJ und Natriumbisulfit versetzt. Das sich abscheidende farblose, dichte Öl, beim Erhitzen sich zers., entsprach der Zus. $C_{11}H_{13}JO_4$. 2 Mol. Isomyristicin ergaben, analog mit 1 Mol. HgO u. 4 Mol. Jod behandelt, ebenfalls ein Öl derselben Zus., isomer mit dem aus Myristicin erhaltenen Prod. Die beiden Verb. entsprechen wohl den Formeln:



Jodverb. des Myristicins

Jodverb. des Isomyristicins.

Bei Anwendung der doppelten Mengen HgO liefert Isomyristicin ein anderes Prod., Öl, das sich mit Bisulfit verbindet und in alkoh. Lsg. mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, das Semicarbazon des Methoxymethylendioxyhydratropaldehyds, $(O_2CH_2)(OCH_2)C_6H_4 \cdot CH(CH_2)CH : NNHCONH_2$, (aus A.) weiße Kryställchen, F. 140° , gibt. Der daraus freigemachte Aldehyd, Öl, Kp. $288-290^\circ$ ohne Zers., gab mit Benzolsulphydroxylaminosäure die Hydroxamsäurerk. mit $FeCl_3$ u. mit Kupferacetat einen grünen Nd. der Zus. $(O_2CH_2)(OCH_2)C_6H_4 \cdot CH(CH_2)C \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown O \end{array} Cu$. Bei der Oxydation von Isomyristicin in alkoh. Lsg. entstehen größere Mengen Acetal, weshalb sich die Anwendung von mit W. gesättigtem Ä. empfiehlt. Durch diese Unters. findet die Annahme Bestätigung, daß Myristicin und Isomyristicin eine Allyl-, bezw. Propenylkette enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 663—65. 21/4. Sassari. Chem. pharmazent. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Paul Hoering, *Über die Dibromide der Piperonylacrylsäure und ihres Äthylesters*. Im Anschluß an seine Unters. über die Dibromide von Propenylphenoläthern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1096; C. 1906. I. 1254) hat der Vf. die Dibromide der Piperonylacrylsäure, $CH_2 : O_2 : C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, u. ihres Äthylesters untersucht, um im Vergleich mit dem Isosafrolidibromid den Einfluß festzustellen, den der Ersatz der endständigen CH_3 -Gruppe durch CO_2H , bezw. $CO_2 \cdot C_2H_5$ auf die Reaktionsfähigkeit der Bromatome ausübt. Diese wird dadurch bedeutend gesteigert. — Das Piperonylsäuredibromid, $CH_2 : O_2 : C_6H_4 \cdot \overset{\alpha}{C}HBr \cdot \overset{\beta}{C}HBr \cdot CO_2H$, sowie

sein Ester reagieren mit A. unter Ersatz des α -Bromatoms durch $\cdot\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$. — Mit wss. Aceton gibt das Säuredibromid neben Bromaceton die *Piperonylacrylsäure* und in geringer Menge das *Methyendioxy- ω -bromstyrol*, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$, das fast quantitativ bei der Einw. von Na-Acetat auf die w. Eg.-Lsg. des Dibromids entsteht. Eine Oxybrompiperonylpropionsäure wird nicht erhalten. — Auch bei der Einw. von wss. Aceton auf das Esterdibromid tritt die B. von Bromaceton ein; es gelingt, eine α -Oxy- β -bromverb. des Esters zu isolieren, jedoch ist sie nur schwer von dem gleichzeitig entstandenen Piperonylsäureester, in den sie auch durch alkoh. KOH übergeführt wird, zu trennen. Dieses abnorme Verhalten der Dibromide dürfte auf den Einfluß der CO_2H -Gruppe auf das β -Bromatom zurückzuführen sein. — Das Äthoxybromid des Esters geht bei der Einw. von Na-Äthylat in den ungesättigten Äther $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}$ über, der in zwei stereoisomeren Formen erhalten wurde. — Das *Dibromid des Piperonylacrylsäureesters* ist außer in der bereits beschriebenen Form vom F. 88° in einer Alloform vom F. 56 – 57° gewonnen worden. Beide Modifikationen geben identische Reaktionsprodd.; die Alloform zeigt eine größere Reaktionsfähigkeit.

Experimenteller Teil. *Piperonylacrylsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (REYCHLER, BAUDE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 616; C. 97. II. 270; FEUERSTEIN, HEIMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1469; C. 1901. II. 132). Farblose Nadeln aus A. und Lg., F. 67 – 68° . — Die bei der Bromierung des Esters nach REYCHLER in Chlf. oder CCl_4 gewonnenen isomeren *Dibromide*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_2$, werden durch Umkrystallisieren aus sd. Lg. getrennt. Aus dieser Lsg. scheidet sich zunächst die bei 83° schm. Verb. aus; durch Eindampfen ihrer Mutterlaugen und wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes aus PAe. (Kp. 30 – 40°) wird das Dibromid vom F. 56 – 57° erhalten, das in sehr guter Ausbeute im Dunkeln bei ca. -15° gewonnen wird. In direktem Sonnenlicht wird fast ausschließlich die hochschm. Modifikation gebildet. — *Dibromid der Piperonylacrylsäure*. F. 156° .

I. Über die Umsetzungsprodukte von Piperonylacrylsäureäthylesterdibromid (F. 88°). Beim Kochen des Dibromids mit Methylalkohol in Ggw. von Marmor entsteht der α -Methoxy- β -brompiperonylpropionsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CH}(\text{O}\cdot\text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; Nadeln aus verd. A., F. 54 – 55° , ll. in allen organ. Lösungsmitteln. — α -Äthoxy- β -brompiperonylpropionsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$. Zähfl. Öl. — Das Dibromid gibt beim Kochen mit wss. Aceton in Ggw. von CaCO_3 den α -Oxy- β -brompiperonylpropionsäureester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; prismatische Nadeln aus Ä. + Lg., F. 62° ; geht mit alkoh. KOH unter HBr-Abspaltung in den Piperonylacrylsäureester über. — α -Acetoxy- β -brompiperonylpropionsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, durch Erhitzen des Dibromids mit Na-Acetat in Eg. erhalten. Nadeln aus Lg., F. 80° . — Beim Kochen der alkoh. Lsg. des Äthoxybrompiperonylpropionsäureäthylesters mit Na-Alkoholat wird ein Öl vom Kp.₁₈ 197 – 200° erhalten, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Löst man die Krystallmasse in Lg., so scheidet sich zunächst der α -Äthoxypiperonylacrylsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH}\cdot\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, in Krystallen vom F. 69° und dann ein Isomeres, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$, in Nadeln vom F. 55 – 56° aus.

II. Über die Umsetzungsprodukte von Piperonylacrylsäuredibromid. α -Methoxy- β -brompiperonylpropionsäuremethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$, beim Erwärmen des Dibromids mit methylalkoh. HCl oder neben der entsprechenden Methoxysäure beim Erwärmen mit Methylalkohol erhalten. Prismatische Krystalle aus A. und Lg., F. 97 – 98° . — α -Methoxy- β -brompiperonylpropionsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CH}(\text{O}\cdot\text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 150° . — Über die Einw. von wss. Aceton auf das Dibromid vgl. Einleitung. — Beim Kochen des Dibromids mit Natriumacetat und Eg. entsteht das *Methyendioxy- ω -bromstyrol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$; Nadeln aus A., F. 56° ; zll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; entfärbt

KMnO₄-Lsg. — Das Dioxybromstyrol gibt mit Br in Chlf. oder CS, das *Methylen-dioxybromstyrol*dibromid, C₉H₇O₂Br₂; schwach gefärbtes Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2174—82. 8/6. [18/4.] Berlin. Privatlab.) SCHMIDT.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 84. Abhandlung. *Über Carbonsäuren cyclischer Kohlenwasserstoffe und deren Abwandlungsprodukte*. S. das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907; S. 52. Als Ergänzung dazu ist folgendes nachzutragen. Vf. hat nachgewiesen, daß aus Cyclohexanol-essigester entweder schon bei der Wasserabspaltung zwei isomere Säuren entstehen, oder daß bei der Verseifung des ungesättigten Esters mit Alkali partielle Isomerisation der ursprünglich gebildeten Säure stattfindet. In überwiegender Menge bildet sich die früher schon beschriebene Säure vom F. 38°; K_{P14}. 143—144°, die zweite Säure tritt nur in untergeordneter Menge (4—5% des Rohprod.) auf, so daß sie leicht zu übersehen ist; sie läßt sich isolieren, wenn man die aus Cyclohexanol-essigester erhaltene ungesättigte S. mit Wasserdampf dest., die übergehende S. bleibt teils im Dest. gel., teils scheidet sie sich ölförmig aus, erstarrt aber manchmal bei mehrtägigem Stehen zu zentimeterlangen Nadeln, die, aus sehr verd. Methylalkohol umkrystallisiert, bei 91—92° schm. Die S. scheint von KMnO₄ etwas langsamer angegriffen zu werden als die isomere S. vom F. 38°; sie liefert hierbei unter den bekannten Bedingungen reichlich Cyclohexanon. Die hochschm. S. ist danach jedenfalls als *Δ^{1,2}-Cyclohexen-essigsäure* (I.) anzusehen. Da sie bei der Addition von Halogenwasserstoff in Eisessiglg. dieselben Verbb. liefert wie die S. vom F. 38°, so könnte man für diese die Formel einer *Δ^{1,3}-Cyclohexen-essigsäure* (II.) annehmen, muß dann aber schließen, daß, da die S. beim Überhitzen Methenhexen liefert, gleichzeitig mit der CO₂-Abspaltung Bindungsverschiebung erfolgt; aus dem sonstigen Verhalten der S. hat sich aber noch nicht der Beweis erbringen lassen, daß man ihr Formel II. zuschreiben muß, sie liefert nämlich bei der Oxydation mit 1%iger KMnO₄-Lsg. (entsprechend einem Atom O) einen *Aldehyd*, C₇H₁₀O, der, aus dem Semicarbazon, F. 203—204°, mittels konz. Oxalsäurelg. regeneriert, um 175° sd. und benzaldehydartig riecht; bei der Oxydation mittels CrO₃ und H₂SO₄ liefert er Glutarsäure. Kocht man Cyclohexen-essigsäure, F. 38°, nach FITTIG (LIEBIGS Ann. 283. 51) mit H₂SO₄, so geht sie fast ganz in ein Lacton über, das beim Kochen mit Alkali in Lsg. geht u. beim Ansäuern wieder ausfällt; dies Verhalten spricht wohl dafür, daß die S. *β,γ*-ungesättigt ist. — *Δ^{1,2}-Cyclohexen-essigsäureamid*. B. durch Umsetzung der freien S. mit PCl₅ u. Einw. von NH₃-Gas auf das gewonnene Säurechlorid in äth. Lsg.; Krystalle (aus Methylalkohol), F. 152—153°.

Wird das Ca-Salz der *Cyclohexyl-essigsäure*, die bequem aus Hexanol-essigester durch Einw. von Eisessig-HBr, Reduktion der gebromten S. mittels Zinkstaubes in essigsaurer Lsg. und nachfolgende Verseifung darzustellen ist, im Gemisch mit essigsauerm Ca destilliert, so erhält man das *Cyclohexylaceton* (*Methylhexahydrobenzylketon*) C₆H₁₁·CH₂·CO·CH₃, Kp. 198—200°; Semicarbazon, F. 165—166°.

Von dem bereits beschriebenen, durch Einw. von Brom und KOH auf Suberylacetamid entstehenden *Suberylmethylamin* wurden außer dem Kp. 193—195° noch folgende Daten bestimmt: D²⁰₄. 0,8840, n_D²⁰₂₀ 1,4719. Die Base zieht sehr leicht CO₂ an und ist mit Ätherdämpfen etwas flüchtig; Chlorhydrat, F. 229—232°. Bei erschöpfender Methylierung liefert sie ein bei 223° schm. *Trimethylammoniumjodid*, C₈H₁₅N(CH₃)₃J.

Die ebenfalls schon erwähnte *Cyclopentenisobuttersäure* wird aus Pentanolisobuttersäureester, den man aus Cyclopentanon und *α*-Bromisobuttersäureäthylester in Benzollsg. bei Ggw. von Zink erhält (Kp₁₁. 108—113°), durch dreistündiges Erhitzen mit KHSO₄ auf 150—160° u. darauffolgende Verseifung dargestellt; unter gewöhnlichem Drucke trocken destilliert, liefert sie einen *KW-stoff*, C₈H₁₄, Kp. 136

die mögliche B. eines partiell racemischen Körpers in dieser Weise noch nicht studiert worden ist, so untersuchen Vff. die Gefrierpunktskurve des Gemisches der *l*-Menthylester der *d*- u. *l*-Mandelsäure. Diese besitzt zwischen zwei eutektischen Punkten eine mittlere Kurve, welche der Beweis für die Existenz des *l*-Menthylesters der *r*-Mandelsäure ist. Die flache Gestalt derselben deutet eine teilweise Dissoziation in der fl. Phase an; der Umwandlungspunkt der racemischen Verb. scheint beträchtlich unter 0° zu liegen. Die Größe der Dissoziation kann nach KREMANN (Monatshefte f. Chemie 25. 1215; C. 1905. I. 161) berechnet werden; die experimentell bestimmte Gefrierpunktskurve liegt zwischen den für eine Dissoziation von 35 und 50% berechneten. — *r*-Mandelsäure-*l*-menthylester wurde nach MC KENZIE (Journ. Chem. Soc. London 85. 383; C. 1904. I. 1419) dargestellt; Krystalle aus PAe., F. 85–86°; $[\alpha]_D^{11,5} = -75,03^\circ$ in A. Bei der Darst. des *l*-Mandelsäure-*l*-menthylesters wurde an Stelle der Dest. Krystallisation aus A. zur Reinigung angewendet, um Racemisation zu vermeiden; F. 81°; $[\alpha]_D^{30} = -140,92^\circ$ in A. — *d*-Mandelsäure-*l*-menthylester hat, in gleicher Weise isoliert, F. 98°; $[\alpha]_D^{17,5} = -9,45^\circ$. — Die Best. der Gefrierpunkte erfolgte in bekannter Weise, eine wesentliche Racemisierung während derselben konnte nicht beobachtet werden. Folgende Gefrierpunkte wurden für die angegebenen % des *l*-Mandelsäureesters im Gemisch erhalten:

100	94,88	89,03	86,57	85,17	77,63	72,92	63,54	58,26
77,6°	76,0°	73,8°	72,4°	72,8	76,2°	78,5°	82,1°	83,2°
54,65	50,00	45,87	41,77	36,15	33,63	26,08	14,03	0
83,5°	83,7°	83,7°	83,6°	82,3°	82,7°	86,1°	91,5°	97,2°

Bei den Werten 86,57 und 36,15% liegen eutektische Mischungen vor. — Zur Berechnung des Dissoziationsgrades wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des *r*-Mandelsäure-*l*-menthylesters bestimmt; aus der durch Zusatz von Mandelsäure zum Ester erhaltenen Erniedrigung wird $\delta = 0,283$ berechnet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 132–33. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 905–11. Mai. Birmingham. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Alexander Mc Kenzie u. Herbert Bryan Thompson, *Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten der l*-Menthyl- und *l*-Bornylester der stereoisomeren Mandelsäuren. Bei der partiellen Verseifung von *d,l*-Mandelsäure-*l*-bornylester mit alkoh. KOH wird linksdrehendes mandelsaures Kalium erhalten, während nach den Ergebnissen der partiellen Esterifizierung von *d,l*-Mandelsäure mit *l*-Borneol die B. rechtsdrehenden Salzes zu erwarten war (Journ. Chem. Soc. London 85. 1249; C. 1904. II. 1304). (Vgl. auch MARCKWALD, MCKENZIE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 469; C. 1901. I. 666.) Eine Erklärung dieses Widerspruches konnte in der partiellen Racemisierung der zuerst entstehenden *d*-Mandelsäure durch Alkali gefunden werden (Journ. Chem. Soc. London 87. 1004; C. 1905. II. 673.) Um aber einen exakten Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung zu liefern, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Mandelsäure-*l*-bornylester gemessen, wobei es sich ergibt, daß in Übereinstimmung mit der schnelleren Veresterung der *d*-Mandelsäure deren Ester schneller verseift wird als der der *l*-Säure. Analoge Resultate wurden für die beiden *Mandelsäure-l*-Menthylester erhalten. — Die Verseifungskonstanten der Bornylester sind wesentlich höher als die der Menthylester.

Experimentelles. Die beiden *l*-Menthylester sind bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 85. 1249; C. 1904. II. 1304) beschrieben worden. — *d*-Mandelsäure-*l*-bornylester wird aus den Komponenten nach FISCHER-SPEIER durch Einw. von HCl dargestellt. Nach 14-stdg. Erhitzen des Gemisches auf sd. Wasserbade wäscht man das Prod. mit verd. Na₂CO₃, dann mit W. u. vertreibt das unveränderte

Borneol durch Wasserdampfdest. Das zurückbleibende Öl wird im luftverd. Raum über H_2SO_4 getrocknet und in A. gel., aus dem es in einer Mischung von festem CO_2 u. A. in Krystallen erhalten wird, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder fl. werden. Man befreit die M. durch Erwärmen vom A. u. bringt sie durch Impfen mit einem in der Kältemischung erhaltenen Krystall zum Erstarren. $C_{18}H_{24}O_3$, F. 50—51°, ist unl. in W., ll. in organischen Solvenzien; $[\alpha]_D^{19} + 23,2^\circ$ ($c = 4,4425$ in A.). — *l*-Mandelsäure-*l*-bornylester, $C_{18}H_{24}O_3$, wird analog dargestellt. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Borneols bleibt ein leicht erstarrendes Öl zurück. Aus A. umkrystallisiert besitzt der Ester F. 78° u. $[\alpha]_D^{20,5} = -84,2^\circ$ ($c = 4,6375$ in A.); er ist in seiner Löslichkeit dem Ester der *d*-Säure ähnlich. — Die Verseifung der Ester wurde mit KOH in alkoh. Lag. bei 27° ausgeführt. Zur Best. der Geschwindigkeit wurden in gemessenen Zeitabschnitten je 10 ccm der Rk.-Mischung entnommen und zu 25 ccm HCl verschiedener Konzentration gegeben; die freie S. wurde dann mit $Ba(OH)_2$ in Ggw. von Phenolphthalein zurücktitriert. Aus den durchschnittlichen %-Zahlen für verseiften Ester wurde nach der Formel einer Rk. zweiter Ordnung die Konstante für jede Versuchsreihe berechnet. Folgende Resultate wurden erhalten:

HCl =	0,03095 n.	0,03374 n.	0,149 n.	0,07725 n.	$t = 40^\circ$
<i>l</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -bornylester	26,1	25,1	16,6	81,2	
<i>d</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -bornylester	27,8	27,2	19,2	84,9	

HCl =	0,03576 n.	0,05411 n.			
<i>l</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	9,5	10,1	9,4	8,9	8,8
<i>d</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	12,3	12,1	12,1	12,0	11,1

HCl =	0,03384 n.	0,149 n.	0,07725;	$t = 40^\circ$
<i>l</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	10,6	5,0	28,5	
<i>d</i> -Mandelsäure- <i>l</i> -menthylester	12,6	6,9	35,6	

(Proceedings Chem. Soc. 23. 113—14. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 789—97. Mai. Birmingham. Univ.)

FRANZ.

Robert Howson Pickard u. Joseph Kenyon, *Beiträge zur Chemie der Sauerstoffverbindungen. II. Die Verbindungen des Cineols, Diphenyloxyds, der Nitrosoverbindungen und der Carbamide mit Säuren und Salzen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 262; C. 1906. I. 1484.) Wie die Phosphinoxyde können auch andere O-Verbb. Additionsprodd. bilden, es ist aber nicht möglich, eine Gesetzmäßigkeit im Aufbau derselben zu erkennen. Um die Fähigkeit zur B. von Additionsprodd. nachweisen zu können, falls solche nicht direkt erhalten werden, wird die Löslichkeit einer Substanz in A. erstens für sich und dann beim Einleiten von HCl bestimmt. Verbb., welche verschiedene Löslichkeiten zeigen, vereinigen sich mit HCl und dann auch gewöhnlich mit Metallsalzen. Da nun *Diphenylsulfoxyd* Additionsverbb. gibt, das entsprechende *Sulfon* aber nicht, so ist anzunehmen, daß in letzterem die SO_2 -Gruppe ringförmige Konstitution hat, wobei die Nebenvalenzen zentrisch festgelegt sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *Nitrobenzol* u. *Azoxybenzol*. Vom *Nitrosobenzol* konnte ein Salzanlagerungsprodd. dargestellt werden, so daß wahrscheinlich die bimolekulare Nitrosoverbb. mit Hilfe von Sauerstoffnebenvalenzen $R \cdot N : O \cdots O : N \cdot R$ zu formulieren sind, wofür auch anzuführen ist, daß schon beim Auflösen die monomolekulare Form entsteht. Die dem *Nitrosodimethylanilin* entsprechenden Körper bilden mit SS. gelbe Salze, dagegen sind die blauen oder grünen Metallsalzadditionsprodd. unter Mitwirkung von Nebenvalenzen des O aufgebaut; die Chloroplatinate nehmen aber eine besondere Stellung ein (vergl.

MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 89. 863; C. 1906. II. 337) und können nicht als Oxoniumkörper formuliert werden. Die B. der Salze u. Additionsverb. der *Carbanide*, welche auch bei *arylierten* beobachtet wird, ist ebenfalls auf Nebervalenzen des O zurückzuführen (vgl. WERNER, LIEBIGS Ann. 322. 296; C. 1902. II. 427).

Experimentelles. Die Verb. des *Cineols* mit den beiden *Naphtholen* (DRP. 100551; C. 99. I. 764) bestehen aus molekularen Mengen der Komponenten; die Verb. des α -*Naphthols* hat F. 78°, die des β -*Naphthols* F. 50°. — *Cineolkobaltcyanwasserstoff* $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot H_3Co(CN)_6$, (BAEYER, VILGIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1201; C. 1902. I. 997), gelbe Krystalle aus A., F. über 285°. — *Cineolzinkjodid*, $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot ZnJ_2$, farblose Prismen aus der alkoh. Lsg. der Komponenten, welche bei 75–80° erweichen u. bei 130–131° schm.; nicht zerfließlich; wird durch h. W. zers. u. verliert beim Erwärmen auf 100–105° Cineol quantitativ. — *Cineolcadmiumjodid*, $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot CdJ_2$, farblose Würfel. — *Diphenylsulfoxydcadmiumjodid*, $[(C_6H_5)_2SO]_2CdJ_2$, harte Knöllchen aus A., F. 136°. — *Diphenylsulfoxydplatinchloridchlorwasserstoff*, $[(C_6H_5)_2SO]_2 \cdot H_2PtCl_6$, unregelmäßige Krystalle, F. 128°. — *Diphenylsulfoxydgoldchloridchlorwasserstoff*, $[(C_6H_5)_2SO]_2 \cdot HAuCl_4$, orange Prismen aus A., F. 117–118°. *Diphenylsulfoxydferrocyanwasserstoff*, $[(C_6H_5)_2SO]_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weiße Platten. — *Nitrosobenzolcadmiumjodid*, $(C_6H_5NO)_2 \cdot CdJ_2$, weiße Krystalle, F. 114°, wird durch h. W. zers., kann aber aus A. umkrystallisiert werden. — *Nitrosodimethylanilintrichloracetat*, $HO \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$, gelbe Krystalle, F. 103°. — *Nitrosodimethylanilinpicrat*, $HO \cdot N : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO)_3$, gelbe Krystalle, bei 140° Zers. — *Nitrosodimethylanilinkobaltcyanid* $[ON \cdot C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot H_3Co(CN)_6$, gelbe Krystalle, bei 140° Zers. — *Nitrosodimethylanilinchloroplatinat* hat die anormale Zus. $[ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$, bei 183° Zers. — *p-Nitrosodimethylanilinzinkchlorid*, $[(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO]_2 \cdot ZnCl_2$, stahlblaue Tafeln, F. 176° (Zers.). — *Carbamidplatinchloridchlorwasserstoff*, $[CO(NH_2)_2]_4 \cdot H_2PtCl_6$, rote, prismatische Rhomben aus verd. HCl, F. 119–120°. — *Phenylcarbamidchlorwasserstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CONH_2 \cdot HCl$, weiße Blättchen, F. 114–116° (Zers.), wird durch W. oder feuchte Luft zers. — *Phenylcarbamidsalpetersäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3$, farblose Blättchen aus konz. HNO_3 , F. 134 bis 135° (Zers.), wird durch W. zers. — *Phenylcarbamidgoldchloridchlorwasserstoff*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot HAuCl_4$, braune Nadeln, F. 147°, durch W. zers. — *Phenylcarbamidplatinchloridchlorwasserstoff*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orange Krystalle, bei 173–175° Zers. — *o-Tolylcarbamidtrichloressigsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$, entsteht beim Zusammenschmelzen der Komponenten, F. 94–98°, wird durch Lösungsmittel zers. — β -*Naphthylcarbamidchlorwasserstoff*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$, glänzende Blättchen, F. 154° (Zers.), wird durch Feuchtigkeit zers. — *Tetraphenylcarbamidferrichlorid*, $\{[(C_6H_5)_2N]_2CO\}_2 \cdot FeCl_3$, hexagonale Tafeln, F. 54 bis 55°. — In der sehr verd. äth. Lsg. der Carbamide u. Oxamide erzeugen GRIGNARDsche Verb. weiße Ndd., aus denen durch verd. SS. die Amide zurückgewonnen werden; sie verhalten sich also wie die Ätheradditionsprodd. der magnesiumorganischen Verb.

Relative Löslichkeit verschiedener Körper in absol. A. u. in einer Lsg. von HCl in absol. A. Es werden bei 35° gesättigte Lsgg. der untersuchten Substanzen in den beiden Lösungsmitteln hergestellt u. durch Eindampfen von je 5 ccm die Löslichkeiten bestimmt. Durch Best. des F. der zurückerhaltenen Substanz wird festgestellt, daß eine Veränderung nicht eingetreten ist. *Diphenylsulfon*, *Benzolsulfonamid*, *Benzolsulfon-p-toluidid*, *m-Dinitrobenzol* u. *Azoxybenzol* zeigen ungefähr übereinstimmende Löslichkeiten, während *Diphenylsulfoxyd*, *Benzanilid* (zweimal), *Diphenylcarbamid* (ca. siebenmal), *Tetraphenylcarbamid* (ca. dreimal) u. *Oxanilid* (ca. dreimal) in alkoh. HCl leichter l. sind als in A.

Cineol und Alkylmagnesiumhalogenid. Fügt man eine Lsg. von *Cineol* in

trocknem \ddot{A} . zu einer solchen von *Äthylmagnesiumjodid*, so entsteht ein gelblicher Nd. von $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot C_2H_5MgJ$, durch W. unter B. von Cineol zers.; gibt man aber überschüssiges Äthylmagnesiumjodid zu Cineol, so erhält man nach dem Verdampfen des \ddot{A} . ein zähes Öl, welches beim Erhitzen auf 170—190° unter Gasentw. in eine harte M. übergeht. (Bei schnellem Erhitzen tritt eine explosionsartige Rk. ein, bei welcher Jod frei wird und *p-Cymol* neben hochpolymerisierten Verbb. gebildet wird.) Die gepulverte M. gibt bei 0° mit verd. H_2SO_4 ein Öl, aus welchem durch Wasserdampfdest. *Terpineol*, *A'-p-Menthenol-8*, isoliert werden kann, das durch Kp_{18} . 107° und F. 35°, sowie durch mehrere Derivate identifiziert wurde. Aus dem nichtflüchtigen Öl konnte ein *Diterpen*, $C_{20}H_{32}$, Kp_{18} . 191° gewonnen werden. Dieselben Resultate erhält man mit CH_3MgJ oder C_2H_5MgBr . (Proceedings Chem. Soc. 23. 138—139. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 896—905. Mai. Blackburn. Municipal Technical School.) FRANZ.

E. Rimini u. F. Olivari, *Das Fenchon in der Ebullioskopie*. Um die Molekulargröße einiger anorganischer Verbindungen zu bestimmen, haben Verfasser das *Fenchon*, da dieses verschiedene Elemente und Salze gut löst, unverändert bleibt und überhaupt zu genauen Messungen sich eignet, als ebullioskopisches Lösungsmittel benutzt. Im gewöhnlichen BECKMANNschen Apparat mit Porzellanmantel unter Anwendung von Asbestschutz haben Vf. von reinem *Fenchon*, Kp . 192,5°, in *Anthracen*, Kp . 360°, *Carbazol*, Kp . 355°, *Anthrachinon*, Kp . 380°, und *Benzil*, Kp . 347°, die Konstante k im Mittel zu 59,4 bestimmt, ein Wert, der dem von *Menthon* ($k = 62,5$) und von *Campher* ($k = 58,5$) sehr nahe steht. Ebullioskopische Molekulargewichtsbestat. in Fenchon ergaben im Mittel für *Schwefel* 266, ber. für S_8 256 und für *Arsenigsäureanhydrid* 386, ber. für As_2O_3 396; für *Arsentriiodid*, *Antimon-*, *Wismuttrijodid*, für *Quecksilberchlorid*, *-bromid* u. *-jodid* wurden dagegen ebullioskopisch die den Formeln AsJ_3 , SbJ_3 , BiJ_3 , $HgCl_2$, $HgBr_2$ u. HgJ_2 entsprechenden monomolekularen Werte gefunden. Die Lsgg. von AsJ_3 , SbJ_3 und BiJ_3 widerstehen dem längeren Kochen ohne Jodabscheidung; bei den Quecksilberhalogenverbb. nimmt die Löslichkeit in Fenchon vom Jodid zum Chlorid zu; das Cyanid dagegen ist fast vollständig unl. Auch Jod, Brom, Phosphor, Verbb. wie ZnJ_4 , S_2J_2 , AlJ_3 , etc. sind in Fenchon l., ohne daß jedoch Molekulargewichtsbestat. durchführbar waren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 665—70. 21/4. Sassari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. Rodié, *Beitrag zur Kenntnis des Öles von Juniperus phoenicea*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 922; C. 1906. II. 1845.) Die oberhalb 180° übergehende Fraktion des Öles, 6,51% des Gesamtöles, ist eine rötlichbraune, dickliche Fl. von eigenartigem, an Wacholderholz erinnerndem Geruch, D^{15} . 0,946, Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr = $-1^{\circ} 10'$. Die Verseifung dieser Fraktion mittels alkoh. Kalilauge ergab die Ggw. von 6,37% Ester, berechnet als Linalylacetat, die Acetylierung die Ggw. von 20,14% freien Alkoholen. Ferner enthielt die Fraktion eine geringe Menge (0,0166%) eines Aldehyds von charakteristischem Geruch, in dem möglicherweise ein neuer Körper vorliegt. Den Estern, welche, wenn auch nicht ausschließlich, dem Öl seinen Geruch verleihen, liegen zahlreiche SS. zugrunde, von denen jedoch bis jetzt nur Essigsäure und Capronsäure mit Sicherheit identifiziert werden konnten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 492—97. 5/5. Grasse. Untersuchungs-lab. d. Firma GAUTIER FILS.) DÜSTERBEHN.

W. C. Blasdale, *Das ätherische Öl des pacifischen Lebensbaumes*. Durch Dest. von 13,8 kg lufttrockener Blätter des pacifischen Lebensbaumes (*Thuja plicata*) mit Wasserdampf erhielt Vf. ca. 400 ccm eines dunkelbraunen, durchdringend terpenin-

artig riechenden Öles, das die folgenden physikalischen Konstanten aufweist: Kp. 150—225°, D^{15} 0,8997, Brechungsindex 1,4575, optische Drehung im 100 mm-Rohr +1°45'. Bei fraktionierter Dest. geht die Hauptfraktion zwischen 198—200° über. Diese Fraktion (D^{15} 0,9142, Brechungsindex 1,4532, Drehung im 100 mm-Rohr —52') stimmt in ihren Eigenschaften, mit Ausschluß der optischen Drehung, mit dem von WALLACH (LIEBIGS Ann. 272. 99; 275. 179) aus dem äth. Öl von *Thuja occidentalis* isolierten Thujon überein. Der Hauptbestandteil des Öles von *Thuja plicata* scheint ein Gemisch der beiden optisch-aktiven Modifikationen des Thujons zu sein, die durch Dest. nicht getrennt werden können.

Aus dem Holze von *Thuja plicata* wurde in geringer Menge eine krystallinische Substanz $C_{10}H_{18}O_2$ (F. 80°), isoliert, die den charakteristischen Geruch des Holzes besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 539—41. April. [14/1.] Berkeley. Univ. of California) ALEXANDER.

Marmaduke Barrowcliff, *Die Bestandteile des ätherischen Öles von American Pennyroyal. Vorkommen eines d-Menthons.* Eine größere Menge des ätherischen Öles von *Hedeoma pulegioides* (American Pennyroyal) hatte D^{15}_{15} 0,9297 und ein Drehungsvermögen +25°44' im 1 dm-Rohr bei 22°; das Öl löste sich im doppelten Volumen 70%ig. A. Durch Ausschütteln mit 10%ig. Na_2CO_3 werden ihm geringe Mengen von Ameisensäure, Buttersäure u. einer Octyl- u. Decylsäure (?) entzogen. Danach wurde mit 5%ig. KOH ausgezogen; die alkal. Lsg. wurde angesäuert und ausgeäthert, die äth. Lsg. mit Na_2CO_3 gewaschen und eingedampft, wobei eine geringe Menge eines nicht näher charakterisierten Phenols zurückblieb; von der Na_2CO_3 -Lsg. war Salicylsäure aufgenommen worden, welche offenbar als Ester im Öl vorhanden war. Zur Vorprobe auf Terpene wurde nun das Öl bei 60 mm destilliert, bis die Temperatur auf 120° gestiegen war. Das Destillat wurde in drei Fraktionen, I. —105°, II. 105—120° und über 120° sd. zerlegt, welche mit den später erhaltenen Fraktionen vereinigt wurden; I. enthält Pinen, aber keine olefinischen Terpene, II. enthält kein Phellandren. Der Rückstand der Dest. wurde zur Abscheidung des *Pulegons* mit wss. Natriumdisulfit 10 Tage lang geschüttelt; die abgeschiedene Disulfitverb. wird abfiltriert und das frei gebliebene Öl ausgeäthert. Aus dem Disulfitderivat und der wss. Lsg. wird beim Erwärmen mit wss. KOH das *Pulegon* in einer Ausbeute von 24,1% des Gesamtöles gewonnen. Nunnmehr wird das Öl 2 Stdn. lang mit alkoh. KOH gekocht; die in Lsg. gegangenen SS. werden mit H_2SO_4 frei gemacht und durch Wasserdampfdest. voneinander getrennt. Nach der Analyse der Ag-Salze scheinen die übergetriebenen SS. Octyl- und Decylsäure zu sein; das zurückgebliebene Öl destilliert bei 180—240° (20 mm); aus dem bräunlichen, öligen Destillat scheidet sich ein fester Körper ab, welcher Nadeln aus Essigester, F. 83—85°, bildet. Er hat wahrscheinlich die Zus. $C_8H_{14}O_4$ und bildet ein Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_8H_{14}O_4$. Die freien SS. und ihre Ester sind nur in geringer Menge vorhanden.

Die ganze Menge des noch zurückbleibenden Öles wird nun durch wiederholte Fraktionierung in zahlreiche Fraktionen zerlegt.

Die kleine Fraktion 155—165° enthält wenig *l*-Pinen. — Fr. 165—170° besteht hauptsächlich aus *1-Methyl-3-cyclohexanon* das nach Umwandlung in das Oxim durch fraktionierte Dest. von einer kleinen Menge KW-stoffen getrennt werden kann. Das Oxim, $C_7H_{13}ON$, Kp₂₈. 130°, erstarrt zu Nadeln, F. 41—43°; Semicarbazon, $C_8H_{16}ON_3$, Tafeln aus A., F. 182—183°. Das aus letzterem wieder freigemachte Methylcyclohexanon, $C_7H_{12}O$, ist ein farbloses Öl, Kp. 167—168°; D^{20}_{20} 0,9154; $\alpha_D = +12^\circ$ (1 dm Rohr) $[\alpha]_D = +13,1^\circ$. Der bei der Dest. des Oxims erhaltene Vorlauf sd. bei 170—178°; bei der Einw. von Br und Umkrystallisieren aus Essigester erhält man *Dipententetrabromid*, F. 124°, und eine kleine Menge *Limonentetrabromid*, F.

104°. — Fr. 170—180° enthält kleine Mengen Dipenten und Limonen. — Die nun folgenden Fraktionen sind klein und bilden offenbar den Übergang zu den Fraktionen 207—212° und 212—217°. Diese beiden sind gleich zusammengesetzt und machen den größten Anteil des Öles aus. Ein Teil derselben wird mittels Bisulfit vom noch vorhandenen Pulegon befreit und in Semicarbazon verwandelt. Wird dieses aus A. umkrystallisiert, so krystallisiert zunächst *l*-Menthonsemicarbazon in Nadeln, F. 184—186°; durch Spaltung mit verd. H_2SO_4 wird daraus das Keton $C_{10}H_{18}O$, Kp. 207—208° isoliert; D_{20}^{20} . 0,8957; $\alpha_D = -10^{\circ}8'$ (1 dm-Rohr); $[\alpha]_D = -11,3^{\circ}$, es war also wahrscheinlich zum Teil racemisiert; Oxim, F. 58—59°. Aus der konz. alkoh. Mutterlauge erhält man einen festen Rückstand, aus dem ein zweites Semicarbazon, F. 136—139°, gewonnen wird; das hieraus freigemachte Keton sd. bei 211—216°, hat die Zus. $C_{10}H_{18}O$, ist aber durch etwas Pulegon verunreinigt; es ist stark rechtsdrehend. Schließlich bleibt noch ein nicht krystallisierendes Semicarbazon, aus dem ebenfalls ein Keton $C_{10}H_{18}O$, Kp. 210—214° und $\alpha_D = +31^{\circ}36'$ (1 dm-Rohr), isoliert wird. Um das rechtsdrehende Keton frei von Pulegon zu erhalten, oxydiert man einen Teil der Fraktion mit Kaliumdichromat und verd. H_2SO_4 , treibt das unveränderte Keton im Dampfstrom über, destilliert es u. verwandelt es in Semicarbazon, das durch Krystallisation aus A. in *l*-Menthonsemicarbazon und ein Semicarbazon vom F. 125—126° zerlegt wird. Aus diesem erhält man ein Keton, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 209—210°; D_{20}^{20} . 0,8961; $\alpha_D = +43^{\circ}36'$ (1 dm-Rohr); $[\alpha]_D = +48,6^{\circ}$; das Oxim ist ein Öl.

BECKMANN (LIEBIGS Ann. 250. 322) hat nun gezeigt, daß *l*-Menthon bei der Behandlung mit 90%ig. H_2SO_4 in ein rechtsdrehendes Prod. übergeht. Aller Wahrscheinlichkeit nach beruht dieser Wechsel in dem Drehungsvermögen auf Racemisation eines der beiden aktiven C des Menthols, was dadurch bewiesen wird, daß das „invertierte Menthon“ durch fraktionierte Krystallisation des Semicarbazons in *l*-Menthon und das mit dem eben beschriebenen rechtsdrehenden natürlichen Keton identische Keton gespalten werden kann. Der Name *d*-Isomenthon soll die Stellung der Verb. zum *l*-Menthon zum Ausdruck bringen. Letzteres muß die Konfiguration — + haben, da die durch Racemisierung eines C entstehende Drehung in entgegengesetzter Richtung einen höheren Wert als die ursprüngliche hat. *d*-Isomenthon hat demnach die Konfiguration + +. Aus dem relativen Mengenverhältnis der beiden aus einem invertierten Menthon gewonnenen Semicarbazone läßt sich berechnen, daß bei einem Gehalt von 60% an *l*-Menthon ($[\alpha]_D = -23^{\circ}$) die beobachtete $[\alpha]_D = +22^{\circ}$ für das *d*-Isomenthon $[\alpha]_D = +97^{\circ}$ verlangt.

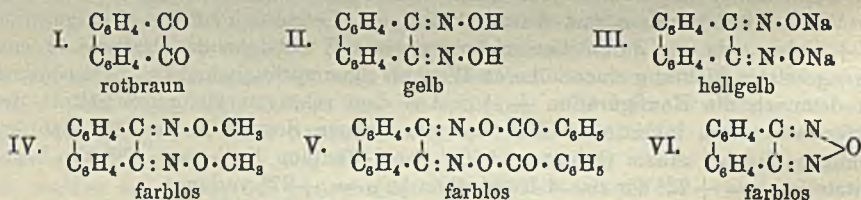
Die nächst höheren Fraktionen enthalten dieselben Stoffe, sind aber reicher an Pulegon. Dann folgen Übergangsfractionen bis zur Fraktion 300—310°. In dieser ist wahrscheinlich ein *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{26}O$, enthalten; da er aber nicht rein gewonnen werden kann, wird die ganze Fraktion durch Dest. über P_2O_5 u. dann über Na in das entsprechende *Terpen*, $C_{15}H_{24}$, umgewandelt; Kp. 270—280°; Kp.₈₀. 160—170°; D_{20}^{20} . 0,8981; $\alpha_D = +1^{\circ}4'$ (1 dm-Rohr); n_D^{20} . 1,5001; Mol.-Refr. 66,80; demnach ist es ein bicyclisches Sesquiterpen mit zwei Äthylenbindungen. — Das relative Mengenverhältnis der Bestandteile des Öles ist folgendes: *l*-Methyl-3-cyclohexanon 8%, Pulegon 30%, *l*-Menthon u. *d*-Isomenthon 50%. (Proceedings Chem. Soc. 23. 114. 29/4; Journ. Chem. Soc. London 91. 875—87. Mai. London. Wellcome Chem. Research Lab.)

FRANZ.

Irma Goldberg u. Marie Nimerovsky, *Über Triphenylamin und Triphenylamin-carbonsäure*. Während die aus Anthranilsäure u. Brombenzol in Ggw. von Cu erhaltene Phenylanthranilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (GOLDBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1691; C. 1906. II. 40) mittels Brombenzol nicht weiter phenyliert werden kann, gelingt dies bei Verwendung von Jodbenzol an Stelle der Bromverb. Die

auf diesem Wege gewonnene *Triphenylamin-o-carbonsäure* läßt sich in das *N-Phenylacridon* überführen und liefert beim Erhitzen *Triphenylamin*, das auch aus dem Diphenylamin durch C_6H_5J und Cu gewonnen wird. — Beim Erhitzen von Phenylanthranilsäure mit C_6H_5J , K_2CO_3 u. Cu in Nitrobenzol auf $200-215^\circ$ entsteht die *Triphenylamin-o-carbonsäure*, $(C_6H_5)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; gelbe, federförmige Krystalle aus Eg., F. 208° (korr.); ll. in sd. Eg. und Toluol; die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 tiefgrün. — Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade geht die Aminosäure in das *N-Phenylacridon*, $C_6H_4 \cdot \left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle \cdot C_6H_4$, über; gelbe Krystalle aus Toluol, F. 276° (korr.), unl. in Ä. u. Lg., swl. in Methylalkohol und A., l. in h. Amylalkohol u. Bzl.; zll. in Eg. mit blauer Fluorescenz; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert grün. — Beim Erhitzen der Aminosäure oberhalb 200° entsteht das *Triphenylamin*, $(C_6H_5)_3N$, das auch aus Diphenylamin, Jodbenzol, K_2CO_3 und Cu in sd. Nitrobenzol erhalten wird; bräunliche Tafeln aus A., F. 125° (korr.); ll. in h. A., Ä. und Bzl.; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert blau. — Durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure mit p-Jodtoluol, K_2CO_3 und Cu in Amylalkohol im Rohr auf $160-170^\circ$ wird die *N,p-Tolylphenylanthranilsäure*, $C_6H_5 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, erhalten; hellgelbes Pulver aus sd. Bzl., F. 175° (korr.), ll. in sd. A., Bzl. u. Eg.; die dunkelblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von HNO_3 grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2448–52. 8/6. [7/5.] Genf. Univ.-Lab.; Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. Julius Söll, *Über Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinonabkömmlingen*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XX. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3891; C. 1907. I. 166.) Bei der Unters. des Phenanthrenchinondioxims und der Derivate, die aus ihm durch Substitution in der Oximidogruppe entstehen, wurde bezüglich der Körperfarbe folgende Beobachtung gemacht:



Da unter den gewählten Versuchsbedingungen Umlagerungen und Bindungsverschiebungen ausgeschlossen sind, so gelangt man nach obiger Versuchsreihe ohne Änderung der chinoiden Struktur lediglich durch Ersatz von H-Ionen durch CH_3 -Gruppen, bezw. $C_6H_5 \cdot CO$ -Reste von einer intensiv gefärbten Verb. zu vollkommen farblosen Abkömmlingen.

Zur Darst. des *Phenanthrenchinondioxims* (II.) wurden unter Modifikation des Verf. von V. MEYER u. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1991) Phenanthrenchinon, salzsaures Hydroxylamin und Ba_2CO_3 mit A. gekocht. Ausbeute 98% der Theorie. — Nach dem gleichen Verf. lassen sich die Oxime von Äthylmethylketon, Acetophenon, Benzophenon, Fluorenon, Campher und Benzaldehyd quantitativ und in sehr reinem Zustande gewinnen. — *Mononatriumsalz*, $C_{14}H_9O_2N_2Na$, aus dem Oxim durch wss. 20% ig. NaOH erhalten. Gelbgrünes Pulver, dissoziiert in wss. Lsg., in NaOH und in NH_4Cl -Lsg., sowie beim Einleiten von CO_2 in die natronalkal. Lsg. unter B. des Dioxims. — *Dinatriumsalz* (III.), nicht ganz frei von Mononatriumsalz aus dem Dioxim und Na-Äthylatlg. erhalten. Gelbe Flocken aus A. durch Ä., gibt mit W. das Oxim, beim Digerieren mit A. das Mononatriumsalz. —

Durch Schütteln des Dioxims mit Dimethylsulfat u. NaOH wird der *Dimethyläther des Dioxims* (IV.) gewonnen; viereckige, schiefwinklige Platten aus A., F. 145—146°; meist ll., wird durch sd. HCl zu Phenanthrenchinon verseift, durch Alkalihydroxyde in Phenanthrenchinondioximanhydrid übergeführt. Statt des Dimethyläthers scheint nach obigem Verf. bisweilen der *Monomethyläther*, $C_{18}H_{19}O_2N_3$, zu entstehen; hellgelbe Nadeln aus A., F. 222—223°. — Die *Dibenzoylverb. des Dioxims* (V.) scheidet sich beim Schütteln der Bzl.-Lsg. des Dioxims mit 50%ig. NaOH u. Benzoylchlorid als unl. Verb. ab und wird durch Umkrystallisieren aus Bzl. in weißen, swl. Blättchen vom F. 209—210° erhalten. — Beim Einengen der Bzl.-Lsg. krystallisiert das *Phenanthrenchinondioximanhydrid* (*Phenanthrofurazan*, VI.) aus, das zweckmäßig aus dem Dioxim in Bzl., 4%ig. NaOH und Benzoylchlorid dargestellt wird. Durch Umkrystallisieren aus Bzl. und dann aus A. wird diese Verb., die GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2176) u. V. MEYER u. AUWERS (l. c.) in gelben Nadeln erhalten haben, in farblosen Nadeln vom F. 186—187° gewonnen; sl. in Chlf. u. CS_2 , ll. in Bzl. u. Ä., zwl. in A.; beständig gegen h. verd. Alkalien u. SS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2454—60. 8/6. [6/5.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger, *Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Furbstoffe des tierischen Körpers*. Die photographische Aufnahme spektraler Absorptionen gestattet nicht nur deren exakte Lagebestimmung durch Ausmessung, sondern auch die Fixierung der violetten u. ultravioletten Teile des Spektrums, die der Okularbetrachtung wenig oder gar nicht zugänglich sind. Die Methodik der Unters., die mit den empfindlichsten, durch Isokol sensibilisierten Perutztrockenplatten unter Benutzung von brennendem Mg-Band, Nernstlampen, glühenden Zirkonblättchen als Lichtquellen durchgeführt wurde, ist im Einzelnen im Original einzusehen. Als Aufnahmeapp. diente ein Gitterspektrograph, der die THORPEsche Abformung eines ROWLANDSchen Gitters mit etwa 15 000 Linien auf den englischen Zoll enthielt. Die Dispersion verteilte 100 $\mu\mu$ auf der Platte in einer Breite von 1,3 cm.

Die Spektren des normalen Blutfarbstoffs und seiner Zersetzungsprodukte wurden ermittelt an Blut von Menschen, Pferden, Schweinen, Kaninchen, Fröschen und Regenwürmern, an reinem Oxyhämoglobin, seinen Umwandlungsprodukten u. an reinen Blutfarbstoffderivaten. Die durch zahlreiche Abbildungen u. durch eine Reproduktion der photographierten Blutspektren erläuterten Resultate (Werte von λ) sind in der Tabelle zusammengestellt:

Blut		577	537	415	
Oxyhämoglobin		579	542	415	
Hämoglobin		559	—	429	
Kohlenoxydhämoglobin		570	542	416	
Methämoglobin, neutral	626	575	533	499	410
Methämoglobin, alkalisch	608	579	540	493	415
Hämatin, sauer aus Blut		659	578	535	390
Hämatin, sauer in Aceton		630	540	502	402
Hämatin, alkalisch aus Blut in Wasser		616	568	540	428
Hämatin, alkalisch in Aceton		580	560	524	380
Hämochromogen aus Oxyhämoglobin		556	530	411	
Hämochromogen aus Hämatin		558	526	385	
Hämin in NaOH		612	567	390	
Sulfhämoglobin		623	579	542	423
Hämatoporphyrin, sauer aus Blut		598	575	553	404

Hämatoporphyrin, sauer rein	593	571	550	540	520	510	403	380
Hämatoporphyrin, alkalisch aus Blut				624	574	544	509	404
Hämaporphyrin, alkalisch rein			614	563	535	501	461	388
Mesoporphyrin, sauer				608	589	567	546	399
Mesoporphyrin, alkalisch in NH_3	633	615	583	560	535	501	463	402.

Bei allem Wechsel der Lage der Absorptionsstreifen zeigt sich auf der Grenze des Violetts und Ultravioletts, bei $\lambda = 440 \mu\mu$ etwa beginnend, eine Konstanz, so daß diese Absorption als integrierende Eigenschaft der Blutfarbstoffe anzusehen ist.

Zur Feststellung des Ursprungs des Violettstreifens und seiner Eigenschaften mußte entschieden werden, ob er den Blutfarbstoffen selbst, dem Serum oder anderen vielleicht gegenwärtigen Stoffen zukommt. Es wurden deshalb noch Blutserum, normale, ungefärbte oder gefärbte, feste oder flüssige blutfreie Körperbestandteile, krankhafte Ergüsse und farbloses Blut untersucht.

Der Serumfarbstoff wurde nach der Koagulation des Serums mit Amylalkohol oder Aceton isoliert u. zeigte keinen Violettstreifen, woraus Vf. den Schluß ziehen, daß auch das Blutserum keine Absorptionsstreifen im Violett besitzt. Ebenso wenig zeigten Eiereiweiß, Eiseneiweißlösungen und folgende Transsudate den Violettstreifen: Liquor cerebrospinalis, Humor aqueus, Liquor folliculi, Harn (schwache Absorption bei $\lambda = 508$); ebenso wenig eine Reihe natürlicher Melanine, Chlorioidealpigment, Phymatorhusin (aus melanotischen Geschwülsten), Pferdehaarpigment, Corpora lutea (Absorption in Blau, $\lambda = 435, 462,5, 497$ vorhanden), Rinderknochenmark (in Chlf. gel., $\lambda = 488,8, 459,5, 433,4$).

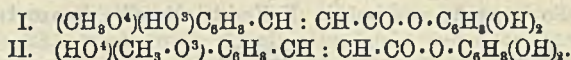
Gallenfarbstoff aus Gallensteinen zeigte keine Violettabsorption, aus der Gallenblase hingegen wohl ($\lambda = 423$); doch bestand die Möglichkeit der Ggw. von Blut. Bei reinem Bilirubin fehlte der Streifen.

Die folgenden krankhaften Ergüsse besaßen keine Violettabsorption: Ödemflüssigkeit, seröses Exsudat aus dem Herzbeutel, pleuritisches Exsudat, Hydrothorax bei Myokarditis, Ascitesflüssigkeiten (bei Lebercirrhose, Lebersyphilis), Hydroceleflüssigkeit. Aus den negativen Befunden schließen Vf., daß die Violettabsorption dem Blutserum nicht zukommt. Da der nicht hämoglobinhaltige Körpersaft kaltblütiger Tiere (Krebse) keine Violettabsorption aufwies, so scheint der Schluß gesichert, daß der Violettstreifen an den färbenden Bestandteil des echten Kalt- und Warmblüterblutes, an Hämoglobin, gebunden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 118. 80—128. 17/5. Berlin. Pharmakol. Lab. v. LEWIN und Charlottenburg. Photochem. Lab. d. techn. Hochsch.)

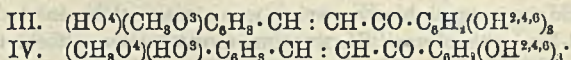
LÖB.

Frederick Belding Power und Frank Tutin, *Die Konstitution des Homoeriodictyols*. — Eine kristallisierte Substanz aus *Eriodictyon*blättern. Aus dem alkoh. Extrakt der Blätter von *Eriodictyon californicum* (vergl. Pharm. Journ. 77. 381) können nach dem Vertreiben flüchtiger Stoffe mit Wasserdampf durch Ausschütteln mit wss. Na_2CO_3 drei kristallisierte, phenolartige Substanzen gewonnen werden: *Eriodictyol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_8$; *Homoeriodictyol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$, und *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8$, welche aber nur in so geringer Menge vorhanden ist, daß sie nicht näher untersucht werden konnte. Homoeriodictyol ist dem Hesperitin isomer und diesem so ähnlich, daß es ohne Zweifel eine analoge Konstitution haben wird. TIEMANN u. WILL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 970) gaben dem Hesperitin die Formel I.; und da nun Homoeriodictyol durch KOH in Phloroglucin u. Ferulasäure zerlegt wird,

so würde es sich nur durch die Stellung der Methoxylgruppe vom Hesperitin unterscheiden und die Formel II. haben:



Dem steht aber gegenüber, daß Homoeridictyol ein Tetraacetylderivat liefert, also dem Phloretin ähnlich als Keton III. zu formulieren ist. Und da ferner *Hesperitin* zwar durch KOH, nicht aber durch verd. H_2SO_4 (A. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 73. 1037; C. 99. I. 430) hydrolysiert wird, so wird es ebenfalls ein Keton sein (Formel IV.).



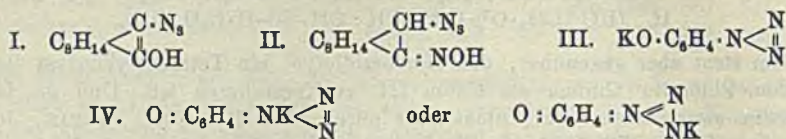
Das Homoeridictyol ist sehr wahrscheinlich ein Methyläther des *Eriodictyols*. Ferner ist es wahrscheinlich identisch mit dem Eriodyctionon von MOSSLER (LIEBIGS Ann. 351. 233; C. 1907. I. 1208), obwohl weder von der freien Verb., noch vom Tetraacetylderivat ein Oxim erhalten werden konnte.

Experimentelles. Das Na-Salz des Homoeridictyols scheidet sich aus der zum Ausziehen verwendeten Sodalg. ab und wird mit Essigsäure zers. Das aus 70%ig. Essigsäure umkristallisierte *Homoeridictyol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, bildet gelbliche Tafeln, F. 223°; wl. in A. und Eg., fast unl. in W., unl. in Chlf. und Bzl.; gibt mit FeCl_3 rotbraune Färbung; enthält eine CH_3O -Gruppe. Kocht man 6 g desselben mit 18 g KOH in 60 ccm W., so wird es in Phloroglucin und *Ferulasäure* (m-Methoxy-p-oxyzimtsäure), F. 170°, gespalten; beim Schmelzen mit KOH entsteht Protocatechusäure, F. 192°. Zur Darst. des *Tetraacetylhomoeridictyols*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8$ (COCH_3), löst man 2 g in 10 g Essigsäureanhydrid und kocht 4 Stdn. lang in Ggw. von 1 g geschmolzenen Natriumacetats; es bildet gelbe Nadeln aus Essigester, F. 154°. — *Monomethylhomoeridictyol*, aus Na-Verb. und CH_3J in Methylalkohol, gelbe Blättchen aus Ä. u. 90%ig. A., $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, F. 80°; wasserfrei, F. 138 bis 139°. — Aus der Na_2CO_3 -Lsg. wird nach dem Ansäuern das *Eriodictyol* mit Ä. extrahiert; man erhält es in rehfarbenen Tafeln aus 70%ig. Essigsäure, F. 267°; wl. in h. A. und Eg., swl. in sd. W., unl. in anderen organ. Mitteln. Kocht man es mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid 6 Stdn. lang u. destilliert dann den größten Teil des Anhydrids ab, so scheiden sich auf Zusatz von A. fast farblose Nadeln, F. 195—196°, ab. Neben dieser wurde eine bei 137° schm. Verb. erhalten, als die Acetylierung in Ggw. von Natriumacetat ausgeführt wurde. Letztere ist das *Tetra-* oder *Pentaacetylderivat*. Eine nähere Unters. war nicht möglich. (Proceedings Chem. Soc. 23. 133—34. 11/5.; Journ. Chem. Soc. London 91. 887 bis 896. Mai. London. Wellcome Chem. Research Lab.)

FRANZ.

Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, *Aromatische Azoimide*. I. *p-Oxyphenylazoimid*. Während *Camphorylazoimid* (Journ. Chem. Soc. London 87. 826; C. 1905. II. 327) sehr empfindlich gegen alkoh. KOH ist, zeigt Phenylazoimid eine hohe Indifferenz gegen dieses Reagens. Dieser Unterschied im Verhalten kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß das Camphorylazoimid nach der tautomeren Enolform (I.) reagiert, denn das Oxim desselben (II.) ist gegen k. alkoh. KOH beständig. Eine der Enolform analoge Kombination wäre in dem unbekanntem o-Oxyphenylazoimid gegeben, welches sich dann durch alkoh. KOH in das Monimid des o-Benzochinons oder in dieses selbst umwandeln lassen müßte. Da Oxyphenylazoimide noch nicht bekannt sind, untersuchen Vf. zunächst die p-Verb. — Die K-Verb. derselben existiert in zwei Formen, einer farblosen (III.) und einer blauen (IV.), welche leicht ineinander übergeführt werden

können. Vielleicht stehen diese im Verhältnis der Formeln III. und IV. zueinander, es ist bisher aber nicht möglich gewesen, einen Beweis für eine chinoide Struktur zu erbringen. So entsteht aus beiden K-Verbb. dieselbe Benzoylverb., die ferner



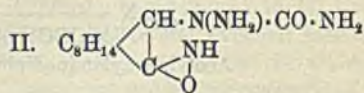
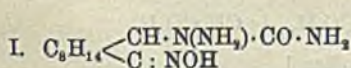
auch aus Benzoyl-*p*-nitrophenol synthetisiert werden kann. Im letzteren Fall müßte Chinonbildung ausgeschlossen sein, wenn man nicht in Anlehnung an die B. chinoider *aci*-Nitrophenolester (HANTZSCH, GORKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1073; C. 1906. I. 1545) eine Wanderung der Benzoylgruppe annehmen will. — Die Einw. von salpetriger S. liefert *o*-Nitrophenolazoimid anstatt des erwarteten Nitrosophenols.

Experimentelles. *p*-Oxyphenylazoimid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$, erhält man beim Diazotieren von 30 g *p*-Aminophenolchlorhydrat in 200 ccm W. und 50 ccm konz. HCl mit 15 g NaNO_2 in 50 ccm W.; darauf setzt man 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm W. hinzu und gießt die Mischung in eine Lsg. von 150 g Na_2CO_3 in 1200 ccm W. Die Reinigung des Körpers erfolgt über die K-Verb., welche durch Essigsäure zerlegt wird. Die Verb. ist ein farbloses Öl, welches in einer Kältemischung erstarrt und dann bei ca. 20° schm.; bei 150° explodiert sie; FeCl_3 färbt sie rot, SnCl_2 reduziert zu *p*-Aminophenol und NH_3 . Die Benzoylverb., $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus der K-Verb. und Benzoylchlorid; Nadeln aus PAe., F. 80–81°, ll. in Essigester, Aceton, Bzl., Pyridin, Methylalkohol, wl. in PAe.; lichtempfindlich; 80%ig. H_2SO_4 spaltet $\frac{2}{3}$ des N quantitativ ab; leicht hydrolysierbar; alkoh. SnCl_2 reduziert. *m*-Nitrobenzoylverb., $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$, wird analog gewonnen; gelbliche Nadeln aus A., F. 118°; wl. in k. A., fast unl. in PAe., ll. in Bzl., Chlf., h. A. Der Methyläther wurde bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 238; C. 1906. I. 1430) durch Spaltung des *p*-Methoxybenzoldiazo- ψ -semicarbazinocamphers mittels wss. Alkali dargestellt; gelbliche Tafeln aus PAe., F. 35°; bei 150° Zers. — Aus frisch bereitetem Azoidimid erhält man die farblose K-Verb., $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_3\text{K}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, indem man die alkoh. Lsg. desselben mit Ä. oder Chlf. fällt; farblose (häufig etwas braun gefärbte) Tafeln mit Krystallalkohol; beim Überschichten mit einem Gemisch konz. HNO_3 und HCl (1:1) entsteht Tetrachlorechinon. Wird die alkoh. Lsg. der K-Verb. 1 Stunde lang auf 50–60° erwärmt, so wird sie tiefblau; Ä. fällt nun die isomere blaue K-Verb. Die ebenfalls blaue wss. Lsg. der Substanz wird beim Verdünnen entfärbt, die konz. Lsg. wird durch Säuren rot; in beiden Fällen ruft Alkali wieder Blaufärbung hervor. Das aus diesem K-Derivat zurückgewonnene Azoidimid scheint dieselben Eigenschaften wie die Stammverb. zu haben, wenn auch die aus ihm dargestellte K-Verb. wie die anderen Derivate gefärbt sind. Die durch Einw. von CH_3J allerdings nur in schlechter Ausbeute erhaltene Methoxyverb. ist mit der *p*-Anisidin (RUPE, VON MAJEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3401; C. 1901. I. 103) dargestellten identisch. — 3-Nitro-4-oxyphenylazoimid, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$, entsteht aus 5 g farbloser K-Verb. in 200 ccm W., 15 ccm HCl und 4 g NaNO_2 ; es kann mit Wasserdampf destilliert werden, wobei ein chinonartiger Geruch beobachtet werden kann. Krystalle aus PAe. und dann aus A., F. 91°; etwas l. in W.; lichtempfindlich. Man kann die Substanz auch aus *p*-Oxyphenylazoimid in Ä. und Nitrosylchlorid in Eg. darstellen. Ihre K-Verb. bildet dunkelrote Nadeln; die rote wss. Lsg. wird durch S. entfärbt. Die Benzoylverb., $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$, nach der Pyridinmethode gewonnen, bildet farblose Nadeln aus A., F. 103°; ll. in h. PAe. u. Chlf.; färbt sich am Licht. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ reduziert das *m*-Nitrophenylazoimid in A. zu *o*-Nitro

p-aminophenol, F. 131°. *p*-Oxyphenylhydrazon gibt mit NaNO_2 in Ggw. von HCl ebenfalls 3-Nitro-4-oxyphenylazoimid. [Das Nitrosamin des *p*-Oxyphenylhydrazins bildet weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 123—124°, ist beständig und gibt die LIEBERMANNsche Rk.; wird durch Alkali sehr leicht und auch durch w. Mineralsäuren zers. (Vgl. ALTSCHUL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 57. 203; C. 98. I. 1031.)] — Zur Darst. des 4-Benzoxyphenylazoimids aus *p*-Nitrophenol werden 70 g des Nitrophenols mit 62 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der HCl -Entw. erhitzt. 50 g des so gebildeten benzoilylierten *o*-Nitrophenols werden in 500 ccm A., gemischt mit 200 ccm 50%ig. Essigsäure, suspendiert und mit 100 g Zinkstaub, mit A. zu einer Paste angerührt, bei höchstens 40° reduziert. 30 g *p*-Benzoxyanilin werden dann durch Einw. von 10 g NaNO_2 in 20 ccm W. in Ggw. von 150 ccm Eg. und 30 ccm HBr (D. 1,42) diazotiert und nach dem Filtrieren der Lsg. mittels 33 g Br in 30 ccm HBr in das *p*-Benzoxydiazobenzolperbromid, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (orange Nadeln aus A., bei 106—108° Zers.), übergeführt, das mit NH_3 das entsprechende Azoimid liefert. (Proceedings Chem. Soc. 23. 112. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 855—67. Mai. London. Royal College of Science.)

FRANZ.

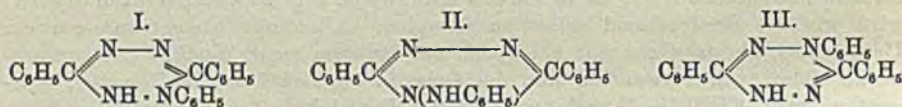
Martin Onslow Forster u. Hans Eduard Fierz, *Studien in der Camphorreihe. 23. Teil. Oxime des Camphorylsemicarbazids und Camphorylazoimids*. Verss., durch Einw. von Alkali auf das Oxim des Camphorylazoimids zum Isonitrosoderivat des dem gewöhnlichen Campher stellungsisomeren Iminocamphers zu gelangen, scheiterten an der Beständigkeit des Oxims. (Vgl. vorst. Ref.) Neben diesen Verss. wurde das Verhalten des Camphoryl- ψ -semicarbazids (Journ. Chem. Soc. London 87. 110. 722; C. 1905. I. 1017; II. 241) gegen Hydroxylamin studiert. Man erhält hierbei ein rechtsdrehendes Oxim I., das als Derivat des normalen Camphorylsemicarbazids angesehen wird, da es durch FEHLINGSche Lsg. zu Campheroxim oxydiert wird wie das Semicarbazid selbst zu Campher. Allerdings besteht insofern ein Unterschied, als das Oxim mit Aldehyden nur langsam wenig beständige Semicarbazone bildet. SS. verwandeln nun das Oxim in ein linksdrehendes Isomeres, während w. verd. KOH die Umkehrung bewirkt. Das linksdrehende Oxim II. ist durch die für ein Campheroxim ganz ungewöhnliche Eigenschaft ausgezeichnet, bei der Einw. von SS. sehr leicht Hydroxylamin abzuspalten. Unter Hinweis auf ein ähnliches Verhalten des *N*-Methyläthers des Isonitrosocamphers (Journ. Chem. Soc. London 85. 892; C. 1904. II. 596) wollen Vff. die beiden Isomeren vorläufig als Oxim u. Isooxim formulieren:



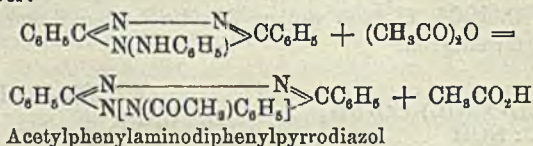
Experimentelles. Das Oxim des Camphorylsemicarbazids, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, entsteht aus Camphoryl- ψ -semicarbazidacetat beim Erwärmen mit NH_2OH , HCl in Ggw. von Natriumacetat. Sechsseitige Platten aus A., F. 242° (Zers.); unl. in PAe., swl. in sd. Aceton, Chlf. oder Essigester, wl. in h. A., k. Pyridin oder h. Nitrobenzol, ll. in k. Eg.; $[\alpha]_D^{20} = 81,3^\circ$ (0,1025 g in 25 ccm Pyridin) $[\alpha]_D^{20} = 105,4^\circ$ (0,2114 g in 25 ccm Eg.); in Alkalien l., durch SS. wieder fällbar, unl. in Na_2CO_3 ; reduziert in A. ammoniak. Ag-Lsg.; FeCl_3 reagiert nicht; FEHLINGSche Lsg. oxydiert zu Campheroxim. Das isomere Oxim bildet flache Nadeln aus A., F. 222° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -37,7^\circ$ (0,1015 g in 25 ccm Pyridin); FeCl_3 gibt mit sehr leicht abgespaltenem NH_2OH Grünfärbung; nach Zusatz von HCl wird FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte reduziert; HNO_3 erzeugt Camphorylazoimid. — Benzyläthenverb. des Camphorylsemicarbazidoxims, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, bildet Prismen aus A., F. 205° (Zers.);

unl. in PAe., wl. in Bzl., ll. in Essigester, Chlf. u. Pyridin; verbindet sich mit Methylalkohol, A. u. Aceton, welche erst beim Erwärmen lösend wirken; FEHLINGsche Lsg. wird beim Kochen, ammoniak. Ag-Lsg. beim Erwärmen reduziert; beim Überschichten mit 20%ig. H_2SO_4 entstehen Benzaldehyd, NH_4OH u. Camphoryl- ψ -semicarbazid. *m*-Nitrobenzylidenverb., $C_{15}H_{15}O_4N_5$, Nadeln aus Aceton + PAe., F. 215° (Zers.); unl. in PAe., kaum l. in k. Chlf. oder sd. Bzl., wl. in h. Methylalkohol, A., k. Essigester, ll. in Aceton und Eg.; $[\alpha]_D = 126,5^\circ$ (0,1367 g in 25 ccm Chlf.). Furfurylidenverb., $C_{16}H_{22}O_5N_4$, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 225° (Zers.); unl. in PAe., bildet Nadeln aus Bzl., ll. in k. Chlf., Essigester, Aceton, krystallisiert aus A. in farnähnlichen Aggregaten, aus Methylalkohol in hexagonalen Prismen. — Oxim des Camphorylazoimids, $C_{10}H_{16}ON_4 = C_8H_8 \begin{matrix} \text{CH} \cdot N_3 \\ \text{C} : \text{NOH} \end{matrix}$, feine Nadeln aus verd. A., F. 84°; ll. in PAe. u. k. A., swl. in sd. W.; ist mit Wasserdampf flüchtig; $[\alpha]_D = -198,2^\circ$ (0,5046 g in 25 ccm Bzl.); $-160,1^\circ$ (0,5037 g in 25 ccm A.), $-163,7^\circ$ (0,5128 g in 25 ccm Aceton); $-161,3^\circ$ (0,5230 g in 25 ccm Chlf.); es ist chemisch sehr indifferent; Kochen mit alkoh. KOH spaltet HN_3 ab, aber nicht unter B. des isomeren Isonitrosocamphers. (Proceedings Chem. Soc. 23. 114—115. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 867—74. Mai. London. Royal College of Science.) FRANZ.

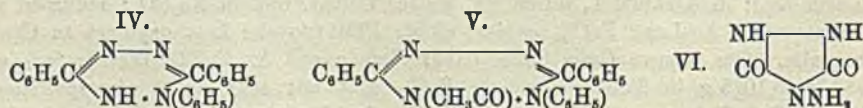
R. Stollé, Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen. XXIII. Abhandlung. *N*-Aminotriazole (*s*-Dihydrotetrazine). (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 94; C. 1907. I. 1055.) Wie C. BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2618. 3372. 4106; C. 1906. II. 1440; 1907. I. 280), ohne es beweisen zu können, angenommen, scheinen in den *s*-Dihydrotetrazinen tatsächlich Aminotriazole vorzuliegen. So kommt wenigstens dem bei Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid neben dem Triphenyl-*v*-dihydrotetrazin u. auch aus



diesem durch HCl entstehenden Prod. die Konstitution eines Triphenyl-*N*-aminotriazols (Formel I. u. II.) zu. Der durch Acetylierung aus Triphenyl-*N*-aminotriazol entstehende Körper:

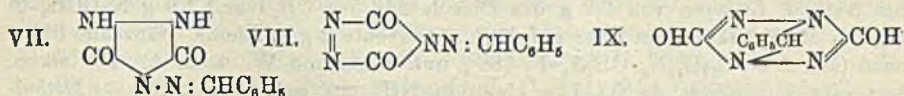


ist identisch mit dem Kondensationsprod. aus α -Acetylphenylhydrazin, $NH_2N(\text{COCH}_3) \cdot C_6H_5$, und Dibenzhydrazidchlorid, $C_6H_5C(\text{Cl}) : N : N : (\text{Cl})C_6H_5$, was unter Zugrundelegung der *s*-Dihydrotetrazinformel (Formel III.) ausgeschlossen wäre. Bei der Verseifung liefern die nach den beiden Methoden dargestellten Acetylprod. das gleiche Triphenylaminotriazol. Triphenyl-*v*-dihydrotetrazin (Formel IV.) liefert ein von Acetyltriphenylaminotriazol verschiedenes Acetylprod. (Formel V.). — Der von

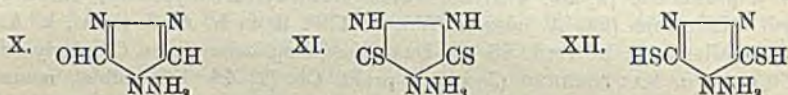


CURTIVS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2684; Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 482) entdeckte Diharnstoff ist nach BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2411; C. 1901. I.

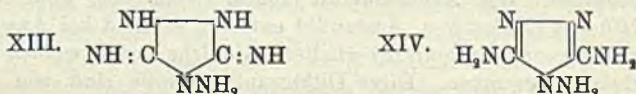
933) ein *Aminourazol* (Formel VI.), und neuere Unterss. von Vf. und MAMPEL (vgl. dessen Inaug.-Diss. Heidelberg 1907), die die Überführbarkeit des *Benzylidendiarnstoffs* (Formel VII.) in eine *Azoverb.* (Formel VIII.) ergaben, sprechen für die Ansicht BUSCHS und die Berechtigung der Formel VII. statt der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 827; C. 1906. I. 1174) angenommenen Konstitution (Formel IX.).



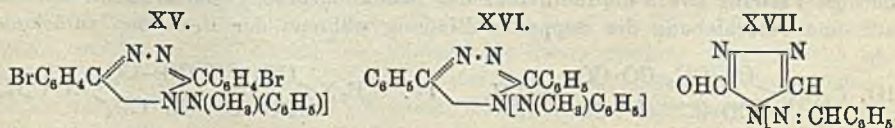
Das *Dibenzophenonparaurazin* von PURGOTTI u. VIGANÒ (Gaz. chim. ital. 31. II. 558; C. 1902. I. 480) ist offenbar identisch mit dem *Bisdiphenylazimethylen* von CURTIUS und RAUTENBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 198), das *Diacetophenonparaurazin* mit dem *Bismethylphenylazimethylen* von CURTIUS und THUN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 168), so daß also die Ergebnisse von PURGOTTI u. VIGANÒ nicht gegen die



Auffassung des Diharnstoffs als Aminourazol sprechen. Auch das *3-Oxy-1,2,4-triazol* von BUSCH (Festschrift zum 80. Geburtstag des Prinzregenten Luitpold, Erlangen 1901; C. 1901. I. 937) dürfte die Formel eines *3-Oxy-4-amino-1,2,3-triazols* (Formel X.) besitzen, ebenso das von PURGOTTI und VIGANÒ dargestellte *Dithio-paraurazin* die eines *N-Aminodithiourazols* (Formel XI. oder XII.) u. das *Guanazin* von PELLIZZARI (Gaz. chim. ital. 35. I. 302; C. 1905. II. 122) die eines *N-Aminodiaminourazols*, bzw. eines *N-Aminodiaminotriazols* (Formel XIII. oder XIV.).



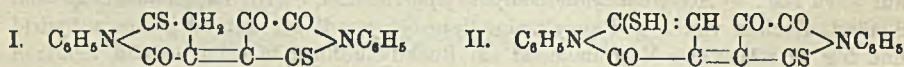
Experimenteller Teil. *Dibenzhydrazidchlorid*, $C_6H_5C(Cl):N:N:(Cl)C_6H_5$. B. beim Erwärmen von Dibenzhydrazid mit der vierfachen Gewichtsmenge PCl_5 auf etwa 140° . — *Acetylphenylaminodiphenylpyrrodiazol*, $C_{22}H_{18}ON_4$ (s. oben), a) beim 8-stünd. Kochen von 1 g Phenylaminodiphenylpyrrodiazol mit 30 g Acetanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat am Rückflußkühler; b) beim 8-stünd. Erhitzen von 1 g α -Acetylphenylhydrazin und 1,8 g Dibenzhydrazidchlorid in 20 ccm Bzl. mit 3 g Pyridin im Rohr auf $120-130^\circ$. Kleine, glänzende Prismen (aus A.), F. 180° , l. in A., unl. in W., liefert bei 20-stünd. Kochen in alkoh. Lsg. mit wss. Sodalsg. am Rückflußkühler das *Phenylaminophenylpyrrodiazol*, F. 263° . — *Acetylprod.* des *Triphenyl-v-dihydotetrazins*, $C_{22}H_{18}ON_4$ (Formel V.). B. beim 1 stündigen Kochen von 2 g des Tetrazins mit 40 g Acetanhydrid und 7 g entwässertem Natriumacetat am Rückflußkühler (Ausbeute 1,2 g). Feine, prismatische Kryställchen (aus A.), F. 186° , l. in A. und Ä., unl. in W. — *Methylphenylamino-di-p-bromphenylpyrrodiazol*, $C_{21}H_{16}N_4Br_2$ (Formel XV.). B. bei 15-stünd. Kochen



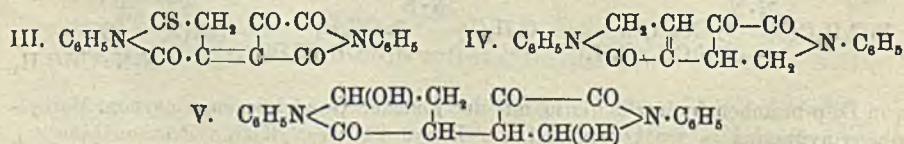
von Di-p-brombenzhydrazidchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge asymm. Methylphenylhydrazins in trockenem Bzl. am Rückflußkühler. Kleine Prismen (aus A.),

F. 251°, unl. in Ä. und W., swl. in h. A. — *Anilindiphenylpyrrodiazol*, $C_{20}H_{18}N_4$ (vgl. Vf., Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 297; C. 1906. I. 1783). B. beim $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen von 10 g Dibenzhydrazidchlorid in etwa 300 ccm absolutem A. mit 12 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler. Das Diazol liefert in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ -Lsg. das in überschüssigem NH_3 l. Doppelsalz $C_{20}H_{18}N_4 \cdot AgNO_3$. *Jodmethylat*. B. bei 3-stünd. Erhitzen von 2,2 g des Diazols mit 5 g CH_3J und 1,9 g $NaOCH_3$ in 40 ccm Methylalkohol im Rohr auf 110°. (Ausbeute 2 g.) Kleine, glänzende Blättchen (aus A.). $C_{20}H_{18}N_4 \cdot CH_3J$, F. 188°, unl. in Ä. und W., l. in A. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. einen in NH_3 nur zum Teil l. Nd. — *Methylphenylaminodiphenylpyrrodiazol*, $C_{21}H_{18}N_4$ (Formel XVI.). B. bei 6-stünd. Erhitzen von Dibenzhydrazidchlorid mit der gleichen Gewichtsmenge asymm. Methylphenylhydrazin u. trockenem Bzl. im Rohr auf 115°. Kleine, derbe Kryställchen (aus A.), F. 174°, sl. in A., wl. in Ä., unl. in W. — *Benzalverb. des Methenylcarbohydrazids*, $C_6H_5ON_4$ (Formel XVII.). Aus der wss. Lsg. des nach CURTIUS u. HEIDENREICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 475) bereiteten Methenylcarbohydrazids durch Benzaldehyd. Nadelchen (aus Ä. oder h. W.), F. 178°, ll. in h. A., l. in Ä., k. A. und h. W., Alkalien, unl. in verd. SS. — *Das Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin)* von CURTIUS u. RAUTERBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 198) bildet monokline (HOFMANN) Krystalle und ist identisch mit dem *Dibenzophenonparaurazin* von PURGOTTI u. VIGANÒ (l. c.). Beobachtete Formen {100} {001} {101} $\bar{1}$ {01} {110} $\bar{1}$ {11} a : b : c = 4,0058 : 1 : 2,9845, bzw. 4,0054 : 1 : 2,9889. Ähnliche Übereinstimmung zeigen auch *Bismethylphenylazimethylen* u. *Diacetophenonparaurazin*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 416—32. 24/5. [25/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) ROTH-Cöthen.

Siegfried Ruhemann, *Einwirkung von Oxalsäureäthylester auf Thioacetanilid und seine Homologen*. Wie Xanthoxalanil (Journ. Chem. Soc. London 89. 1847; C. 1907. I. 740) aus Oxalester u. Acetanilid entsteht, so wird bei Anwendung von Thioacetanilid *Dithioxanthoxalanil* (I.) erhalten. Ähnliche Verbb. werden mit anderen Thioacetylderivaten gewonnen. Diese Dithioxanthoxalanile sind wie die S-freien Körper keine SS., unterscheiden sich aber von diesen durch ihre größere Alkalibeständigkeit. Bei längerem Digerieren mit verd. Alkali gehen sie unter B. tautomerer Verbb. (II.) in Lsg., welche bei mehrstündigem Kochen mit verd. Alkali



unter Abspaltung von S in *Thioxanthoxalanile* übergehen. Da letztere nun zum Unterschied von den Xanthoxalanilen in Na_2CO_3 l. sind, so kommt ihnen die Formel III. zu, denn bei Austritt des anderen S könnte die Säurenatur der Verbb. nicht durch die Anwesenheit des S erklärt werden. Erst längeres Kochen mit konz. Kali bewirkt eine vollständige Zers. dieser Substanzen. — In Ggw. von Eg. werden die roten Dithioverbb. durch Zinkstaub entfärbt. Aus der Zus. des durch Reduktion von Dithioxanthoxalanil, $C_{20}H_{14}O_2N_2S_2$, entstehenden Körpers $C_{20}H_{16}O_2N_2$ geht hervor, daß S vollständig durch H ersetzt, aber kein H addiert worden ist. Die geringe Färbung sowie die Indifferenz des Reduktionsprod. gegen k. Alkali werden auf eine Verschiebung der doppelten Bindung während der Reduktion zurückge-

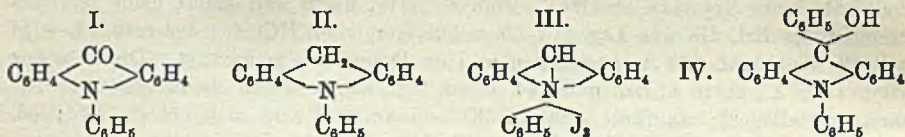


führt, so daß die noch zu beweisende Formel IV. für dieses aufgestellt wird. Demnach verläuft die Reduktion der Dithioderivate anders als die früher am *Xanthoxaloxylidil*, $C_{24}H_{30}O_8N_2$, studierte, bei welcher unter Anlagerung von 6H die farblose Verb. $C_{24}H_{30}O_8N_2$ entsteht, letztere hat vielleicht die Konstitution V. Das entschwefelte Reduktionsprod. gibt beim Kochen mit Alkali oder Alkalicarbonat ein blaues Alkaliderivat einer roten Verb. Diese noch nicht aufgeklärte Erscheinung erinnert an das Verhalten des Rk.-Prod. aus Acetylaceton und Phenylpropionylchlorid (Journ. Chem. Soc. London 87. 1383; C. 1905. II. 1541).

Experimentelles. *Dithioxanthoxalanil*, $C_{20}H_{12}O_8N_2S_2$, entsteht beim Zusatz von 20 g Oxalester zu 9 g Natriumäthylat, in Bzl. suspendiert, u. Vermischen der Lsg. mit 20 g Thioacetanilid in Bzl. Das sich bald abscheidende Na-Derivat des Thioacetanilids löst sich wieder zu einer roten Lsg., aus welcher sich über Nacht halbfeste, rote Krystalle absetzen. Man setzt W. hinzu und säuert nach dem Abtrennen des Bzl. die wss. Lsg. mit überschüssiger, verd. HCl an; der rote Nd. wird mit W. und dann mit A. gewaschen und im Dampfbad getrocknet. Die Substanz ist unl. in A., zl. in h. Bzl. und awl. in sd. Eg., aus welchem sie in braunen Prismen krystallisiert; sie färbt sich bei 200° dunkel und zers. sich bei ca. 235°; sd. HCl, k. Na_2CO_3 oder KOH sind ohne Einfluß, doch bewirkt längeres Digerieren mit 15%ig. Alkali allmähliches Auflösen unter B. des *Isomeren des Dithioxanthoxalanils*, welches durch verd. HCl gefällt wird. Es bildet rote Nadeln aus A., welche bei 195° zers. werden, wl. in A., leichter l. in sd. Eg. sind u. durch KOH oder Na_2CO_3 gel. werden. Kocht man Dithioxanthoxalanil 6 Stdn. lang mit 15 bis 20%ig. KOH unter Rückfluß, so fällt HCl aus der gelbroten Lsg. unter H_2S -Entw. gelatinöses *Thioxanthoxalanil*, $C_{20}H_{12}O_4N_2S$, das mit W. gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Aus Eg. erhält man orange Tafeln, F. 216—218° (Zers.), welche von w. Na_2CO_3 , aber nicht von sd., konz. HCl gel. werden. 75%ig. KOH zers. Dithioxanthoxalanil bei einstdg. Kochen zu Oxalsäure, Anilin und einem grünen Harz. — *Dithioxanthoxalo-p-toluidil*, $C_{22}H_{16}O_8N_2S_2$, entsteht analog aus 33 g Thioaceto-p-toluidid, 29,5 g Oxalester und 13,6 g Natriumäthylat. Die durch HCl gefällte Substanz wird aus Eg. in dunkelroten Nadeln vom F. 248° (Zers.) erhalten. Verd. KOH löst sie als das wenig beständige *Isomere*, das nicht isoliert werden konnte, da es leicht in *Thioxanthoxalo-p-toluidil*, $C_{22}H_{16}O_4N_2S$, übergeht. Um letzteres rein zu gewinnen, wurde 4—5 Stdn. mit 15—20%ig. KOH gekocht. Die wie das Anil isolierte Substanz bildet orange Tafeln aus A., F. 226—228°; sie ist in Alkali und Alkalicarbonat ll. — *Dithioxanthoxalo-m-xylylidil* wird aus 11 g Oxalester, 5 g Natriumäthylat u. 13 g Thioaceto-m-xylylidid (1,3,4) dargestellt; es bildet ziegelrote Prismen aus Eg., welche bei 225° erweichen und bei 235° unter Zers. schm. — *Dithioxanthoxalo-β-naphthylamil* krystallisiert in roten Nadeln aus Nitrobenzol, welche sich bei ca. 250° dunkel färben und schließlich schwarz werden; es ist unl. in A. oder Eg.; beim Kochen mit verd. Alkali wird es zu *Thioxanthoxalo-β-naphthylamil* gel.; dieses ist unl. in A. u. Eg., l. in sd. Nitrobenzol, wobei es aber zers. wird, so daß es nicht analysiert werden konnte. — Die Reduktion des Dithioxanthoxalanils zur Verb. $C_{20}H_{16}O_8N_2$ erfolgt durch Kochen von 8 g desselben mit 500 ccm Eg. unter allmählichem Zugeben überschüssigen Zinkstaubes in wenigen Minuten. Man filtriert h. durch Asbest, verd. das Filtrat mit W., wäscht den Nd. mit W. u. trocknet ihn auf Ton. Beim Umkrystallisieren aus Eg. erhält man graue Tafeln, welche bei 240° dunkel und schließlich schwarz werden. Die Substanz ist unl. in Na_2CO_3 oder NaOH, wird aber beim Kochen mit diesen in einen blauen Körper verwandelt, der in Ggw. von Alkali wenig, leichter nach dem Wegwaschen desselben in W. mit blauer Farbe l. ist. Der blaue Körper wird, auch in Lsg., durch HCl rot, Alkali färbt wieder blau; die rote Substanz bildet rotbraune Krystalle aus Nitrobenzol, sie ist unl. in A. oder Eg. (Proceedings Chem. Soc. 23.

115. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London 91. 797—806. Mai. Cambridge GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ.

Fritz Ullmann und Rudolf Maag, *Über N-Phenylacridiniumverbindungen*. Analog der Reduktion des Acridons (GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1735; vgl. SCHÖPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2320; DECKER, DUNAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2720; C. 1906. II. 1205) zu Dihydroacridin wird das *N-Phenylacridon* (I.) zu *N-Phenyl-dihydroacridin* (II.) reduziert, das durch Oxydation mit Jod in das *N-Phenylacridiniumperjodid* (III.) übergeht. — Verb. der Acridiniumreihe werden aus *N-Phenylacridon* mittels der GRIGNARDSchen Rk. erhalten, so durch Phenylmagnesiumbromid das 9,10-Diphenylacridol (IV.). — Von den Salzen der neuen Acridiniumverb. sind besonders die Chloride in W. ll. mit gelber Farbe. Die Lsg. des

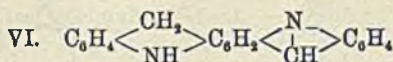
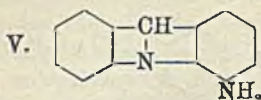


Diphenylacridiniumchlorids trübt sich auf Zusatz von NH_3 nach einiger Zeit; Na_2CO_3 bewirkt keine Fällung, NaOH erzeugt sofort einen Nd. Die Salze verhalten sich wie die Halogonalkylate der Acridinreihe (vgl. HANTZSCH, KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3109; C. 1900. I. 112; DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2588; C. 1902. II. 598); es entsteht zuerst eine Ammoniumbase, die sich dann in das wasserunl. Acridol umlagert. — Aus dem 4-Aminoacridon wurde durch Reduktion das Aminoacridin, aus dem Chinaacridon das Dihydrochinaacridin und aus diesem durch Oxydation das Chinaacridin erhalten.

Durch Reduktion des *N-Phenylacridons* mittels Na in sd. Amylalkohol wurde das *N-Phenyl-dihydroacridin* (II.) dargestellt; Nadeln oder Prismen aus Eg., F. 119° ; l. in A. mit blauer Fluorescenz, sl. in Bzl. u. Ä.; oxydiert sich beim Kochen der Eg.-Lsg., schneller auf Zusatz von FeCl_3 oder Br . — Aus der Dihydroverb. entsteht in alkoh. Lsg. durch Jod das *N-Phenylacridiniumperjodid* (III.); braunrote Nadeln; ll. in Aceton und Anilin, wl. in A. und Essigsäure, unl. in Lg. und CS_2 . — Beim Erwärmen mit einer wss. Lsg. von SO_2 geht das Perjodid in das Jodid $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NJ}$ über; zinnoberrote Nadeln, F. 233° unter Zers., ll. in A. u. Aceton; die gelbe, wss. Lsg. fluoresciert grün. — *Chlorid*. Nadeln; sl. in W.; die gelbe, alkoh. Lsg. fluoresciert grün, wird durch NH_3 entfärbt und fluoresciert dann blau. — $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{FeCl}_3$. Gelbe Nadeln; wl. in W., ll. in sd. A. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelbe Nadeln, wl. in W. und A. — Bei der Zers. des Reaktionsprod., das man aus Phenylmagnesiumbromid und Phenylacridon in sd. Ä. erhält, entsteht das 9,10-Diphenylacridol (IV.); farblose Prismen, F. 178° , l. in Ä., Bzl., A. und sd. Lg. — $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{NJ}$. Purpurrote Krystallnadeln, wl. in W., ll. in A., Eg. und Aceton. — $(\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelbe Nadeln, wl. in W. — *Methyläther*, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)$, beim Kochen des Acridols mit Methylalkohol erhalten. Krystalle aus Lg., F. 184° ; wl. in A. und Lg., ll. in sd. Bzl.

Bei der Reduktion von 4-Aminoacridon mittels Na und sd. Amylalkohol entsteht das 4-Aminoacridin (V.); gelbbraune Nadeln, ll. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; ll. in Ä., Bzl., wl. in Lsg., l. in verd. HCl mit violetter Farbe. — *Pikrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_5$. Violette Blättchen, schm. bei 206° unter Zers. — Das von ULLMANN u. MAAG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1693; C. 1906. II. 57) dargestellte Chinaacridon gibt bei der Reduktion mit Na u. sd. A. das Dihydrochinaacridin (IV.); rote Krystallnadeln aus A., verblassen beim Erhitzen; schm. bei 243° ; l. in A. und Bzl. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ll. in Essigsäure mit blauvioletter

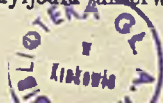
Farbe; wird durch Br oder FeCl₃ oxydiert; die gelbe Lsg. in konz. HSO₄ fluoresciert grün. C₂₀H₁₄N₂·HCl. Stahlblaue Krystalle, l. in sd. A. mit blauer Farbe. —



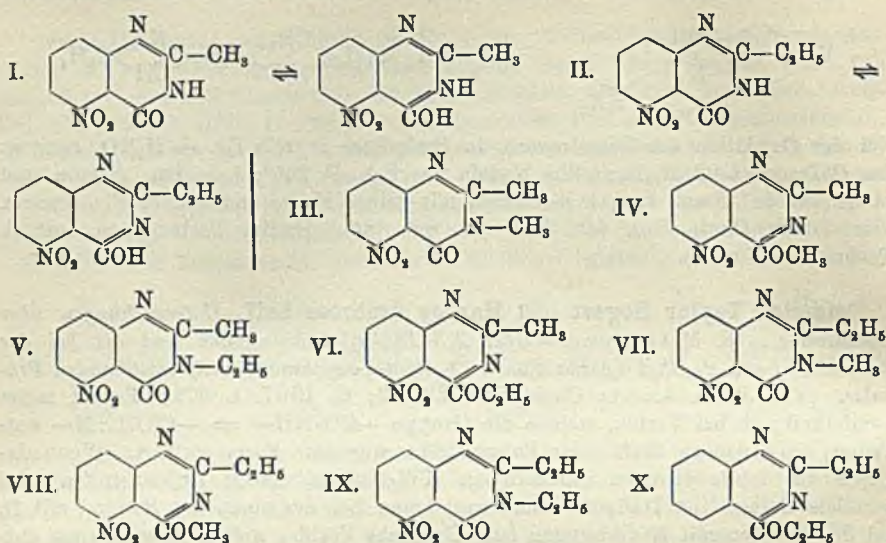
Bei der Oxydation der Dihydroverb. in Essigsäure mittels Eg. + H₂NO₂ entsteht das *Chinacridin*, C₂₀H₁₁N₃; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 245°; l. in Bzl., Aceton und sd. A., wl. in Ä. und Lg.; l. in Säuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2515—24. 8/6. [8/5.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Marston Taylor Bogert und Harvey Ambrose Seil, *Untersuchungen über Chinazoline*. 18. Mitteilung. *Über 2,3-Dialkyl-4-chinazolone und die bei der Alkylierung von 2-Alkyl-4-chinazolonen (2-Alkyl-4-oxychinazolinen) entstehenden Produkte*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 82; C. 1907. I. 975.) Es ist meist zweifelhaft, ob bei Verbb., welche die Gruppe —CO·NH— ⇌ —C(OH):N— enthalten, ein Gemisch tautomerer Formen oder nur eine Form vorliegt. Wenn dagegen das labile H-Atom durch einen KW-stoffrest ersetzt ist, so treten zwei parallele Reihen von Derivaten auf, von denen bei der einen das Radikal mit O, bei der anderen mit N verbunden ist. Cyclische Verbb., welche diese Gruppe enthalten, und die in nahen Beziehungen zueinander stehen, sind die α-Oxyderivate der Pyridine, Benzopyridine (Chinoline), Pyrimidine und Benzopyrimidine (Chinazoline). Vff. besprechen zunächst die in der Literatur über die Alkylierung solcher Verbb. enthaltenen Angaben und ziehen aus diesen die folgenden Schlüsse: 1. Die Alkylierung durch Einw. von A., Alkali u. Methyljodid, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, bewirkt stets die B. des N-Methylderivates, und nur vereinzelt wird gleichzeitig die B. kleiner Mengen des O-Äthers beobachtet. Bei Anwendung von Dimethylsulfat ist das Ergebnis dasselbe, dagegen scheinen bei Verwendung von Äthylhalogeniden die Bedingungen für die B. des O-Äthers günstiger zu sein. Es hängt dann von der Eigenart der betreffenden Substanz ab, ob das RO- oder das RN-Derivat das Hauptprod. bildet. 2. Wird das Ag-Salz mit Methyljodid behandelt, so können sowohl die O-, als auch die N-Derivate entstehen, mit Äthyljodid aber wird häufig reines Äthoxyderivat erhalten. 3. Die beste Methode zur Darst. reiner O-Äther besteht in der Einw. des Alkoholats auf die Cl-Verbb. 4. Die O-Äther haben niedrigere FF. u. Kpp., riechen stärker, werden leichter durch Mineralsäuren verseift und sind gegen oxydierende Agenzien beständiger, als die tautomeren N-Verbb. 5. Während manche O-Äther durch bloßes Erhitzen oder auf andere Weise in die tautomeren N-Verbb. umgelagert werden, ist kein Fall vom Gegenteil bekannt.

In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Unters., die das Problem der *Tautomerie in der Chinazolinreihe* betreffen. Es sollte versucht werden, auf synthetischem Wege den Alkylierungsverlauf zu bestimmen, u. zwar in der Weise, daß zuerst nach anderen Methoden die reinen RO- u. RN-Derivate dargestellt und mit diesen die durch Alkylierung von freien 4-Oxychinazolinen (4 Chinazolonen) erhaltenen Prodd. verglichen wurden. Im Verlauf dieser Unters. wurde eine Reihe neuer Anthranile u. Chinazoline nach bekannten Methoden und bekannte Anthranile und Chinazoline nach neuen Methoden dargestellt. Durch Einw. von NH₃, Methyl-, Äthyl- oder Amylamin auf Acetantranil, 4- u. 6-Nitroacetantranil und auf 6-Nitropropionantranil wurden die entsprechenden Chinazoline erhalten. 5-Nitro-2-methyl-4-oxychinazolin und 7-Nitro-2-methyl-4-oxychinazolin wurden dann der Einw. von alkoh. Alkali und Alkyljodid unterworfen und die Prodd. mit den



entsprechenden N-Alkylchinazolonen aus den Anthranilen verglichen. So sollten z. B. die folgenden 5-Nitroverb. untersucht werden:



Aus den Anthranilen wurden I., II., III., V., VII. und IX. dargestellt. Durch Äthylirung von I. u. II. werden VI. u. X. gebildet. IV. und VIII. wurden nicht erhalten, da die Rk. zwischen Chlorchinazolinen u. Alkoholaten noch nicht untersucht worden ist. Die Einw. von alkoh. Alkali und Methyljodid auf I. u. II. und auf das I. entsprechende 7-Nitrochinazolin führte in jedem Falle zum N-Methylderivat, während bei Anwendung von Äthyljodid als Hauptprodd. die O-Äther VI. und X. erhalten wurden.

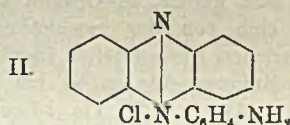
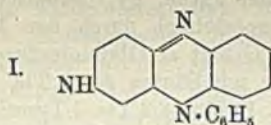
Experimentelles. I. Acylanthranile. 4-Nitroacetanthranil (vgl. BOGERT und STEINER, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1330; C. 1905. II. 1802) ist farblos.

— 6-Nitropropionanthranil, $O_2N^6 \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO}^1 \\ | \\ \text{NCOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, aus 6-Nitroanthranilsäure und Propionsäureanhydrid, konnte nicht vollkommen rein erhalten werden. Es entsteht immer ein Gemisch des Anthranils mit 6-Nitropropionanthranilsäure, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. Letztere (farblose Krystalle, aus Essigester, F. 213° korr.) geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anthranil über.

II. Darst. von 3-Alkyl-4-chinazolonen aus Acylanthranilen und primären Aminen. (Der Ausdruck „Cinazolon“ wird als Abkürzung für Ketodihydrochinazolin angewendet.) 7-Nitro-2-methyl-3-äthyl-4-chinazolon, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, aus 4-Nitroacetanthranil und Äthylamin, F. 175° (korr.). — 7-Nitro-2-methyl-3-isoamyl-4-chinazolon, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, schlanke Krystalle, F. 117–118°. — Brom-5-nitro-2-methyl-4-chinazolon (Brom-5-nitro-2-methyl-4-oxychinazolin), $C_8H_8O_3N_3Br$, entsteht bei Einw. von Brom auf 5-Nitro-2-methyl-4-chinazolon in Essigsäureanhydrid. Kompakte Krystalle (aus A.), die sich bei ca. 240° dunkel färben, aber bei 340° noch nicht schmelzen. (Vgl. dazu BOGERT, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 239; C. 1907. I. 1143.) — 5-Nitro-2-äthyl-4-chinazolon (5-Nitro-2-äthyl-4-oxychinazolin, $C_{10}H_9O_2N_3$, aus 6-Nitropropionanthranil und NH_3 , Krystalle (aus verd. A.), F. ca. 240°. Gleich der homologen 2-Methylverb., ist aber in W. weniger l. — 5-Nitro-2-äthyl-3-methyl-4-chinazolon, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, F. 197–198° (korr.). — 5-Nitro-2,3-diäthyl-4-chinazolon, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, F. 181° (korr.).

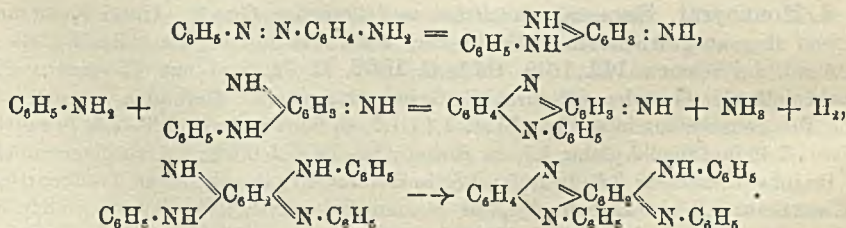
Bei den Alkylierungsverss. wurde das 4-Oxychinazolin mit einer geeigneten Menge des betreffenden Alkohols, der ber. Menge Natriumalkoholat u. etwas überschüssigem Alkyljodid entweder im Rohr 5 Stunden lang auf 140–150° erhitzt, oder bis zum Eintritt neutraler Rk. unter Rückfluß gekocht. — 5-Nitro-2-methyl-4-äthoxychinazolin, $C_{11}H_{11}O_2N_2$ (VI.), entsteht in guter Ausbeute bei der Äthylierung des entsprechenden Oxychinazolins unter gewöhnlichem Druck, F. 161° (korr.). Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus A. nicht in das isomere RN-Derivat über. — 5-Nitro-2-äthyl-4-äthoxychinazolin, $C_{13}H_{13}O_2N_2$ (X.), F. 148–149°, wird beim Umkrystallisieren aus A. in das isomere N-Äthylderivat (F. 180–181°) umgelagert. — 7-Nitro-2-methyl-4-äthoxychinazolin, $C_{11}H_{11}O_2N_2$, F. 105–106° (korr.). Zeigt keine Tendenz, beim Umkrystallisieren in das isomere N-Äthylderivat überzugehen. — 7-Nitro-2-methyl-4-isoamyloxychinazolin, $C_{14}H_{17}O_2N_2$, große Platten, F. 104°, wird durch sd. A. nicht umgelagert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 517 bis 535. April 1907. [Dez. 1906.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

Ph. Barbier und P. Sisley, *Das Aposafrafin und seine Homologen*. Stellt man das Aposafrafin durch Diazotieren von Phenosafranin und Kochen der Diazoverb. mit A. dar, so wird man, da das krystallinische, käufliche Phenosafranin aus einem Gemisch von 85% a. u. 15% s. Phenosafranin besteht, höchstwahrscheinlich auch ein Gemisch von 2 isomeren Aposafrafinen (I. und II.) erhalten. Man ver-



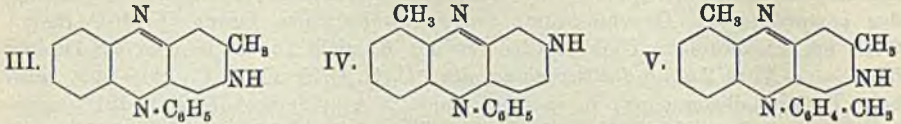
fährt daher zur Darst. des Aposafrafin in der Weise, daß man je $\frac{1}{10}$ Mol. p-Aminoazobenzol und Anilinchlorhydrat, gel. in 500 ccm gesättigten Anilinwassers, 6 bis 7 Stdn. unter Druck auf 160–170° erhitzt. Man erhält hierbei neben einer geringen Menge eines amorphen, in W. wl. Indulins eine violettrote Lsg. Aus dieser Lsg. fällt man in der Hitze zunächst durch wenig NaCl einen blauvioletten Farbstoff, das *Caro'sche wasserlösliche Indulin*, $C_{20}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$, und darauf durch viel NaCl das Aposafrafinchlorhydrat aus. Letzteres wird durch wiederholtes Lösen und erneutes Ausfällen, bis die Mutterlauge mit Dichromatlg. nicht mehr reagiert, gereinigt. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_4 \cdot HCl$, bildet kleine, kupferfarbene Krystalle, das Pt-Salz, $(C_{18}H_{18}N_4HCl)_2PtCl_4$, ein rötliches Krystallpulver. Die wss. Lsg. des Farbstoffes ist fuchsinrot und wird auf Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 violett; die alkoh. Lsg. ist stark dichroitisch. Das Aposafrafin läßt sich diazotieren und mit Naphtholsulfosäuren kuppeln.

Die B. des Aposafrafinis u. des CARO'schen Indulins (*Phenylanilinoaposafranins*) vollzieht sich in folgendem Sinne:



Bei der Darst. der Homologen ersetzt man das W. durch A. u. erhitzt 5 Stdn. unter Druck auf 130–140°. — *Homoaposafranin* (III.), aus Diazoaminobenzol und

o-Toluidinchlorhydrat, $C_{10}H_{15}N_3 \cdot HCl$, bronzefarbenes, mikrokristallinisches Pulver, ll. in W. mit violetter, in A. mit stark dichroitischer Farbe. $(C_{10}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$. — *Isohomoposafrafin* (IV.), aus p-Aminoazobenzol u. o-Toluidinchlorhydrat; gleicht in seinen Eigenschaften der vorhergehenden Verb. — *Toluaposafrasin* (V.), aus



o-Toluidinchlorhydrat u. p-Aminoazotoluol, $C_{11}H_{19}N_3 \cdot HCl$, rötlichbraunes, in W. ll. Pulver. $(C_{11}H_{19}N_3HCl)_2PtCl_4$. — Alle diese Aposafrafinen färben Seide und gezeigte Baumwolle in rötlichen Tönen, die einen um so stärkeren Stich ins Violette zeigen, je höher das Mol.-Gew. ist. Im übrigen sind diese Farbstoffe ohne technisches Interesse. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 468—74. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Über Spinnenseide*. Der Vf. untersuchte den ursprünglichen Faden einer *Seide* (soie d'araignée de Madagascar) von einer großen *Spinne* „*Nephila madagascariensis*“, die in den Wäldern von Madagaskar auf den Bäumen, besonders in der Nähe der Städte lebt. Die Seide ist der gewöhnlichen Seide sehr ähnlich, von gelber, in Orange hinüberspielender Farbe, hygroskopisch u. unterscheidet sich von der gewöhnlichen Seide hauptsächlich durch den Mangel an wasserlöslichen Bestandteilen (Seidenleim) u. den Gehalt an Glutaminsäure. 100 Tle. trockene Spinnenseide gaben bei der Hydrolyse mit Säuren 35,13 Tle. Glykokoll, 23,4 Tle. d-Alanin, 1,76 Tle. l-Leucin, 3,68 Tle. Prolin, 8,2 Tle. l-Tyrosin, 6,1 Tle. d-Glutaminsäure, 5,24 Tle. Diaminosäuren (als Arginin willkürlich berechnet), 1,16 Tle. Ammoniak, 0,66 Tle. Fettsäuren, ferner beim Glühen 0,59 Tle. Asche. Der orangegelbe Farbstoff wird durch Alkalien viel intensiver, verschwindet aber bei der Wirkung von Säuren, ohne zerstört zu werden, verhält sich also wie ein Indicator der Alkalimetrie. Die Spinnenseide löst sich wie Seidenfibroin in starker HCl und gibt beim Füllen mit Alkohol ein Prod. von ähnlichen Eigenschaften wie das Sericoin (*Spinnensericoin*). — Die große chemische Ähnlichkeit der Sekrete von Organen, die morphologisch so verschieden sind wie die Drüsen der Seidenraupe und die Spinnwarzen, ist biologisch beachtenswert. — In gewöhnlicher roher *Seide* fand Vf. neuerdings eine kleine Menge *Asparaginsäure*, von welcher aber noch zu entscheiden bleibt, ob sie vom Seidenfibroin oder vom Seidenleim herrührt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 440—50. [16/5*].) BLOCH.

Physiologische Chemie.

A. Mouneyrat, *Eisen im pflanzlichen und tierischen Gewebe*. Unter Benutzung der von ihm ausgearbeiteten Methode zum Nachweis und zur Best. des Fe (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1049. 1572; C. 1906. II. 72. 558) hat Vf. eine große Anzahl lebender Gewebe auf ihren Fe-Gehalt untersucht. Gefunden wurden pro 100 g Trockensubstanz in weißem Brot: 1,4—1,7, in Schwarzbrot: 2,3—2,5, in sauren Äpfeln: 2,4, in süßen Äpfeln: 1,7, in Birnen: 2,2, in Kuhmilch: 2,3, in Ziegenmilch: 2,5, in Johannisbeeren: 3,6, in Reis: 4,5, in Gerste: 4,7, in schwarzen Trauben: 5,8, in Kartoffeln: 6,2, in Erbsen: 6,8, in weißen Bohnen: 8,5, in Karotten: 8,9, in Linsen: 9,3, in Spargeln: 20,5, in Eigelb: 18,30, in grünem Kohl: 24—37, in grünen Cichorien: 20—25, in Spinat: 35—45, in weißem Seesalz: 1—20, in schwarzem Seesalz: 25—100 mg Fe. Außerdem wurde die Ggw. von Fe nachgewiesen im Eiweiß,

in der Eihaut, in reinem Casein, im Serumglobulin u. -albumin, im Fibrin, in den weißen Blutkörperchen und in der Lymphe. Das Fe scheint ein konstituierender Bestandteil einer jeden lebenden Zelle zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1067—68. [13/5*.] DÜSTERBEHN.

J. Schindelmeiser, *Die Früchte von Cornus mas*. In der in Rußland vielfach als Konserve konsumierten roten Steinfrucht konnte Vf. Invertzucker, Rohrzucker und Glyoxalsäure nachweisen. (Apoth.-Ztg. 22. 482. Dorpat.) LÖB.

Gabriel Bertrand und L. Rivkind, *Über die Verteilung des Vicianins und seiner Diastase in den Körnern der Leguminosen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 497—501. 5/5. — C. 1907. I. 356.) DÜSTERBEHN.

Eng. Charabot u. G. Laloue, *Aufeinanderfolgende Verteilung der Terpenverbindungen zwischen den verschiedenen Organen einer perennierenden Pflanze*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 483—92. 5/5. — C. 1906. II. 534; ROURE-BERTRAND FILS.) DÜSTERBEHN.

A. Lohmann, *Über die Verteilung des blutdruckherabsetzenden Cholins in der Nebenniere*. Das Adrenalin wird ausschließlich von der Marksubstanz der Nebennieren, das Cholin nur von deren Rinde geliefert. Zu diesem Nachweis wurden 286 Nebennieren von der Rinde verarbeitet. Nach Entfernung des Fettes trennte Vf. Marksubstanz u. Rindensubstanz, indem er erstere mit einem scharfen Löffel entfernte. Beide Substanzen wurden zerhackt, mit Essigsäure angesäuert und mehrmals mit h. W. extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingeengt und zur Reinigung mit Tannin, Baryt und Bleioxyd behandelt und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wurde zers., mit Silbernitrat bei salpetersaurer Rk. ausgefällt und dann durch Zugabe von Baryt weiter gefällt. Das Filtrat der letzten Fällung wurde nochmals mit Phosphorwolframsäure gefällt. Diese Fällung war nur bei der Rindensubstanz bedeutend. Der Nd. wurde mit Baryt zerlegt und das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure zum Sirup eingeengt. Den Sirup extrahierte der Vf. mehrfach mit sd. absol. A. und fällte das eingeengte alkoh. Extrakt mit alkohol. Platinchloridslg. Die in A. unl. Platinate wurden durch Schwefelwasserstoff in die Chloride übergeführt und dann durch wss. Goldchloridslg. die Aurate dargestellt. Das aus der Rindenportion erhaltene Aurat zeigte die Eigenschaften des Cholinaurats. Auch die Markportion erhielt Cholin allein viel weniger als der Rindenanteil. Es ist hierbei auch zu bedenken, daß die Trennung der Marksubstanz von der Rindensubstanz keine ganz quantitative war, so daß wohl das in der Markportion gefundene Cholin als aus der Rindensubstanz entstanden zu betrachten sein dürfte. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 139—41. 1/6. Marburg. Physiol. Institut.) ABDERHALDEN.

A. Magnan, *Eigenschaften der Pigmente der Batrachier*. Aus der Haut der Batrachier läßt sich eine Reihe von Pigmenten extrahieren, ein grünes, in verd. A., verd. Pottasche- u. Sodalösung l., ein gelbes swl. in verd. A. und W., sl. in absol. A., Ä., verd. Pottasche und Sodalösung, ein braungelbes, nur in Eg. l., ein rotes nur in Ammoniak l. und schließlich ein schwarzes in allen Solvenzien unl. Die Pigmente stehen in Beziehungen zueinander, indem unter dem Einfluß der SS. u. Basen, von Oxydations- und Reduktionsmitteln die Farben der verschiedenen Pigmente bezw. ihrer Lösungen ineinander übergehen. Licht wirkt meistens entfärbend. Unter andern wurde das grüne Pigment der Wasserkröte u. das braune des braunen Grasfrosches untersucht. Das schwarze Pigment enthält C, H, N, O, Schwefel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1130—32. [21/5*.] LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Ide, *Über Wildiers Bios. Neue Kritiken und neue Versuche.* Vf. bespricht Verss. von DEVLOO, die er veranlaßt hatte u. welche es als ziemlich gewiß erscheinen lassen, daß „Bios“ eine N-haltige Substanz ist, die von lecithinartigen Fetten herkommt. Cholin und seine Prodd. (wie Mono-, Di- u. Trimethylamin, Glykolamin, Neurin, Glykol, Glykokoll) helfen den Hefezellen als „Bios“ nicht mehr, als Glycerin, Glycerophosphate, A., Fettsäuren und Seifen. Sämtliche Alkaloide sind inaktiv, obwohl Opium und Belladonnaextrakt reichlich Bios enthalten. Vf. hat mit Hefen verschiedener Herkunft Verss. angestellt, die ihn zum Schlusse führen, daß es unmöglich ist, auf biosarmen, fast bioslosen Nährböden durch wöchentliche u. monatliche Kultur die Zellcharaktere so zu ändern, daß die Hefe ohne Bios rascher wuchs und gor. Eine Anpassung oder Angewöhnung bei Biosmangel war nicht zu beobachten. Die Verss. über Isolierung des *Biosins* werden fortgesetzt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 193—99. 21/3. Löwen [Belgien].) PROSK.

R. Reisch, *Zur Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung.* II. Mitteilung. In Ergänzung der von W. SEIFERT u. Vf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 12. 514; C. 1904. II. 1330) ausgeführten Unterss. über die Entstehung des Glycerins bei der alkoh. Gärung werden hier Verss. beschrieben, die sich auf das Abspielen dieses Prozesses in der Praxis der Weinbereitung beziehen. Aus dem erhaltenen Glycerinalkoholverhältnis bei gärenden Mosten ergibt sich, daß das in Relation zur B. von A. gebrachte Wachstum des Glycerins zunächst eine Steigerung erfährt, sich aber bald nach einem, bei ca. 2 Vol.-% A. erreichten Höhepunkt verringert. Ein Zusammenhang zwischen der Glycerin- u. Alkoholproduktion ist nicht herzustellen; das Glycerin ist also nicht als ein direktes Gärungsprod., sondern als ein Stoffwechselprod. der Hefe aufzufassen. Die Glycerinbildung findet vornehmlich in den ersten Stadien der Gärung statt, ist zur Zeit der intensivsten Gärung am größten und fällt gegen Schluß der Gärung rasch ab. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 396—98. 14/5. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefe-reinzucht-Lab. K. K. höh. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) PROSKAUER.

E. Manoilow, *Über die Wirkung der Nickelsalze auf Mikroorganismen.* Die Verss. wurden mit Nickelchlorid u. dem HELDTschen Salz an Schimmelpilzen, Hefen u. Bakterien ausgeführt. Es sollte festgestellt werden, in welcher Zeit das Ni und seine Salze die Entw. und Wachstum der Mikroorganismen störend, hemmend oder eventuell befördernd beeinflussen oder vernichten. Es wurde ferner geprüft, welchen Einfluß diese Stoffe auf die verschiedenen Arten der Gärung und auf gewisse biochemische Vorgänge, wie B. von Farb-, Riech- u. Giftstoffen ausüben. Die Ni-Salze erwiesen sich als weniger giftig für die Mikroorganismen als Cu u. andere Metalle. Entwicklungshemmend wirken Nickelsalze (als NiO berechnet) auf pathogene Keime in Konzentrationen von 0,003—0,0095 g im ccm, desinfizierend zwischen 0,1—0,043 g (NiO) im ccm. Bei Schimmelpilzen zeigte sich die hemmende Wrkg. zwischen 0,0046, 0,0095 u. 0,01 g, die abtötende zwischen 0,016—0,019 g im ccm, bei Sproßpilzen die hemmende Wrkg. zwischen 0,008—0,0995 und die desinfizierende Wrkg. zwischen 0,017—0,71 g (NiO) im ccm. Beide Wrkgg. lagen für saprophytische Bakterien innerhalb weiter Grenzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 199—211. 21/3. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. exper. Med.) PROSK.

C. Wehmer, *Zur Kenntnis einiger Aspergillusarten.* Beschrieben wird das Verhalten des *Aspergillus giganteus* m. gegen Licht, Wärme, die Keimfähigkeitsdauer,

ferner der *Aspergillus Penicillopsis* (Henngs.) Racib., der *Aspergillus Fischeri* nov. spec., der *Asperg. auricomus* Gueg. u. *ochraceus*, *Glaucusformen*, eine sporenlöse Form des *Asperg. fumigatus* u. *pulverulenta* (Mc. Alp.) Nach neueren Messungen, die Vf. durch RINNE ausführen ließ, gehören die *Oxalatkristalle aus Asperg. niger-Kulturen* dem monoklinen System an. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 385—95. 14/5.) PROSKAUER.

Ernest Rouge, *Lactarius sanguifluus* Fr. u. die Lipase. *Lact. sanguifluus* Fr. ist gegen Hitze sehr empfindlich; das Temperaturoptimum für ihn liegt bei 25°, Temperaturen von 35—37° wirken tödend. Als N-Quellen können ihm Nitrate, Acetamid, Asparagin u. Pepton dienen; ebenso sind Kohlehydrate u. Öle für ihn Nährstoffe. Die von CHODAT und CHUIT in *Lactarius*arten gefundene Lactarsäure (C₁₂H₃₀O₂) u. Wachsarten werden von ihm nicht assimiliert. Die Lactarsäure scheint ein Ausscheidungsprod. zu sein. — Die Ggw. von geringen Mengen (2 Tropfen auf 5 ccm) einer alkoh. Phenolphthaleinlg. schädigt nicht die im *Lactarius* anwesende Lipase. Ihre Wrkg. wird auch nicht durch wiederholte Filtration ihrer Lsgg. durch Papier vermindert. Am wirksamsten ist das Ferment aus 4 Monate alten Kulturen; dasselbe hat keine reversible Kraft. Die Wrkg. wächst proportional der Temperatur (Optimum bei 45°), von da an nimmt sie schnell ab. Die Vernichtung tritt bei 68° ein. Alkalien schwächen in sehr geringen Dosen die Lipasewrkg.; SS. verlangsamten die Wrkg. erst, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Die *Lactarius*-lipase ist für Glyceride spezifisch; sie hydrolysiert andere Äther der Fett- u. aromatischen Reihe nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 403—17. 14/5. 587—607. 31/8. Genf. Botan. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Rullmann, *Über Säurebildung durch Oidium lactis*. Vf. zeigt, daß die verschiedenen Temperaturen immer in ganz verschiedener Weise Entw. und Einw. von *Oidium lactis* auf sterile Milch unterstützen, u. daß die kräftigste Entw. bei den bei 15 u. 22° gehaltenen Kulturen stattfand. Dann war bei den beiden Versuchsreihen eine Verschiedenheit in der Acidität zu bemerken, die wohl auf die Verschiedenartigkeit der benutzten Milcharten zurückzuführen ist. Auch die Temperatur war von Einfluß auf die Säurebildung. Der *Arthrocooccus* seu *Oidium lactis* besitzt eine mannigfaltige Fähigkeit, er bringt in Milch eine fadenziehende Beschaffenheit hervor, wirkt auf das Aroma u. dgl. m. Die während der Beobachtungszeit angewendeten Temperaturen, sowie die Art der Milch oder deren durch Erhitzung beeinflussten wesentlichen Bestandteile spielen bei den durch *Oidium* hervorgebrachten Prozessen eine wichtige Rolle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 743—48. 22/6. [18/3.] München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anton Burr, *Die Ziegenmilch, ihre Eigenschaften und Verwertung*. Die Zus. der Kolostralmilch scheint nach den hierüber vorliegenden Angaben bald in diejenige normaler Milch überzugehen. Der Gehalt der Ziegenmilch an Eiweißstoffen und Fett scheint etwas höher, an Milchzucker und Asche aber etwas niedriger zu sein als der Gehalt der Kuhmilch daran, und es wird die Zus. der Ziegenmilch im allgemeinen durch die gleichen Ursachen beeinflusst wie die der Kuhmilch. Für den *Nachweis der Ziegenmilch in Kuhmilch* sind verschiedene Verff. angegeben, von denen das von STEINEGGER (Molkereizeitung Berlin 1903. Nr. 34 und 35 und 1904. Nr. 24) ausgearbeitete auf dem verschiedenen Verh. konz. NH₃ zu dem Casein der Kuh- und der Ziegenmilch bei 50° beruht; während ersteres

hierdurch völlig gelöst wird, bildet letzteres hiermit eine gequollene unl. M. Je nach der Menge des nach dem Behandeln der zu prüfenden Milch mit NH_3 verbleibenden Gerinnsels kann man durch Vergleich mit Kontrollvers. mit bekannten Gemischen beider Milcharten auf die Höhe des Zusatzes von Ziegenmilch zu Kuhmilch schließen. Die Verwertung der Ziegenmilch beschränkt sich hauptsächlich auf den unmittelbaren Genuß; die Herst. von Ziegenbutter und Ziegenkäse tritt demgegenüber sehr zurück. Ziegenbutterfett ist weiß; seine chemische und physikalische Beschaffenheit weicht nicht sehr von der des Kubbutterfettes ab und wird nach A. MORGEN und seinen Mitarbeitern (Landw. Vers.-Stat. 61. 1 und 62. 251; C. 1904. II. 1159 und 1905. II. 639) wie dieses durch die Fütterung, insbesondere die Art des Futterfettes beeinflusst. Die nach der Herst. des Käses verbleibende Ziegenmolke wird in verschiedenen Gegenden (Alpen, Norwegen) weiter auf Molkenkäse (Ziger) verarbeitet, gelegentlich dient sie auch als solche zu Kurzwecken. (Milch-Ztg. 36. 219—20. 11/5. 229—30. 18/5. 241—42. 25/5.) RÜHLE.

Enrique Fynn, *Beitrag zur Kenntnis der Milch*. An der sterilisierten Milch läßt sich bei längerer Aufbewahrung eine Peptonisierung des Caseins wahrnehmen. Diese Erscheinung kann weder durch proteolytisch wirkende Bakterien, noch durch die Ggw. eines proteolytischen Enzyms hervorgebracht sein. Vf. vermutete in der Milch, welche Peptonisierung des Caseins aufweist, Lebewesen, die bei der Sterilisierung, selbst bei hohen Temperaturen, der Vernichtung entgehen. Färbt man solche Milch im hängenden Tropfen mit Boraxmethylblau, so kann man eigenartige Gebilde beobachten, die eine bestimmte Entw. zeigen und mit den Fettkügelchen in engem Zusammenhange stehen sollen. Vf. will in gewissen Stadien Chromatin- u. Plasmasubst. verschieden gefärbt gesehen haben. Andere Beobachtungen sprechen auch für die Existenz eines in Umbildung begriffenen Plasmas im Innern der Fettkugeln. Die kernartigen Gebilde sollen baktericide Eigenschaften besitzen u. zu verschiedenen Lactationszeiten vorkommen. In Frauenmilch zeigten sie sich erst, wenn diese — 14 Tage nach der Geburt entnommen — sterilisiert und 28 Tage aufbewahrt war. Die kernartigen Gebilde wurden ferner im Colostrum von Frauen- und Kuhmilch, sowie im Blut angetroffen. Auf Bouillon übertragen, können sie ebenfalls eine gewisse Entw. durchmachen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 428—39. 19/5. Buenos-Ayres.) PROSKAUER.

Franco Samarani, *Die Wirkung der Milchfermente bei der Käsefabrikation*. Die Arbeit ist mehr molkereitechnischen Inhalts. Vf. zeigt, daß der Zusatz von Milchfermenten, wie verschiedene Bakteriologen es auch empfehlen, als ein gutes Mittel im Kampfe gegen die gaserzeugenden Keime gelten kann. Aber eine sichere Gewähr, daß kein Aufblähen der Käsemasse eintritt, ist in diesem Verf. durchaus nicht geboten. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1065—80. Lodi. Bakteriolog. Lab. d. Käseversuchsstat.) ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Versuche der Weinbereitung mit Schwefligsäureanhydrid*. Die mit SO_2 behandelten Moste (0,108 pro l) zeigten einen verhältnismäßig langsamen Gärungsverlauf. Eine Änderung in der Zus. des Weines war kaum zu beobachten, nur die Alkoholmenge war etwas höher. Zur Zeit des Abziehens der Moste konnten von den zugesetzten SO_2 -Mengen (0,108 pro l) nur etwa die Hälfte (0,045—0,05) noch nachgewiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1081—88. Asti. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Verhalten des Schwefligsäureanhydrids während des Weinbereitungsprozesses*. Vf. hat die Umwandlung von dem Moste zugesetztem SO_2 (0,108 g:

pro 1 in Form von *Kaliumbisulfit*) während des Weinbereitungsprozesses näher verfolgt. Die Unterss. ergaben, daß etwa die Hälfte des zugesetzten SO_2 oxydiert wird, daß etwa $\frac{4}{10}$ davon verloren gehen (durch Unlöslichwerden, Niederschlagen oder Verflüchtigung an der Luft während des Umgießens), und daß nur eine verhältnismäßig kleine Menge SO_2 im Weine zurückbleibt. Jedenfalls kann man nicht annehmen, daß eine irgendwie beträchtliche Steigerung der Sulfate im Wein durch Behandlung des Mostes mit Sulfiten stattfinden kann. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1089—92. Asti. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Carlo Mensio, *Wirkung von schwefliger Säure und von Schwefelsäure auf die Weinaschen und auf ihre Alkalinität*. Wie schon GRÜNHUT (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 6. 927; C. 1903. II. 1385) u. a. beobachtet haben, bewirkt die Anwendung von SO_2 eine kleine Erhöhung der Aschenmenge. Ihre Alkalinität ist etwas vermindert. Diese Abnahme ist etwa $\frac{1}{10}$ bezw. $\frac{1}{8}$ bei Zusatz von 10 bezw. 30 g Metadisulfit. Schwefelsäurezusatz vermindert die Alkalinität der Weinasche um $\frac{2}{8}$ bezw. $\frac{9}{10}$ bei Anwendung von 50 bezw. 100 g H_2SO_4 pro hl. SO_2 zers. in geringer Menge Kaliumbitartrat unter B. von freier Weinsäure, aber auch hier sind die Verhältnisse verschieden für SO_2 - und für SO_3 -Zusatz. Bemerkenswert ist bei Ggw. von H_2SO_4 die Differenz zwischen den Zahlen, die die Alkalinität der Asche und das Kaliumbitartrat anzeigen. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 1093 bis 1095. Asti. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

A. Quartaroli, *Über den Bindungszustand der Mineralsäuren und der organischen Säuren im Wein*. (Vergl. Staz. sperim. agrar. ital. 39. 251; C. 1906. II. 1281.) Vf. ist auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Die freien Mineralsäuren verbinden sich im Wein zu Salzen, ausgenommen den Fall, daß sie in sehr großen Mengen vorhanden sind. Daher kann man den Zusatz von Mineralsäuren zu Wein im allgemeinen auf die gewöhnliche Art und Weise nicht nachweisen, dagegen gelingt der Nachweis durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit. Sind im Wein weder Mineral-, noch freie organische SS. vorhanden, so tritt eine bemerkenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit durch KOH-Zusatz ein, ebenso bei Ggw. freier organischer SS. (natürlicher SS. oder dem Weine zugesetzter Wein- u. Citronensäure), allerdings nur in geringerem Grade. Werden durch Mineralsäurezusatz organische SS. in Freiheit gesetzt, so bewirkt ein KOH-Zusatz im allgemeinen eine Abnahme der Leitfähigkeit, die noch stärker in Erscheinung tritt bei Ggw. freier Mineralsäuren. Man bestimmt also die Art der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit auf Zusatz von KOH, und gleichzeitig ermittelt man die Anionen der hauptsächlich in Betracht kommenden Mineralsäuren (SO_4 , Cl etc.), da es unwahrscheinlich ist, daß gleichzeitig die 2 an sich schon seltenen Fälle eintreten, daß ein Wein viele freie organische SS. und eine große Menge neutrale Mineralsalze enthält. Der Zusatz von z. B. 1% H_2SO_4 pro l ist an der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Ggw. von wenig KOH erkennbar. Vf. weist noch darauf hin, daß die Best. der flüchtigen und nichtflüchtigen SS. im Wein auf falschen Voraussetzungen beruht, weil der Weinstein selbst energischere flüchtige SS. auszutreiben vermag, u. demnach ist durchaus nicht sicher, daß die SS., welche überdestillieren, im Wein salzartig gebunden sind. Ferner kann man annehmen, daß die Ggw. irgend eines neutralen Salzes von *Citronen-, Apfel-, Wein- oder Bernsteinsäure* die Anwesenheit einer dieser SS. im freien Zustande im Weine ausschließt. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 993—1017. [27/11. 1906.] Pisa. Agriculturnchem. Lab.) ROTH-Cöthen.

D. Ackermann und Fr. Kutscher, *Über Krabbenextrakt*. II. In Fortsetzung ihrer Arbeit über die Zus. des Krabbenextraktes (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Ge-

nußmittel 13. 180; C. 1907. I. 982) trennten Vff. den in W. l. Teil nach Abscheidung des *Tyrosins* durch Phosphorwolframsäure in einen basischen und einen durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teil. Die aus den Wolframaten in Freiheit gesetzten Basen werden in drei Fraktionen geteilt; in der ersten fanden Vff. mit Hilfe der Silberverb. noch *Hypoanthin*, welches sie durch das Pikrat identifizierten, die Unters. der zweiten Fraktion steht noch aus, die dritte Fraktion bestand fast ganz aus rechtsdrehendem *Arginin*. — In dem durch Silber nicht fällbaren Basen konnte durch Pikrinsäure das *Lysin* abgeschieden und im Filtrat davon *Betain* nachgewiesen werden, welches letzteres zur Identifizierung in das Goldchloriddoppelsalz übergeführt wurde; bemerkenswert ist, daß *Betain* bisher in tierischen Extrakten nur einmal, von BRIEGER im wss. Auszug der Miesmuschel, nachgewiesen wurde. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 610—13. 15/5. [7/3.] Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) DITTRICH.

D. Ackermann u. Fr. Kutscher, *Über Krabbenextrakt. III.* In dem durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Rest (s. vorst. Ref.) wurde *Milchsäure* aufgefunden, welche als Lactat identifiziert wurde; *Bernsteinsäure* fehlte vollkommen, ein Zeichen für die Güte des Extraktes, da nur frisches Fleisch frei von Bernsteinsäure ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 613—14. 15/5. [3/4.] Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Krusch, *Die Einteilung der Erze mit besonderer Berücksichtigung der Leit-erze sekundärer und primärer Teufen.* Bei den Erzen ist nicht nur die Menge, sondern auch das Gebundensein an bestimmte Zonen bedeutungsvoll. Für die Abgrenzung der letzteren ist der Grundwasserspiegel häufig maßgebend, insofern über demselben die sekundär veränderten, unter ihm die primären Erze lagern. Jede den Tagewassern ausgesetzte Lagerstätte wird umgewandelt, und zwar gleiche Erze unter gleichen Bedingungen zu gleichen Zersetzungsprod., auch wenn die Genesis verschieden ist. Von oben herein gelangt man in die Oxydationszone (B. von Oxyden, Carbonaten, Sulfaten, Chloriden, Bromiden, Jodiden), in derselben scheidet sich bereits das schwer transportierbare Fe ab (eiserner Hut), während die meisten Metalle in die Tiefe wandern und durch Reduktionsvorgänge in der Zementations- oder Konzentrationszone unmittelbar über dem Grundwasserspiegel ausgefällt werden. Diese Zone charakterisiert sich durch das Auftreten größerer Mengen von gediegenen Metallen und metallreichen Sulfiden, sowie Arseniden und kann in geringer Ganghöhe den Metallgehalt von Hunderten von Metern abradierter Gangmassen enthalten. Auf der Unterscheidung der Erze in oxydische, Zementations- und primäre Erze beruht in erster Linie die Erforschung einer Lagerstätte und die Beurteilung ihres Metallgehaltes. Da nicht bei allen Erzen eine Verschiebung des ursprünglichen Metallgehaltes stattfindet, sind solche mit ausgeprägten Oxydations- und Zementationszonen und solche ohne Verschiebung des primären Gehaltes zu unterscheiden. Für das Vorhandensein der einzelnen Zonen ist das Zeitverhältnis der Abrasion zum Ablauf der chemisch-geologischen Prozesse maßgebend. Als Metalle, deren Erze Oxydations- und Zementationszonen bilden können, werden aufgeführt: Gold, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Silber, Blei, Zink, Quecksilber, Zinn, Wismut, Antimon, Arsen und Uran. Zu den Metallen, bei denen keine Oxydations- u. Zementationszonen bekannt sind, gehören: Eisen als Rot- u. Brauneisen, Mangan in oxydischem oder hydratischem Eisen, Zinn als Zinnstein, Wolfram, Molybdän, Chrom, Platin, Thorium, Cerium, Aluminium. Was den Schwefel anlangt,

so sind von Erzen mit mehr oder minder reichen Imprägnationen an gediegenem Schwefel sekundäre Teufen nicht bekannt, dagegen sind die Kiese meist primäre Erze und können scharf ausgeprägte Oxydationszonen aufweisen, die immer durch Wegführung des S u. Anreicherung von Fe charakterisiert sind. Bezüglich der Einzelheiten u. der Ausnahmen, resp. nicht hinreichend aufgeklärten Lagerstätten muß auf das Original verwiesen werden. — Als *Diasporit* wird nach BEYSCHLAGS Vorschlag das fast nur aus Diaspor bestehende kontaktmetamorphe Umwandlungsprod. aus Kalk aufgeführt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 129–39. 14/5. Charlottenburg.) ETZOLD.

M. v. Pálfy, *Das Goldvorkommen im Siebenbürgischen Erzgebirge und sein Verhältnis zum Nebengestein der Gänge*. Bei der Kartierung gelang es, die Eruptionsschlote der jungvulkanischen Gesteine festzustellen, und weiter ergab sich, daß die golführenden Gänge tektonische Spalten darstellen, welche vom Nebengestein her nichts erhalten haben, sondern in bezug auf die Edelmetallführung lediglich von dem Kontakt oder wenigstens der Kontaktnähe mit jenen Eruptionsschloten abhängig sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 144–48. 14/5. Budapest.) ETZOLD.

C. Neuberg, *Die Entstehung des Erdöls. (Künstliche Darstellung von optisch-aktiven Petroleum.)* Der Vf. hat auf der Naturforscherversammlung zu Meran 1905 zuerst die Hypothese entwickelt, daß die *Eiweißkörper* ehemaliger tierischer oder pflanzlicher Lebewesen die *Quelle der optischen Aktivität der Naphtha* darstellen; es wurde auf Grund von Beobachtungen an Leichenwachs ausgeführt, daß Aminosäuren durch Desamidierung optisch-aktive Umwandlungsprod. liefern können, die sehr wohl zur Entstehung optisch-aktiven Erdöls beitragen könnten. Diese Anschauung konnte der Vf. (Biochem. Ztschr. 1. 368; C. 1906. II. 1132) durch die Entdeckung stützen, daß bei der *Verwesung von Proteinstoffen* (Fäulnis) erhebliche Mengen stark optisch aktiver Fettsäuren entstehen. Vf. konnte mit E. ROSENBERG die rechtsdrehende Form der Valeriansäure und der Capronsäure isolieren. Neuerdings gelang es dem Vf., aus den optisch-aktiven Säuren der Eiweißfäulnis ein mit Drehungsvermögen ausgestattetes Erdöl künstlich unter in der Natur obwaltenden Bedingungen darzustellen. Er erhitzte Gemische von reinster Ölsäure und etwas d-Valeriansäure (Gemisch von Isopropyllessigsäure u. d-Methyläthyllessigsäure) unter Druck oder unterwarf das Gemisch der gemeinsamen trockenen Dest. u. erhielt ein Prod., das nach entsprechender Reinigung alle Eigenschaften, auch Drehungsvermögen und -richtung, der natürlichen Naphtha, sowie die Zunahme des Drehungsvermögens mit steigendem Siedepunkt der Petroleumfraktionen zeigt. Allem Anschein nach kondensieren sich die optisch-aktiven Radikale der d-Valeriansäure u. d-Capronsäuren mit Bruchstücken der Ölsäure (und ebenso anderer höherer Fettsäuren) besonders leicht zu hochmolekularen und hochsd. Kohlenwasserstoffen. Diese letzteren geben überraschenderweise *Farbenrkk. des Cholesterins* (Probe von SALKOWSKI, Rk. mit Methylfurfurol etc.). Die Farbenrkk. sind gar keine Proben auf Cholesterin im engeren Sinne, sondern auf hochmolekulare KW-stoffe. Durch diesen Befund verliert die Hypothese, die im Cholesterin die Quelle für die mit der Dichte steigende optische Aktivität des Erdöls erblickt, viel an Bedeutung.

Die Menge von optisch aktiven Fettsäuren, die durch Fäulnis entstehen können, ist beträchtlich; aus manchen Proteinen können allein bis 20% d-Capronsäure (aus Isoleucin) sich bilden. Die Verss. über die gleichzeitige Umwandlung einer gewöhnlichen Fettsäure und einer drehenden Fäulnissäure führten zu einem Prod., das hinsichtlich der Zus., der Rkk. und der Verteilung der optischen Aktivität dem natürlichen Erdöl völlig gleicht.

Verss. über die Prodd. der *Eiweißfäulnis* ergaben folgendes: Die bei der Fäul-

nis (von Casein) auftretenden Säuren haben im Gegensatz zu den früheren Annahmen vielfach nicht normale Struktur, sondern verzweigte Kohlenstoffkette. Von Valerian- u. Capronsäuren sind neben den Säuren $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ u. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ auch die optisch-aktiven Isomeren $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zugegen. — Unter den Fettsäuren aus gefaultem Casein überwiegt die normale Buttersäure, die ungefähr $\frac{1}{3}$ der gesamten Säuren ausmacht. Die entsprechende Aminosäure, die n-Aminobuttersäure, kommt nicht unter den Spaltungsprodd. des Caseins vor; die Buttersäure entsteht durch Desamidierung u. CO_2 -Abspaltung aus der Glutaminsäure: $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Allem Anschein nach treten ferner kleine Mengen von optisch-aktiver Capronsäure, sowie von fettaromatischen Säuren auf. — Auch von den Säuren aus *gefaultem Leim* wurde das V. von optisch-aktiven Isomeren mit verzweigter Kohlenstoffkette festgestellt. — Die Entstehung der Buttersäure aus Glutaminsäure ist von großer Bedeutung für die B. von Aceton und β -Oxybuttersäure im Organismus. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 451—56. 30/5. [16/5.] Berlin.)

BLOCH.

Analytische Chemie.

W. Schloesser u. C. Grimm, *Über die Prüfung gasanalytischer Geräte*. Die Prüfung gasanalytischer Gefäße ist bisher erst wenig studiert worden. Als Fehlergrenze gilt der Raum, der einem Intervall von 1 mm Höhe des Rohres entspricht. Geräte, die mit benetzenden Fl. gefüllt werden, werden meist mit W. geeicht. Bei der Prüfung ist der Zustand der konstanten Benetzung abzuwarten. Bei der Eichung ist die Meniscuskorrektur wohl zu beachten; denn wenn man das Gefäß bei der Prüfung um 180° dreht, gegenüber der Lage bei der Benutzung (Füllung von oben, bzw. von unten), so ist bei der Füllung bis zur selben Marke die Differenz der doppelte Raum des Meniscus. Die Vf. bestimmen diese Korrektur für Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser und finden ähnliche Werte wie L. W. WINKLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 718; C. 1903. II. 601.) Die Korrektur ist eine komplizierte Funktion des Rohrdurchmessers.

Durchmesser mm	Quecksilber		Wasser		doppelte Korrektur des Quecksilbers mg
	ccm	mm	ccm	mm	
3	0,003	0,40	0,006	0,85	76
6	0,012	0,41	0,022	0,77	314
9	0,038	0,60	0,053	0,83	1038
12	0,066	0,59	0,102	0,90	1796
15	0,096	0,54	0,168	0,95	2596
18	0,127	0,50	0,249	0,98	3436
21	0,159	0,46	0,345	1,00	4314
24	0,193	0,43	0,441	0,97	5230
27	0,228	0,40	0,521	0,91	6185
30	0,265	0,37	0,590	0,83	7182

Die Vf. beschreiben genau ihr Verf. bei der Prüfung und vergleichen es mit den von BERTHELOT und OSTWALD-LUTHER vorgeschlagenen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 201—6. 15/4. 225—28. 1/5. Charlottenburg. Normaleichungskommission.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Osterried, *Neuer Maischapparat zur Ausführung von 20 Bestimmungen*. Der

von der Firma OTTO REINIG in München gebaute App. besteht aus einem System von 5 Apparaten zu je 4 Bechern, welche sich in einem rechteckigen Wasserbade befinden. Je 4 Becher stehen in einer besonderen Kammer und können für sich beschickt, geheizt, gerührt und entleert werden. Das Rührwerk wird durch einen Heißluftmotor mit $\frac{1}{16}$ Pferdekraft getrieben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 294 bis 296. 31/5. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

C. James, *Eine neue Methode zur Trennung der Yttererden*. Bei der Aufarbeitung von Gadolinit auf seltene Erden fand Vf., daß die Oxalate der Yttriumgruppe in Ammoniumcarbonat ll. sind und infolgedessen durch Ammoniumcarbonat getrennt werden können. Die Verss. wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Nach Entfernung der Erden, die unl. Natriumdoppelsulfate geben, wurden die Oxalate mit einer Ammoniumcarbonatlg. behandelt, die durch Sättigung von verd. NH_3 (1 : 4) mit festem Salz dargestellt worden war. Die M. wurde unter gutem Rühren auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine rötlichgelbe Fl. entstand. Das W. des Bades wurde dann zum Sieden erhitzt, worauf bald ein Nd. gebildet wurde (Fraktion I.). Dieser wurde abfiltriert, und das Filtrat von neuem in der gleichen Weise behandelt. Auf diese Weise wurden noch drei weitere Fraktionen erhalten, deren Fällung bei jeder weiteren Fraktion längere Zeit erforderte. Eine 5. Fraktion wurde durch Verdampfen zur Trockne und Veraschen des Rückstandes erhalten. Die Unters. der Fraktionen ergab, daß die Ausscheidung der Erden in der folgenden Reihenfolge stattfindet: Ceriumgruppe, Yttrium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium. Zur Abscheidung von Yttriumoxyd aus den ersten Fraktionen benutzte Vf. mit gutem Erfolge die von MUTHMANN und RÖLIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1719; C. 98. II. 408) angegebene Methode. Die von DENNIS und DALES (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 400; C. 1902. I. 1395) beobachteten Schwierigkeiten führt Vf. darauf zurück, daß an Stelle der von MUTHMANN u. RÖLIG empfohlenen Nitrate die Chloride verwendet worden waren. Das von der Hauptmenge des Yttriums befreite Material wurde wieder in die Oxalate übergeführt und von neuem mit Ammoniumcarbonat fraktioniert. Bei yttriumreichen Materialien empfiehlt es sich, die Hauptmenge des Yttriums zuerst nach der MUTHMANN-RÖLIGSchen Methode abzuschneiden. Die „Oxalocarbonatmethode“ gibt gute Resultate besonders bei der Trennung reinen Erbiums von Holmium, Dysprosium und Terbium. Die Fraktionierung von Holmium, Dysprosium und Terbium erfolgt viel langsamer als die von Erbium, Thulium und Ytterbium. Die beiden letzteren verbleiben in der am leichtesten l. Fraktion. Ein weiterer Vorteil der Methode liegt darin, daß die letzte Fraktion zur Trockne verdampft wird, so daß keine l. Elemente verloren gehen, was der Fall ist, wenn verd. Lsgg. angewendet werden. Bei der Prüfung der Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen ist es von Wichtigkeit, daß immer dieselbe S. als Lösungsmittel verwendet wird. Vf. weist schließlich darauf hin, daß das Verhalten des Erbiums bei Anwendung der angegebenen Methode auf Materialien verschiedener Herkunft auf dessen Komplexität schließen läßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 495—99. April. [10/1.] Durham. New Hampshire Coll.) ALEXANDER.

H. N. Stokes u. J. R. Cain, *Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens besonders in chemischen Reagensien*. Die von den Vffn. beschriebene Methode ist eine Modifikation der zuerst von TATLOCK (Journ. Chem. Soc. Ind. 6. 276. 352) angegebenen, von LUNGE u. v. KÉLER (Ztschr. f. angew. Ch. 1894. 670; 1896. 3; C. 95. I. 68; 96. I. 392) verbesserten Methode. Ferrisulfocyanat wird aus wss. Lsg. durch ein Gemisch aus Amylalkohol u. Ä. extrahiert. Für die Best. werden zwei Colorimeterrohre verwendet, von denen das eine das zu bestimmende Fe enthält.

Beide Rohre werden aus zwei Büretten mit eingestellter Fe-Lösung beschickt und aus der Differenz der Ablesungen die vorhandene Menge Fe ermittelt. Als Endresultat wird das Mittel einer Reihe von Ablesungen genommen. Ein den besonderen Anforderungen der Methode entsprechendes Colorimeter wird von den Vfn. beschrieben und ist im Original abgebildet. Für die Best. geringer Spuren Fe ist es notwendig, das Fe zu konzentrieren. Dies kann entweder durch Eindampfen geschehen oder durch Ausfällen als Hydroxyd oder Sulfid. Im letzteren Falle muß durch eine geeignete Substanz die geringe Menge des Fe-Nd. aufgenommen, bezw. beim Ausfällen mitgerissen werden. Der Nd. wird dann in einer wss., 7%ig. Lsg. freier Sulfoeyansäure (vergl. das Ref. S. 225) gelöst. Das Ausblässen der Färbung des Ferrisulfoeyanats wird durch Zusatz von etwas Persulfat u. die B. mißfarbiger amyalkoh. Lsgg. wird dadurch vermieden, daß die Sulfoeyansäurelsg. mit Mercurisulfoeyanat gesättigt wird. Bei einer großen Anzahl verschiedener Substanzen beschreiben Vff. eingehend die Art, wie besonders die Abscheidung von Spuren Fe zu geschehen hat. Analytische Daten werden angegeben für HCl, HNO₃, H₂SO₄, Essigsäure, NH₃, Alkalihydroxyde u. -carbonate, unl. Carbonate, Sulfide, Tartrate, Citrate und andere Fe(OH)₃ aufnehmende organ. Verb., Oxalsäure, NaCl, Orthophosphate, Pyrophosphate, Sulfoeyanate und für Salze von Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Cu, Pb, Cd, Bi, Hg, Al, Cr, As, Sb, Sn und Pt. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 409—43. April. Chem. Lab. of the Bur. of Standards and Committee on Purity of Reagents.)

ALEXANDER.

James H. Walton jr., *Die colorimetrische Bestimmung des Titans*. Es ist bekannt, daß aus einer alkal. Lsg., die überschüssiges H₂O₂ enthält, Titan nicht gefällt wird. Vf. fand, daß Titanoxyd beim Schmelzen mit Na₂O₂ (nicht beim Erhitzen mit Kaliumpersulfat oder mit Percarbonaten) in eine l. Verb. übergeht, und daß deshalb die Ggw. von Ti in Erzen, feuerfestem Ton etc. auf folgende Weise nachgewiesen werden kann. Einige dg der Substanz erhitzt man in einem Eisentiegel mit 4—5 g Na₂O₂. Wenn das Gemisch vollständig geschmolzen ist, läßt man abkühlen, bringt den Tiegel in ein 300 ccm kalten W. enthaltendes Becherglas, filtriert und säuert das Filtrat mit H₂SO₄ an. Bei Ggw. von Ti tritt Rotfärbung ein. Beim Auflösen der Schmelze darf die Lsg. nicht zu h. werden, weil die Ti-Verb. sonst zerlegt und Ti mit dem Fe ausgefällt wird. Die Methode läßt sich auch für die *quantitative Best. kleiner Mengen Titan* verwerten, die in der folgenden Weise ausgeführt wird. Ca. 1 g der Substanz wird in einem Silbertiegel mit 8 g Na₂O₂ vollkommen geschmolzen, wozu meist weniger als 10 Minuten erforderlich sind. Die erkaltete Schmelze wird in 200 ccm W. gelöst und ohne Filtration 15 ccm H₂SO₄ (D. 1,4) u. 6 ccm 50%ig. Phosphorsäure zugesetzt. Dann wird auf 250 ccm aufgefüllt und die Färbung der Fl. mit einer eingestellten, mit der äquivalenten Menge Phosphorsäure versetzten Titanlsg. (siehe LORD „Notes on Metallurgical Analysis“ S. 141) verglichen. Die Anwesenheit von Na₂O₂ macht den Zusatz von H₂O₂ unnötig. Bei Ggw. von Ferrisalzen verblaßt die gelbe Färbung, u. zwar umso schneller, je mehr Fe zugegen ist. Wenn viel Fe vorhanden ist, muß deshalb eine größere Menge Phosphorsäure zugesetzt werden. Eine n. Titanlsg. wird leicht dargestellt durch Schmelzen von reinem TiO₂ mit Na₂O₂, Auflösen der Schmelze im W. und Zusatz von so viel H₂SO₄, daß die Lsg. 5% S. enthält.

Die Ggw. von HF und von Phosphorsäure verringert die Färbung der Titanlsg. Probe und Vergleichslsg. müssen deshalb genau die gleiche Menge Phosphorsäure enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 481—85. April. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Henryk Wdowiszewski, *Einfache Methode der Titanbestimmung in Ferrotitan*.

0,25 bis 0,5 g gepulvertes Ferrotitan wird in 50 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 4) gelöst, mit 15 ccm HCl (D. 1,1) und darauf mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) versetzt und dann bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen abgedampft. Die abgekühlte Lsg. wird mit 100 ccm k. W. übergossen und nach dem Lösen der Salze filtriert. Die auf dem Filter verbleibende SiO_2 wird wie üblich ausgewaschen, gegläht und gewogen; sie ist völlig frei von Ti. Zum klaren Filtrate wird nun 0,5 bis 0,75 g reine Weinsäure gegeben, mit NH_3 neutralisiert und noch 2 bis 3 ccm davon zugesetzt. Die rotbraune, klare Lsg. wird mit H_2S im Überschusse gefällt, der Eisennnd. schnell abfiltriert und mit einer Waschl. gewaschen, die aus 500 ccm W. + 15 ccm NH_3 (D. 0,9) + H_2S im Überschusse besteht. Die Best. der Menge des Fe ist weiterhin die übliche. Das etwa 600 bis 750 ccm betragende Filtrat wird in einem bedeckten Becherglase mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,4) u. 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,65) versetzt und auf dem Sandbade abgedampft, bis etwa 30 ccm einer schwarzen dicken Fl. verbleiben, die, heiß mit 20 ccm HNO_3 versetzt, fast augenblicklich farblos wird. Nach dem Abdampfen der überschüssigen HNO_3 , wird die abgekühlte Lsg. mit W. stark verdünnt u. die TiO_2 mit einem geringen Überschusse von NH_3 gefällt; nach dem Verjagen desselben durch Kochen wird filtriert und mit h. W. gewaschen. Die so erhaltene TiO_2 , die nach dem Trocknen und Glühen reinen rötlichgelben Rutil (D. 4,2 bis 4,3; Härte 6 bis 6,5) gibt, ist frei von Fe. (Stahl u. Eisen 27. 781—82. 29/5. Motowilicha. Gouv. Perm. Rußland. Permaer Kanonenfabrik.) RÜHLE.

S. C. Lind u. B. C. Trueblood, *Alkalimetrische Methode zur Bestimmung von Wolfram im Stahl*. 2—10 g Stahlspäne löst man in ca. 30 ccm HNO_3 (D. 1,20) unter Zusatz von 1—2 g $KClO_3$, verdampft gerade zur Trockne und wiederholt die Operation, wenn die Zers. der Probe nicht vollständig erscheint. Den Rückstand nimmt man in 15—20 ccm konz. HCl auf, verdampft wieder nahezu zur Trockne, nimmt von neuem in etwas konz. HCl auf, verd. auf 150—200 ccm, erhitzt einige Minuten lang zu lebhaftem Kochen und läßt den aus SiO_2 u. WO_3 bestehenden Rückstand sich absetzen. Die überstehende Fl. dekantiert man durch ein Filter und wäscht den Rückstand mit h. 5—10%iger HCl, bis im Waschwasser durch KCNS kein Fe mehr nachweisbar ist. Den Nd. läßt man jedesmal sich absetzen, damit so wenig als möglich auf das Filter kommt. Ist alles Fe entfernt, so wäscht man die S. mit 3—5%ig. Natriumnitratlsg. (damit WO_3 nicht in kolloidaler Form durchs Filter geht) aus, überträgt Rückstand und Filter in einen kleinen Erlenmeyerkolben, verteilt das Filter mit Hilfe eines Glasstabes in kleine Stücke und setzt $\frac{1}{5}$ -n. KOH im Überschuß zu. Geht WO_3 nicht sofort vollkommen in Lsg., so verschließt man die Flasche lose mit einem Stopfen u. erwärmt einige Minuten lang auf dem Wasserbade. (Dabei ist durch Wahl geeigneter Gläser darauf zu achten, daß kein freies Alkali aus dem Glase aufgenommen wird.) Nach dem Abkühlen setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit $\frac{1}{5}$ -n. HCl zurück. Die Umsetzung entspricht genau der Gleichung: $WO_3 + 2KOH = K_2WO_4 + H_2O$. Wird das Atomgewicht des Wolframs als 184 angenommen, so entspricht 1 ccm $\frac{1}{5}$ -n. KOH 0,0184 g W.

Die Methode wurde an Proben eines 24% W. u. 4% Cr enthaltenden Chrom-Wolframstahls, an einem Gemisch der aus derselben Stahlorte erhaltenen Carbide und an einer Probe unreiner Wolframsäure mit der von BLAIR („Analysis of Iron and Steel“, 2. Aufl. S. 192) angegebenen gravimetrischen Methode verglichen. Die Resultate zeigen in allen drei Fällen gute Übereinstimmung. Das Auflösen des Chrom-Wolframstahls in HNO_3 + $KClO_3$ bereitet nach den Erfahrungen der Vff. keine Schwierigkeiten, so daß das von HERTING (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 165; C. 1901. I. 645) als notwendig erachtete Schmelzen nicht erforderlich ist. Die Ggw. von SiO_2 beeinträchtigt die Titration nicht. Vff. halten die angegebene Methode

besonders dann für angebracht, wenn W-Bestst. fortgesetzt in größerer Anzahl ausgeführt werden müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 477—81. April. [12/1.] Ann Arbor. Mich.)

ALEXANDER.

Philip Schidrowitz, *Die Bestimmung der höheren Alkohole (des „Fuselöles“ in destillierten Flüssigkeiten.* Gegenüber Ausführungen von LASCHE in „LASCHES Magazine“ (Sept. 1906) über die Methoden zur Best. von Fuselöl in dest. Fl. von ROESE u. von ALLEN-MARQUARDT hält Vf. die schon früher (The Analyst **30**, 190; C. 1905. II. 276) von ihm vertretene Anschauung aufrecht, daß die ALLEN-MARQUARDTsche Methode allen anderen überlegen sei. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 561—66. April. London.)

ALEXANDER.

B. Heinze, *Einige weitere Mitteilungen über den Schwefelkohlenstoff und die CS₂-Behandlung des Bodens.* (Zugleich ein Beitrag zur Frage über die Wirkung desselben auf Boden, Organismen und Pflanzenwachstum.) Zur quantitativen Best. des CS₂ in der Bodenluft und im Ackerboden empfiehlt sich entweder die Rk. mit Triäthylphosphin oder die Überführung in xanthogensaures Cu. Für den quantitativen Nachweis eignet sich die Xanthogensäurerk. CS₂ ließ sich noch monatelang nach dem Einbringen im Boden nachweisen, und zwar hält er sich darin um so länger, je größer seine verwendete Menge war. — Vf. teilt analytische Daten über CS₂-behandelte Böden, sowie einige Vegetationsversuche mit. Der CS₂ kann die Nitrifikation (wenigstens längere Zeit hindurch) unterdrücken; die mit ihm behandelten Parzellen wiesen gegenüber den bearbeiteten und den Carbonsäureparzellen einen hohen Gehalt an Gesamt-N auf und lieferten den höchsten Ernteertrag (an Roggen).

Im weiteren Verlauf seiner Mitteilungen geht Vf. auf die Methoden der Keimzählung bei Bodenunterss. u. die Salpeterbildung ein und liefert am Schlusse eine Zusammenfassung der wichtigsten bisherigen Untersuchungsergebnisse über die Wrkg. der CS₂-Behandlung des Bodens und deren Bedeutung für die praktische Landwirtschaft. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18**, 56—74. 15/2. 246—64. 21/3. 462—70. 14/5. 624—34. 31/5. 790—98. 22/6. Halle.) PROSKAUER.

Percy H. Walker, *Die Vereinigung der Methoden zur Bestimmung der reduzierenden Zucker.* (Vgl. MUNSON u. WALKER, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 663; C. 1906. II. 560.) In der vorliegenden Abhandlung veröffentlicht Vf. eine Tabelle der Zuckerwerte für jedes Milligramm Cu₂O zwischen 10 und 490 mg für wasserfreie Lactose, kristallisierte Lactose von der Formel: C₁₂H₂₂O₁₁ · 1/2 H₂O u. C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O, wasserfreie Maltose u. kristallisierte Maltose. Die Tabelle stellt eine Ergänzung der MUNSON-WALKERSchen Tabelle (l. c.) dar. Beide Tabellen enthalten znsammen alle für die gewöhnlicheren reduzierenden Zucker notwendigen Daten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 541—54. April. Bureau of Chemistry, Contracts Lab.)

ALEXANDER.

C. B. Cochran, *Die Inversion von Rohrzucker durch saures Mercurinitrat.* Verss. des Vf. über die Anwendbarkeit von WILEYS Mercurinitratlsg. als invertierendes Agens bei der Analyse von gesüßter kondensierter Milch führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Je 100 ccm der zu invertierenden Lsg. sollen 3 ccm der sauren Mercurinitratlsg. enthalten. 2. Die Inversion wird am besten dadurch bewirkt, daß Flaschen mit 50 ccm der Lsg. 7 Min. lang in sd. W. gestellt werden. Die Erhitzungsdauer darf nicht mehr als 8 Min. betragen, da sonst merklich niedrigere Resultate erhalten werden. 3. Als Inversionszahl für eine normale Rohrzuckerlsg. bei 20° wird —32,88 angenommen. 4. Temperaturschwankungen üben denselben Einfluß auf Invertzuckerlsgg. aus, mag die Inversion durch saure Mercurinitratlsg.

oder durch HCl bewirkt worden sein. CLERGETS Formel ist deshalb folgendermaßen zu modifizieren: Rohrzucker = $\frac{100 D}{182,68 - t/2}$ (D = Differenz der Polarisation vor und nach der Inversion, t = Temperatur oberhalb 20°). 5. Saures Mercurinitrat übt bei gewöhnlicher Temperatur einen deutlichen invertierenden Einfluß auf Rohrzuckerlsgg. aus. Dieser invertierende Einfluß wird stark herabgesetzt, wenn die Temperatur der Lsg. auf oder unter 15° erhalten wird. Bei 24° wird das Drehungsvermögen von Rohrzuckerlsgg. durch die Einw. von saurem Mercurinitrat nicht merklich verändert, wenn die Polarisation innerhalb 5–6 Min. nach Zusatz des Reagens ausgeführt wird. 6. Die saure Mercurinitratlsg. hat keinen Einfluß auf die Polarisation der Lactose. Dieses Reagens kann deshalb mit Sicherheit für die Analyse gesüßter kondensierter Milch oder anderer Rohrzucker und Lactose enthaltender Lsgg. benutzt werden, wenn die Temperatur der Lsg. unter 15° erhalten und die Polarisation sobald als möglich nach Zusatz des Reagens ausgeführt wird. Die polarimetrische Methode liefert genaue Resultate u. ist den komplizierten u. zeitraubenden gravimetrischen Methoden vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 555–56. April.)

ALEXANDER.

W. L. Dubois, *Bestimmung von Lactose und Butterfett in Milchsokolade.* Um zu bestimmen, ob eine sogenannte Milchsokolade tatsächlich aus Milch hergestellt ist, muß der Gehalt an Lactose und Butterfett ermittelt werden. Die Best. der Lactose wird in der folgenden Weise ausgeführt: 13 g der Probe werden zweimal mit je 100 ccm Lg. geschüttelt und zentrifugiert. Dann werden 100 ccm W. zugesetzt und 10 Min. lang geschüttelt. Die Lsg. wird durch 5 ccm basischer Bleiacetatlsg. geklärt und das überschüssige Pb aus dem Filtrat durch Kaliumsulfat entfernt. 25 ccm des Filtrats werden zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf 50 ccm verdünnt und polarisiert. Andere 25 ccm des Filtrats werden dadurch invertiert, daß sie mit 2,5 ccm HCl über Nacht stehen gelassen werden. Die S. wird dann neutralisiert, die Lsg. auf 50 ccm verd. und polarisiert. Dann wird im Wasserbade in der Weise erhitzt, daß die Temperatur der Lsg. in 3 Minuten auf 86° steigt. Diese Temperatur wird 7 Minuten lang erhalten. Dann wird wieder polarisiert. Alle Ablesungen werden mit 4 multipliziert. Die Berechnung des Rohrzuckergehaltes geschieht nach der Formel: $\frac{(a - b) 1,05 x}{144 - t/2}$. x bedeutet das

Volumen der Lsg., das entsteht, wenn die vorhandene Zuckermenge in 100 ccm W. gelöst wird. Der Prozentgehalt an Lactose ist gleich $(4,662 c) x$. x hat denselben Wert wie bei der Berechnung des Rohrzuckergehaltes, und c ist Ablesung bei 86°. (Durch Erhitzen einer Lactoselsg. auf 86° wird die Polarimeterzahl um einen Betrag herabgesetzt, der durch Multiplikation mit 1,11 korrigiert werden muß.) Der Gehalt der Milchsokolade an Butterfett kann annähernd aus der REICHERT-MEISSLSchen Zahl des extrahierten Fettes berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 556–61. April. Bur. of Chem. U. S. Dep. of Agr.)

ALEXANDER.

Franz Schardinger, *Verhalten von Weizen- und Roggenmehl zu Methylenblau und zu Stärkekleister, nebst einem Anhang über die Bildung höherer Alkohole durch hitzebeständige Mikroorganismen aus Weizenmehl.* Die Verss. bezweckten, ähnlich wie bei Milch (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1114; C. 1903. I. 96) unter möglichst einfachen Verhältnissen ein bestimmtes Verhalten als Grundlage einer *Bewertung des Mehles* festzustellen, so daß aus Abweichungen Rückschlüsse auf abnorme Vorgänge im Getreide, bezw. dessen Mahlprodd. gezogen werden können. Die Grundproben sind I. Farbprobe. Durch diese soll das Verhalten des Mehles zu wss. Methylenblaulsg. dargetan werden, event. könnte hier eine Vergärung der

in der Probe vorhandenen vergärbaren Kohlehydrate angeschlossen werden. — II. Kleisterprobe: Verhalten des Mehles zu verkleisterter Kartoffelstärke bei bestimmter Temperatur. — III. Massenkultur hitzebeständiger Mikrobenarten im Mehle. Dadurch sollen solche Mikroben, die möglicherweise unerwünschte Nebenwrkkg. (Brotkrankheiten, abnorme Gärung) veranlassen könnten, entdeckt werden.

Zur Farbprobe verwendet man 1 cem gesättigter Methylenblaulsg. und 1 cem 40%ige Formalinlg. im l. W. 5 g Mehl werden mit 20—25 cem der Farblsg. verrieben; die Menge der Farblsg. wird im Gemisch nach und nach auf 50 cem vermehrt. Die Mischung wird in mit Glasstopfen verschlossenen Gefäßen 14 Stunden lang bei 37° aufbewahrt. Es zeigen sich dann Unterschiede je nach der Feinheit, dem Cellulose-, N-Gehalt, der Menge der Frucht- oder Samenhautbestandteile, oder man bemerkt Bräunung der oberen Schichten, z. B. bei Schwarzzroggen (Oxydasewrkg.); bei verdorbenen Mehlen beobachtet man mitunter gänzliche Entfärbung, bei verschimmeltem Weizen Grünfärbung. Das Filtrat des Mehles bietet oft bestimmte Erscheinungen dar, die für die Beschaffenheit des Mehles charakteristisch sind, das Gleiche gilt von der Vergärung des Filtrates bezgl. des Nachweises der Diastase.

Die Kleisterprobe gestattet, die spezifischen Unterschiede in der Wrkg. von Weizen- und Roggenmehl auf den Kleister zu demonstrieren. Die Veränderung in der Konsistenz des Kleisters ist enzymatischer Natur. Es tritt ein „gerinnendes“ u. ein „stärkelösendes“ Enzym in Wrkg. Der zeitliche Verlauf, sowie die Intensität sind je nach dem Feinheitsgrade, bezw. je nach dem Umstande, ob das Mehl gesund oder verdorben war, verschieden. Kranke Mehle beanspruchen einen kürzeren Zeitraum für die „Ausflockung“ des Kleisters, und hochgradig verdorbene („faule“) Mehle verflüssigen den Kleister sehr schnell.

Vf. beschreibt den Nachweis hitzebeständiger Mikroben im Mehle und isolierte zwei Bakterienarten, von denen die eine anaerobe in die Gattung *Saccharobutyricus mobilis non liquefaciens*, die aerobe Art zur Gruppe der Heukartoffelbazillen gehört. Die Mischkultur erzeugt in Kartoffelbrei starke Gärung unter *B. von n. Butylalkohol*, wahrscheinlich auch Propylalkohol, neben Buttersäure und Essigsäure. Milchsäure ließ sich nicht nachweisen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 748—67. 22/6. Wien. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) PROSKAUER.

Max Düggeli, *Die bakteriologische Charakterisierung der verschiedenen Typen der Milchgärprobe*. Die Gärprobe ist eine bakteriologische Untersuchungsmethode, welche auf dem Prinzip der Anreicherung gewisser Bakterienarten unter ihnen besonders zusagenden Bedingungen beruht. Sie gibt schnell über die Ggw. vieler und kräftiger Gasbildner, sowie auch über abnormale Zersetzungs Vorgänge in der Milch Auskunft. Zuerst ist von A. PETER auf das eigentümliche Verhalten verschiedener Milchproben gegenüber gleichartigen bakteriellen Einflüssen aufmerksam gemacht worden, das auf eine Veranlagung der Milch für gewisse Gärungen zurückzuführen ist. PETER hat für die Beurteilung der einzelnen Veränderungen, welche die Milch nach 15—24-stdg. Stehen bei 38° zeigt, eine Gärprobentabelle aufgestellt, die Vf. in der Abhandlung wiedergibt; er versucht, diese 5 von PETER aufgestellten Gärproben mit ihren 20 Abstufungen bakteriologisch zu charakterisieren. Die Arbeit wird mit einer Besprechung derjenigen Gärprobenmilchen, deren Serum nach 24-stdg. Aufenthalt bei 38° sich als fadenziehend erwies, begonnen. Neben dem nie fehlenden Bacterium Güntheri waren in den Gärprobenmilchen vom flüssigen Typus die beiden Gasbildner *Bacter. coli* und *aerogenes* anzutreffen, sowie Kokken, die die Gelatine verflüssigten oder fest ließen. Zum Zustandekommen des „gallertigen Typus“ ist zunächst ein kräftiger Säurebildner erforderlich, der, um eine gleichmäßige gallertige Gerinnung des Caseins zu ermöglichen, nicht gleichzeitig auch

Gas entwickeln darf. Diesen Anforderungen genügt das Bact. Güntheri. — In Milchen vom Gärtypus „griesig“ fand sich nur einmal nicht das Bact. Güntheri; beigesellt waren ihm Vertreter der Coli-, Aerogenes- und Acidi lactici-Gruppe, also Gasbildner, verflüssigende und nicht verflüssigende Kokken. Auch in den Milchen des „käsig-ziegerigen“ Typus war Bact. Güntheri vorhanden. — Zum Zustandekommen der „Blähung“ sind gasbildende Mikroben erforderlich, wie Bact. coli, aerogenes oder acidi lactici. — Der Säuregrad der verschiedenen Gärprobentypen gibt keine Anhaltspunkte zu einer Klassifizierung der Gärprobenbilder.

Vf. berichtet schließlich über die Veränderungen in der Mikroflora der länger als 24 Stunden bei 38° stehenden Gärprobenmilchen, über die Säurebildung durch mehrere Stämme des Bact. Güntheri L. et N. und Bact. casei ϵ von FREUDENREICH verschiedener Herkunft in Milch bei 20, 30 und 37°. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 37—49. 15/2. 224—45. 21/3. 439—48. 14/5. Zürich. Landw.-bakteriol. Lab. des eidgen. Polytechn.)

PROSKAUER.

Leberle, *Über die Ermittlung des Stärkewertes der Gerste durch Polarisation.* Die Unters. von 50 Gersten auf ihren Stärkewert nach der von C. J. LINTNER vorgeschlagenen Methode durch Polarisation (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 109; C. 1907. I. 1078) bestätigte die Resultate von O. WENGLEIN (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 157; C. 1907. I. 1357) in jeder Hinsicht. Geprüft wurden Gersten mit einem Eiweißgehalt von 9—16% und 64—56% Stärke. Der Mehlgehalt des Schrotens betrug 92—95%; Abweichungen von dieser Norm bringen erhebliche Differenzen mit sich. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 301—2. 31/5.)

MEISENHEIMER.

L. E. Walbum, *Nachweis der Verfälschung des Copaivabalsams mit Kolophonium.* Das bisher gebräuchliche Verf. von GEHE u. CO. zum Nachw. von Kolophonium in Copaivabalsam beruht auf der Fähigkeit des ereteren, gelatinöse NH₃-Verbb. zu bilden; die günstigsten Bedingungen hierfür sind nach dem Vf. die Anwendung von stark konz. NH₃ und einer geringen Menge W., sowie Einhaltung niederer Temperatur (ca. 2 bis 3°); läßt man die Rk. bei höherer Temperatur verlaufen, wodurch eine bedeutende Beschleunigung erzielt wird, so ist nachfolgende Abkühlung erforderlich. Es ist aber nicht möglich, weniger als 6—10% Kolophonium im Balsam nachzuweisen, und es ist der Ausfall der Rk. sehr wechselnd.

Aus diesen Gründen hat Vf. ein neues Verf. ausgearbeitet, das auf der B. stark rotbrauner Verbb. beruht, wenn verd. NH₃ mit Kolophonium in Berührung kommt. Zur *qualitativen Prüfung* eines Copaivabalsams auf *Kolophonium* werden in einem Reagensglase 4 ccm 1% ig. NH₃ und 1 ccm Aceton mit einer Mischung von 2 g Balsam in 6 g Äther überschichtet und durchgeschüttelt. Das Aceton soll das schnellere Klären der wss. Schicht bewirken; diese darf, wenn reiner Balsam vorliegt, nicht dunkler erscheinen, als eine alkoh. Lsg. desselben Balsams (2 g in 5,5 ccm absol. A.). Hierdurch lassen sich noch 2% Kolophonium in Copaivabalsam leicht nachweisen u. selbst 0,5 bis 1% geben noch eine deutliche Dunkelfärbung. Um diese Rk. zu einer *quantitativen Best. des Kolophoniums* verwerten zu können, benutzt Vf. eine Farbenskala, deren Stammlösung aus einer $\frac{1}{10}$ % ig. wässrigen Lsg. von Bismarckbraun (Vesuvium) besteht. Der colorimetrische Wert von 10 ccm dieser Lsg. wird = 100 gesetzt und entspricht nach einer vom Vf. auf Grund von Verss. gewonnenen Tabelle einem Gehalte von 8% Kolophonium. Durch geeignete Verdünnung der Stammlsg. sind schwächer gefärbte Lsgg. zu erhalten; der ihrem colorimetrischen Werte entsprechende Gehalt an Kolophonium ist aus der gleichen Tabelle zu entnehmen. Es entsprechen z. B. 10 ccm einer Lsg. von dem colorimetrischen Werte = 70 (7 ccm der Stammlsg. + 3 ccm W.) 5% Kolo-

phonium. (Pharm. Zentralhalle 48. 437—45. 30/5. Kopenhagen. STATENS Serum-institut.) RÜHLE.

Technische Chemie.

F. Steinitzer, *Die Ermittlung der Durchlässigkeit von Form- und Kernsand.* Beschreibung des vom Vf. hierfür benutzten App. und Angabe der Ergebnisse einiger mit diesem ausgeführter Unterss. (Stahl u. Eisen 27. 779—81. 29/5. Arbon (Schweiz). Chem. Lab. der Maschinenfabrik u. Gießerei von ADOLF SAURER.) RÜHLE.

H. Wedding, *Einheitliche Benennung von Eisen und Stahl auf dem Kongresse des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in Brüssel 1906.* Tabellarische Zusammenstellung der Hauptarten des Eisens und Stahls und der Vorrichtungen, in denen sie erzeugt werden, in englischer, französischer, deutscher, schwedischer, dänischer u. holländischer Sprache und kritische Bemerkungen hierzu. (Stahl u. Eisen 27. 775—79. 29/5. Berlin.) RÜHLE.

Léon Guillet, *Über die Konstitution und Eigenschaften der Borstahle.* (Vergl. MOISSAN u. CHARPY, C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 130; C. 95. I. 564.) Vf. hat die Borstahle systematisch untersucht und folgendes gefunden. Die n. Borstahle bestehen aus einer festen Eisen-Borlag. mit sehr geringem Borgehalt, aus Perlit und einem besonderen Körper, anscheinend einem Eisenborcarbid. Die Ggw. dieses Körpers erteilt dem Borstahl eine sehr große Brüchigkeit, welche beim Härten verschwindet, sobald dieser Körper selbst in Lsg. geht. Die Eigenschaften der gehärteten Borstahle verdienen die Aufmerksamkeit der Industriellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1049—50. [13/5*].) DÜSTERBEHN.

H. Freundlich und G. Losev, *Über die Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern.* (Ein Beitrag zur Theorie des Färbens.) Um festzustellen, inwieweit das Färben durch Adsorption bedingt ist, vergleichen Vf. die Aufnahme einer Anzahl von Farbstoffen, nämlich von *Krystallviolett*, *Krystallponceau*, *Neufuchsin* u. *Patentblau*, durch Fasern mit der Adsorption derselben Farbstoffe durch Blutkohle. — Zunächst wird gezeigt, daß es sich bei der Adsorption von Farbstoffen durch Kohle um wohldefinierte Gleichgewichte handelt, die sich sehr rasch (in etwa einer Stunde) einstellen. Weniger rasch wird der Endzustand bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern erreicht (nach einigen Tagen), offenbar, weil hier der Farbstoff erst durch die äußere Hülle der Fasern dringen muß.

Aus den Verss. geht hervor, daß das Verhalten der Farbstoffe gegen Fasern genau den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt wie das gegen Kohle. Die Verteilung der obigen Farbstoffe zwischen Fasern u. wss. Lsg. erfolgt genau so wie die zwischen Kohle u. wss. Lsg. nach der Adsorptionsgleichung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{-1/n},$$

(worin v das Volumen der Lsg., m die Menge des Adsorbens, a die Menge des gelösten Farbstoffes, x die adsorbierte Menge desselben, α und $1/n$, Konstanten sind). Das Verhältnis der Adsorptionsgröße α für Kohle zu α für Wolle ist unabhängig von der Natur des adsorbierten Farbstoffes, u. der Wert des Adsorptionsexponenten $1/n$ ist bei allen untersuchten Gleichgewichten im Mittel 0,83, unabhängig vom Adsorptionsmittel oder vom adsorbierten Stoff. Dieser Wert ist etwas höher als der

von FREUNDLICH (*Ztschr. f. physik. Ch.* 57. 385. 470; C. 1907. I. 441) bei der Adsorption von organischen SS. beobachtete ($\frac{1}{n}$ 0,66). Da die Reihenfolge, in der verschiedene Farbstoffe durch Seide oder durch Wolle aufgenommen werden, quantitativ dieselbe ist wie die der Adsorption durch Kohle, muß es sich bei der Färbung wesentlich um Adsorption handeln.

Was speziell die basischen Farbstoffe anbelangt, hat KNECHT gezeigt, daß neben der Adsorption auch chemische Umlagerungen stattfinden, indem nur das Farbstoffkation an die Fasern geht, während das Anion in Lsg. bleibt. Das bestätigen die Vff. für Fasern und auch für Kohle. Fasern oder Kohle spalten also den Farbstoff in S. und Base: die S. bleibt in Lsg., die Base geht an die Faser, resp. an die Kohle. *Krystallviolett* gibt an der Kohlenoberfläche die Farbbase als braunviolett glänzende Schicht, unl. in W., l. in SS., A., Pyridin mit blauvioletter Farbe, in Bzl. l. mit gelbbrauner Farbe. *Neufuchsin* gibt an der Kohle eine grüne Schicht, l. in SS. u. A. mit roter Farbe. BAEYER (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38. 569; C. 1905. I. 821) hat durch Verreiben von Fuchsin mit konz. NaOH Polymerisationsprod. erhalten, die dieser an der Kohlenoberfläche adsorbierten Substanz ähneln. Ebenso erhalten die Vff. beim Verreiben von *Krystallviolett* mit NaOH ein amorphes, braunviolettes Pulver als Kondensationsprod., ähnlich der Schicht an der Kohlenoberfläche. Es läßt sich daher annehmen, daß die Farbbase als amorphes Kondensationsprod. der wahren Base an die Kohlenoberfläche gebunden wird, vielleicht indem sich Kolloidkomplexe zwischen der negativen Fasersubstanz, resp. Kohlenoberfläche und der positiven kolloidalen Farbbase bilden.

Warum überhaupt Spaltung des Farbsalzes eintritt, bleibt unentschieden. Wahrscheinlich handelt es sich, wie allgemein bei der spaltenden Wrkg. von fein verteilten Stoffen auf Salze, um eine kataphoretische Wrkg. Bei sauren Farbstoffen (*Patentblau* und *Orange IV*) tritt keine Spaltung bei der Adsorption ein. — Durch die Verss. erscheint jedenfalls nachgewiesen, daß die Aufnahme der Farbstoffe wesentlich nur durch Adsorption bedingt ist. Bei der Fixierung des Farbstoffes hingegen können chemische Wrkgg. in Betracht kommen: der Farbstoff kann, wie im obigen Falle, selbst einen unl. kolloidalen, nicht diffundierenden Stoff bilden oder entweder mit anderen adsorbierten Stoffen (Beizen) oder mit der Fasersubstanz selbst derartige Verbb. eingehen. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 59. 284—312. 14/5.)
BRILL.

Albert Granger, *Über die Verwendung von Kaliumpermanganat zur Entfernung des Natriumhyposulfits in der Photographie*. Der aus dem Hyposulfitbad kommende Abzug wird zwei- bis dreimal je 30 Sekunden bis 1 Min. lang abgespült und sodann in einer Porzellan- oder Glasschale so oft mit einem Gemisch von 10 ccm 1%ig. KMnO_4 -Lsg. und 240 ccm W. behandelt, bis das KMnO_4 nicht mehr reduziert wird. Hierauf bringt man den Abzug in eine 1%ig. Oxalsäurelsg., läßt ihn einige Minuten darin liegen und spült ihn endlich so lange mit gewöhnlichem W., bis letzteres völlig klar bleibt, also sämtliche Oxalsäure entfernt ist. — Versetzt man die verd. KMnO_4 -Lsg. mit einer verd. Lsg. eines sauren Salzes, z. B. eines Alkalidisulfates, so braucht man, weil hier die Reduktion des KMnO_4 ohne Bräunung vor sich geht, zwar nur ein Bad, tauscht aber dafür den Nachteil ein, daß die Entfernung des sauren Salzes weniger leicht sichtbar ist, als diejenige der Oxalsäure, und daß etwa in der Gelatine oder im Papier zurückgebliebenes Disulfat den Abzug leichter verderben kann, als die Oxalsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1017—18. [13/5*].)
DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12 p. Nr. 183589 vom 20/5. 1905. [11/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174380 vom 8/2. 1905; vgl. C. 1906. II. 1372)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. zur Darst. von Narcein- und Homonarceinderivaten besteht darin, daß man hier an Stelle der Dialkylsulfate andere neutrale Alkylierungsmittel, wie Jodalkyle, Trimethylphosphat oder Methylnitrat, und zwar in molekularen Mengen zu den Narcein-, bezw. Homonarceinalkalien anwendet. Wird die zuletzt erwähnte Bedingung nicht eingehalten, so entsteht, wie bekannt, bei der Eiuw. von Jodmethyl auf Narceinnatrium und Äthylalkoh. Lsg. unter Addition von A. die Verbindung $C_{23}H_{36}(C_2H_5)NO_8 \cdot CH_3J$; während man im vorliegenden Fall die Verb. $C_{23}H_{36}(CH_3) \cdot NO_8$ gewinnt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Äthylnarcein*, dessen Chlorhydrat bei 231° schm., aus *Narcein*, alkoh. Kalilauge u. Bromäthyl, sowie von *Methylnarcein* aus Narcein, alkoh. Kalilauge und Trimethylphosphat; F. des Chlorhydrats 243° .

Kl. 12 p. Nr. 183628 vom 8/12. 1905. [2/4. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkylbarbitursäuren. In der französischen Patentschrift 355933 ist ein Verf. zur Darst. von C,C-Dialkylbarbitursäuren beschrieben, welches darin besteht, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhaltlichen *Dialkylmalonyldiurethane* mit kondensierenden Mitteln, wie z. B. mit alkoh. Lsgg. von Alkalialkoholaten, behandelt. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man die therapeutisch wertvollen C,C-Dialkylbarbitursäuren auch dadurch erhalten kann, daß man die Dialkylmalonyldiurethane der Formel: $R \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C(CO \cdot NH \cdot CO_2R)$, für sich oder mit geeigneten Zusätzen, wie z. B. Harnstoff, Diphenylcarbonat etc., erhitzt. Diese Zusätze können in beliebigen Mengen, z. B. unter Anwendung der Hälfte, der gleichen oder der anderthalbfachen Gewichtsmenge des angewandten Diurethans erfolgen. Die Ausbeuten an Dialkylbarbitursäuren werden durch diese Zusätze erhöht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus *Diäthylmalonyldiurethan* u. von *Dimethylbarbitursäure* aus *Dimethylmalonyldiurethan*.

Kl. 12 a. Nr. 183793 vom 22/2. 1905. [15/4. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren. Das Verf. zur Darst. von *Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren* besteht darin, daß man *Formaldehyd* auf ein molekulares Gemenge von Dimethyl-, bezw. Diäthylanilin und Dimethylanilin-m-sulfosäure einwirken läßt. Die Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfosäure ist ll. in Mineralsäuren, wird aus den Lsgg. ihres Natriumsalzes (feine Nadeln) durch Zusatz verd. Essigsäure abgeschieden. Die Dimethyldiäthyl-diaminodiphenylmethansulfosäure entspricht in ihren Eigenschaften vollkommen der homologen Säure.