

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 4.

24. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Charles Philip, *Einfluß von Nichtelektrolyten und Elektrolyten auf die Löslichkeit von wenig löslichen Gasen in Wasser. Die Frage der Hydrate in Lösungen.* Übt ein gelöster Stoff auf die Löslichkeit eines Gases keinen Einfluß aus, so muß die von einem g Lösungsmittel absorbierte Gasmenge unabhängig von der Natur und Konzentration der Lsg. ein. Tritt dagegen Hydratation ein, so kann man annehmen, daß das zu Hydraten gebundene Lösungsmittel nichts mehr absorbieren kann, und kann dann aus der Löslichkeitserniedrigung den Betrag der Molekularhydratation berechnen. So ergibt sich aus den Messungen von KNOPP über die Löslichkeit von Wasserstoff in Lsgg. von Chloralhydrat, daß dieses nicht hydratisiert ist (Ztschr. f. physik. Ch. 48. 97; C. 1904. I. 1638). Dagegen tritt ebenfalls nach Verss. von KNOPP Hydratation ein in den Lsgg. von KCl, NaCl, BaCl₂ und Rohrzucker (STEINER, Ann. der Physik [3] 52. 275; C. 94. II. 97). Es berechnet sich die durchschnittliche Molekularhydratation zu:

Konz.	für KCl	für NaCl	für BaCl ₂
n.	11,9	14,5	26,2
2-n.	12,3	14,8	25,6
4-n.	17,4	16,3	29,8.

Diese Zahlen stehen mit den Resultaten anderer Forscher, z. B. den Gefrierpunktmessungen von JONES u. GETMAN (Amer. Chem. Journ. 32. 308; C. 1904. I. 1445) in guter Übereinstimmung. (Proceedings Chem. Soc. 23. 85. [21/3.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 711—17. April. Royal College of Science, South Kensington.)

SACKUR.

O. Lehmann, *Flüssige Krystalle und mechanische Technologie.* Sobald beim Pressen von mkr. Krystallen das „Fließen“, die plastische und bleibende Deformation, beginnt, kann man das Material infolge der Homöotropie nicht mehr als isotrop betrachten. Preßt man z. B. Pb in einem Prägestock, so wird die M. in der Nähe des Stempels wie eine viel weichere Substanz in die Höhe gequetscht. Treten infolge des Druckes Umwandlungen ein, so komplizieren sich die Erscheinungen. (Physikal. Ztschr. 8. 386—91. 1/6. [11/4.*] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Luigi Pucciatti, *Messungen der Viscosität an Lehmannschen flüssigen Krystallen.* SCHENCK hat 1893 die Viscosität des *p*-Azoxyanisols in seinen beiden fl. Zuständen gemessen und beim Umwandlungspunkt eine deutliche und starke Zunahme gefunden; seine Messungen an *Cholesterylbenzoat* sind weniger sicher. Der Vf. verwendet ein Viscosimeter von der Art einer Geißleröhre, das mit W. von 0° geeicht ist ($\eta_{H_2O}^{0^\circ} = 100$). Für die trübe Fl. unter 177° findet der Vf. 430—450, für die klare bei 178—179° 480—490. Für das *p*-Azoxyanisol ist der Sprung größer: von 130—140 für die krystallinische Fl. bei 123—134° auf ca. 170

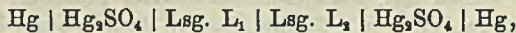
für die klare Fl. bei 135—137°, relativ noch größer ist das Anwachsen für das *p-Azoxyphenetol*: 74—82 für die krystallinische Fl. bei 150—166° und 102—135 für die klare Fl. bei 167—176°. Beim Phenetol steigt die Viscosität vor der Umwandlung mit steigender Temperatur regelmäßig an, um nach der Umwandlung mit steigender Temperatur erheblich zu fallen. Das Anwachsen der Viscosität bei der Umwandlung scheint also für alle fl. Krystalle charakteristisch zu sein. Eine Entscheidung über die Natur der fl. Krystalle gemäß den Ansichten von TAMMANN, QUINCKE oder LEHMANN läßt sich aus diesem Befunde nicht ableiten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 754—57. 5/5. Florenz. Lab. des R. Ist. di stud. sup.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Guyot, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Nernstsche Theorie und die Flüssigkeitsketten mit identischen Endpunkten.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 833; C. 1907. I. 1720.) Nachzutragen ist: Es wurden noch folgende Ketten bei 9° gemessen:

$\frac{1}{10}$ -n. Li_2SO_4 | $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Li_2SO_4 : EMK. — 0,008 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{50}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. 0,015 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. — 0,003 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{50}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. 0,016 Volt,
 $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. Na_2SO_4 : EMK. Null.

Mit den berechneten Werten stimmen diese Zahlen genügend überein, wenn man die Unsicherheit der in die Formeln eingehenden Werte für die Ionenbeweglichkeiten berücksichtigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1079. 13/5*.) BEILL.

J. Guyot, *Über die Nernstsche Theorie und die Messung der Potentialdifferenzen an der Berührungsfläche zweier Elektrolytlösungen.* Behufs weiterer Prüfung der NERNST-PLANCKSchen Gleichungen für Flüssigkeitsketten mit einwertigen Kationen und gleichem mehrwertigen Anion (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 833; C. 1907. I. 1720 und das vorsteh. Ref.) mißt Vf., analog wie es NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 161) für Chloride getan hat, die EMK. von Ketten der Form:



worin die Lsgg. L_1 u. L_2 das gemeinsame Anion SO_4 enthalten. Sind L_1 und L_2 in bezug auf das SO_4 -Ion gleich konzentriert, so ist die EMK. der Flüssigkeitskette L_1/L_2 einfach gleich des EMK. der ganzen Kette. So werden die EMKK. der Flüssigkeitskotten $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ Li_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ H_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ K_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 ; $\frac{1}{10}$ Li_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ K_2SO_4 u. $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 | $\frac{1}{10}$ -n. K_2SO_4 gemessen. Die beobachteten Werte stimmen mit den berechneten sehr gut überein, wenn für die in H_2SO_4 und den Sulfaten verschiedene SO_4 -Konzentration eine entsprechende Korrektur angebracht wird.

NEGBAUR kam für die Kette H_2SO_4 | Na_2SO_4 zu einem wesentlich anderen Resultate als der Vf. (0,0155 statt 0,0258). Auch zeigen seine Werte keine gute Übereinstimmung mit der Berechnung, wahrscheinlich weil er für diese Ketten einfach die PLANCKSche Gleichung für binäre Elektrolyte aus Ionen gleicher Valenz benutzt hat, was nicht allgemein zulässig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1035—37. [13/5*].)
BRILL.

B. Luther, *Zur Technik der Bestimmung von Potentialen mit unangreifbaren Elektroden. Bemerkungen zu den Abhandlungen von Loimaranta und Abegg.* (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 33. 34; C. 1907. I. 686.) ABEGG u. LOIMARANTA haben einen Weg angegeben, durch Benutzung eines Potentialvermittlers an und für sich un-

zugängliche Potentiale der Messung zugänglich zu machen. Die Theorie dieser Methode ist vom Vf. schon früher gegeben worden (Ztschr. f. physik. Ch. 36. 400; C. 1901. I. 811), doch ist in jedem Falle sorgfältig zu prüfen, ob die gemessene EMK. wirklich dem theoretisch vorausgesetzten Elektrodenvorgang entspricht. Als Kriterien hierfür dienen in erster Linie die Konstanz u. Reproduzierbarkeit, ferner die „Konzentrationsrichtigkeit“ der EMK. Unter der letzteren wird die theoretische Abhängigkeit von der Konzentration gemäß der NERNST'schen Formel verstanden. Die kritische Durchrechnung der Verss. LOIMARANTAS zeigt nun, daß diese Bedingungen bei ihnen nicht vollständig erfüllt sind, so daß die von ihm benutzten Potentialvermittler sich nicht als brauchbar erwiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 289—94. 7/6. [24/5.] Leipzig.)

SACKUR.

Jean Becquerel, *Über die Veränderungen der Absorptionsbanden von Krystallen und über die Gesetzmäßigkeit, mit der sich die Verzögerung der Bewegung absorbierender Elektronen mit der Temperatur ändert.* Vf. hat beobachtet (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 420; C. 1907. I. 1090), daß die Absorptionsbanden von Krystallen bei tiefen Temperaturen viel stärker und schärfer werden. Um die Gesetzmäßigkeit dieser Veränderung aufzuklären, wird die anomale Dispersion von Tysonit- und Xenotimkrystallen bei Zimmertemperatur, ferner bei $+60$, -80 und -180° nach einer magnetooptischen Methode bestimmt. Aus der Kurve der anomalen Dispersion in der Umgebung einer Bande läßt sich nach den Gleichungen VOIGT's (Ann. der Physik [3] 6. 346) die Verzögerung der schwingenden Bewegung der Elektronen berechnen. Es ergibt sich das interessante Resultat, daß die Verzögerung der Bewegung der Elektronen bei der Absorption des Lichtes ziemlich genau proportional ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1032—35. 13/5.*)

BRILL.

A. de Gramont, *Über die Grenzstrahlen oder die Linien großer Empfindlichkeit in den Dissoziationsspektren der Metalle.* Die verschiedenen Linien eines Elementes verschwinden nach und nach, wenn der Gehalt der spektroskopisch untersuchten Substanz an diesem Element abnimmt. Die Reihenfolge, in der das geschieht, ist konstant, u. Vf. versucht zu bestimmen, welches die Grenzstrahlen eines Elementes sind, d. h. die Linien, die noch in der äußersten Verdünnung als letzte sichtbar sind. Es zeigt sich, daß dies durchaus nicht allgemein die stärksten oder charakteristischsten Linien des gewöhnlichen Spektrums sind, wohl aber sind die Grenzstrahlen in der Regel dieselben, die auch nach der Einschaltung einer starken Selbstinduktion in dem Induktionskreis bestehen bleiben, oder die sowohl im Bogen wie auch in der heißesten Region der Bunsenflamme stark sichtbar bleiben. Es scheint also, daß die Grenzstrahlen solche von verhältnismäßig niederer Temperatur sind.

Die Alkalimetalle geben ihre Linienspektren bei niedriger Temperatur, die stärksten Linien des Flammenspektrums sind die Grenzstrahlen des Funkenspektrums. Die Grenzstrahlen oder Linien äußerster Empfindlichkeit für eine Reihe von Metallen sind: Lithium 4602,5 (blau); Kalium 4047,4, 4044,3 (violett), Natrium 3303,2 3302,5 (ultraviolett); Kupfer 3274,0, 3247,6 (ultraviolett); Silber 3383,0, 3280,8 (ultraviolett); Gold 3122,9 und 2676,0 (ultraviolett); Magnesium 2795,6, namentlich aber 2852,2 ist von außerordentlicher Empfindlichkeit und noch für Mengen von 1:100000 des Elementes in Mineralien etc. sichtbar. Zink 3345,2, 3303,0 u. 3284,4 (ultraviolett). Calcium 3933,8; Strontium 4215,7 und 4077,9. Aluminium 3944,2; Thallium 5350,7 (grün) in allen Lichtquellen, auch 3775,9 (ultraviolett); Germanium 3039,2, 2651,4 (ultraviolett); Zinn 4524,9 (blau) und besonders 3262,4 (ultraviolett); Blei 4058,0 (violett); dagegen verschwinden die charakteristischen indigblauen Linien

mit der Verarmung der Substanz an Blei; *Wismut* 4722,7 und besonders 3067,8; *Chrom* in allen Lichtquellen charakterisiert durch das Grenzstrahlentriplett 3605,5, 3593,6, 3578,8; *Eisen*, die Gruppe 2767,6 bis 2737,0 u. besonders 3020,8. — Wichtig ist, daß im allgemeinen die Linien äußerster Empfindlichkeit dieselben sind in Funken-, Bogen- oder Flammenspektren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1101 bis 1104. 21/5.*) BRILL.

Pietro Macchia, *Weitere Untersuchungen über das thermische Leitvermögen bei tiefen Temperaturen* (cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 620; C. 1907. I. 607). Das untere Ende des Pb-Stabes hat in den ersten Verss. —100°, das obere Zimmertemperatur. Das Verhältnis der inneren Wärmeleitvermögen bei —35 bis +12° und bei +16 bis +70° wird zu 1,158 gefunden. Für die Temperaturintervalle —35 bis +12° und +60 bis +100° ist das Verhältnis 1,177. Um bei noch tieferen Temperaturen messen zu können, schlägt der Vf. einen anderen Weg ein. Es wird direkt das Temperaturgefälle und die in der Zeiteinheit transportierte Wärmemenge gemessen. Der in einem Dewargefäß stehende Pb-Zylinder wird unten elektrisch geheizt und die Temperaturdifferenz an zwei Stellen thermoelektrisch gemessen. Die obere Fläche wird dabei durch Eis oder eine Fl. auf konstanter Temperatur gehalten. Die Fehlerquellen der Methode sind sehr gering. Das Wärmeleitvermögen des Pb wird zwischen 4 und 45° zu 0,0825, bei —183° zu 0,108 gefunden. Das Verhältnis der Leitvermögen für Wärme und Elektrizität nimmt mit fallender Temperatur stark ab, es ist der absoluten Temperatur angenähert proportional. Die Proportionalitätskonstante, die der Vf. findet, stimmt mit den von anderen Forschern angegebenen ziemlich gut überein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 5] 16. I. 507—17. 7/4. Pisa. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Naeken, *Über den Verlauf der Erstarrungskurve eines binären Systems an einer Stelle, die dem Auftreten einer Verbindung entspricht*. ROOZEBOOM folgerte theoretisch, daß bei Systemen, in denen die feste Phase mit den Komponenten nicht mischbar ist, eine Diskontinuität der Dampfdruck- und Erstarrungskurve nicht vorliegen könne, und OSTWALD fand die Erstarrungskurve auch kontinuierlich, wenn die Verb. mit den Komponenten mischbar ist. Vf. konstatierte dagegen (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 24) auf der Erstarrungskurve des Systems Li_2SO_4 — Na_2SO_4 und auf der Umwandlungskurve des Systems Na_2SO_4 — K_2SO_4 einen die B. der Verb. $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ u. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ anzeigenden Knick, dessen Temperatur die Schmelztemperatur des Doppelsalzes ist. Ähnliche Knickpunkte beobachteten VOGEL u. PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 319. 333. 347; C. 1906. I. 1148. 1149. 1227) bei Au- u. bei Ag-Legierungen, so daß eine Prüfung der von ROOZEBOOM u. VON STORTENBEKER (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 463; 10. 194) angeführten Beweise notwendig erscheint. Vf. führt dieselbe an dem System CaCl_2 — H_2O durch (s. das Original) und gelangt zu dem Resultat, daß die Dampfdruckkurvenäste, welche einem System mit geringerem, resp. einem solchen mit größerem Gehalt an H_2O , als dem Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zukommt, entsprechen, im F. dieses Hydrats einen Knick bilden, der um so schärfer wird, je größer die Volumenänderung beim Schmelzen des Hydrats ist. Das Analoge gilt für die Äste der Erstarrungskurven im Temperaturkonzentrationsdiagramm. Nur wenn die Volumenänderung Null ist, erfolgt der kontinuierliche Übergang. Im allgemeinen wird sich die B. einer Verb. durch einen Knickpunkt bemerkbar machen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 329—36. 1/6. Göttingen.) HAZARD.

D. E. Tsakalotos, *Die Anwendung der Troutonschen Regel zu der Berechnung der molekularen Siedepunktserhöhung*. BECKMANN hatte die TROUTONSche Regel

$\lambda/T_0 = 20,6$ (worin λ die molekulare Verdampfungswärme, T_0 der Kp. in absoluter Zählung) mit der VAN'T HOFFSchen Formel $E = 0,02 T_0^2 M/\lambda$ kombiniert und so als Annäherungsformel für die Siedekonstante einer Fl. $E = 0,00096 M T_0$ erhalten. Nun hat aber NERNST vor kurzem gezeigt (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397), daß die TROUTONSche Regel unrichtig ist, und daß vielmehr in weitem Temperaturintervall $\lambda/T_0 = 9,5 \log T_0 - 0,007 T_0$ ist. Vereint man statt der TROUTONSchen diese neue NERNSTSche Regel mit der VAN'T HOFFSchen Formel, so wird die Siedekonstante $E = M T_0 / (475 \log T_0 - 0,35 T_0)$. Vf. prüft diese Gleichung an einer Reihe von Fl., von $T_0 = 90$ bis $T_0 = 430$ und zeigt, daß sie für E Werte liefert, die mit den experimentell ermittelten gut übereinstimmen.

Für assoziierende Fl. ist die Gleichung natürlich nicht ohne weiteres anwendbar. Da aber nach SCHIFF (LIEBIGS Ann. 234. 338) in homologen Reihen λ/T_0 auch für assoziierende Fl. genügend konstant bleibt, läßt sich E zum Beispiel für die Alkohole einer homologen Reihe berechnen, wenn die Siedekonstante eines dieser Alkohole und ihre Kpp. T_0 bekannt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1104 bis 1106. [21/5.*].)

BRILL.

Anorganische Chemie.

Thomas Slater Price, *Erniedrigung des Gefrierpunktes wässriger Lösungen von Wasserstoffsperoxyd durch Kaliumpersulfat und andere Verbindungen*. FRIEND hat die B. einer instabilen Verb. von H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ wahrscheinlich gemacht. (Journ. Chem. Soc. London 89. 1092; C. 1906. II. 847.) Dies wurde durch Gefrierpunktsbest. an gemeinsamen Lsgg. dieser beiden Stoffe bestätigt, da die gefundene Erniedrigung des Gemisches bedeutend kleiner war als die Summe der Erniedrigungen der einzelnen Komponenten. Ferner wurden die Gefrierpunkte von Lsgg. bestimmt, die neben H_2O_2 noch H_2SO_4 , K_2SO_4 und $KHSO_4$ enthielten. Die freie S. erhöht scheinbar die Molekulardepression des H_2O_2 , in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von JONES u. MURRAY (Amer. Chem. Journ. 30. 205; C. 1903. II. 930), nach denen eine H_2O_2 -Lsg. ein größeres Dissoziationsvermögen besitzt als reines W. $KHSO_4$ u. H_2O_2 addieren sich unter B. von *Monopersulfat*, $KHSO_5$, (Journ. Chem. Soc. London 89. 53; C. 1906. I. 316), doch konnte dieses Salz in reinem Zustande nicht erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 75. [7/3.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 531—36. April. Chem. Department, Municipal Techn. School, Birmingham.)

SACKUR.

G. Magri, *Untersuchungen über den flüssigen Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel*. Der Vf. hat seine Apparatur Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 171; C. 1907. I. 1381 beschrieben. Die Molekulargewichtsbest. werden nach der kryoskopischen Methode mittels Thermoelementen ausgeführt.

Zuerst wird SO_2 untersucht; die Resultate stimmen mit denen von WALDEN und CENTNERSZWER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 513; C. 1902. I. 343) überein. Das Leitvermögen in der Nähe des Kp. betrug $1,74 \times 10^{-6}$. Das H_2S wird durch Synthese gewonnen. Kp. -60 bis -62° , F. -83° , D 20 0,95, innere Reibung bei -60° 0,00417, DE 20 10,2, Oberflächenspannung bei -60° 25,43, Leitvermögen bei -60° kleiner als 4×10^{-7} . Die dissoziierende Kraft ist nicht groß, aber sie ist deutlich vorhanden, der hohen DE. entsprechend. Lösungsvermögen besitzt der fl. H_2S hauptsächlich für die Haloide von Nichtmetallen, auch für Jod. Das Leitvermögen einer 1,1%ig. Jodlsg. bei -60° ist $1,34 \times 10^{-5}$. Welches dabei die Stromträger sind, bleibt noch zu entscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 518—25. 7/4. Pisa. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Luther, *Die Dissoziation der Schwefelsäure und Arsensäure*. DRUCKER hat berechnet (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 606; C. 1902. I. 10), daß in einer verdünnten Lsg. von H_2SO_4 keine Ionen HSO_4' sein können, MC BAIN wies jedoch nach (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 219; C. 1905. I. 1308), daß dies sehr wohl möglich ist, wenn die Ionen HSO_4' und SO_4'' die gleiche Beweglichkeit besitzen. Unter diesen Annahmen berechnet der Vf. aus einer Reihe unabhängiger Versuchsdaten (Gefrierpunktniedrigungen, Leitfähigkeiten von Schwefelsäure und sauren Sulfaten) die Konstante der 2. Dissoziation der Schwefelsäure: $k = \frac{H \cdot SO_4''}{HSO_4'}$ und findet befriedigende Unabhängigkeit von der Konzentration und auch von der Temperatur. Jedenfalls gilt das OSTWALDSche Gesetz besser als das RUDOLPHISCHE oder VAN'T HOFFSCHE. Der Zahlenwert für k ist im Mittel 0,013. Auch für die Dissoziation der Arsensäure ergab sich befriedigende Konstanz für den Ausdruck: $\frac{H \cdot H_3AsO_4''}{H_3AsO_4} = 0,005$. Die Arsensäure verhält sich also wie eine einbasische S. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 294—97. 7/6. [26/4.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

M. Le Blanc, *Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme*. (Auszug aus der Dissertation von W. NÜRANEN.) Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der Unters. von BRODE (Habilitationsschrift Karlsruhe) und bezweckt, festzustellen, ob das Massenwirkungsgesetz auch in einer Flamme, d. h. in einem Raume von konstantem Temperaturgefälle, gültig ist. Die Versuchsanordnung war ähnlich der von BRODE benutzten; die Flamme wurde mit hochgespanntem Wechselstrom erzeugt, und durch Anwendung hoher Ballastwiderstände ein ruhiges Brennen erzielt. Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurden die gebildeten Stickstoffoxyde in Schwefelsäure oder Kalilauge absorbiert. Eine einfache Überlegung zeigt, daß für einen Raum mit stationärem Temperaturgefälle der Ausdruck: $\frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}$ nur dann konstant sein kann, wenn die Zers. des an der heißesten Stelle gebildeten NO in der Abkühlungszone monomolekular erfolgt. Tatsächlich ergab sich eine Unabhängigkeit des obigen Ausdruckes von den Anfangskonzentrationen, so daß die Zers. des NO bei der Versuchstemperatur von etwa 3000° als monomolekular anzusehen ist. Der Zahlenwert $\sqrt{\frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}}$ betrug im Mittel $96 \cdot 10^{-3}$. Durch Vergleich dieses Zahlenwertes mit den von NERNST berechneten Gleichgewichtskonzentrationen folgt, daß noch eine merkliche Zers. im Abkühlungsgebiet eingetreten ist. Dementsprechend konnte auch die Ausbeute durch Anbringung rascherer Abkühlung gesteigert werden. JELLINEK hat zwar gefunden (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 229; C. 1906. II. 89), daß die Zers. des NO bis 1700° bimolekular verläuft, doch ist es bekannt, daß die Ordnung von Gasreaktionen durch Temperaturerhöhung erniedrigt wird. Bei Verwendung von Effektköhlen ($C + CaF_2$), die von SIEMENS & HALSKE zur Stickstoffverbrennung empfohlen werden, wurde nur eine sehr geringe Ausbeute an Stickoxyd erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 297—301. 7/6. [30/4.] SACKUR.

Alfred Stock und Hans Grüneberg, *Über den Phosphorstickstoff*. Nachdem andere Methoden zur Herst. des Phosphorstickstoffs aus elementarem P mit N oder NH_3 -Gas, aus NH_3 und Phosphorhalogenverb., aus Magnesium- oder Lithiumstickstoff und PCl_3 zu keinem befriedigenden Resultate geführt haben, griffen die Vf. auf die von STOCK und HOFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 314; C. 1903. I. 557) benutzte Rk. zwischen P_2S_5 und NH_3 zurück, studierten ihre Fehlerquellen

und gelangten so zur folgenden einfachen und quantitativen Darstellungsweise: Man bringt 6 g ganz reines P_2S_5 in einem 20 cm langen Rohre aus Jenaer Glas, das auf einer Seite mit einem Haken versehen ist, in ein 2 cm weites Porzellanrohr, in welchem es sich leicht verschieben läßt. Das Porzellanrohr steht auf einer Seite mit einer Glycerin enthaltenden, als Blasenähler dienenden Sicherheitswaschflasche, auf der anderen mit dem NH_3 -Entwickler in Verb. Man benutzt als solchen eine besondere, im Original beschriebene kleine Bombe oder verflüssigt etwa 20 cm NH_3 in einem weiten Reagensglase (in einem Kühlbade von technischem fl. NH_3 , dessen Temperatur durch einen schwachen H-Strom genügend herabgesetzt wird), löst etwas Na darin auf und stellt das Glas in einen leeren versilberten Weinholdzylinder. Es verdampft dann allmählich meist ohne weiteres mit hinreichender Geschwindigkeit (in 18—24 Stunden); nötigenfalls kann man die Verdunstung durch Einhängen eines elektrisch zu erwärmenden Platindrahtes beschleunigen. Nachdem das NH_3 erst 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf das Sulfid gewirkt hat (2 Blasen pro Sekunde in der Waschflasche), erhöht man die Temperatur des Porzellanrohres im Laufe einiger Stunden, hält sie endlich 8 Stunden lang auf etwa 850° und läßt das Rohr ohne Unterbrechung des NH_3 -Stromes erkalten. Im elektrisch zu heizenden Ofen ist die Temperatur unschwer zu regulieren. — Zur Darst. größerer Mengen trennt man die Operation am besten in 2 Teile (s. Original).

Der Phosphorstickstoff, P_3N_5 , hat D^{18} 2,51, hat weiße bis dunkelbraune Farbe, letztere bei Temperaturen über 850° (rührt kaum von freiem rotem P her), ist in gewöhnlicher Temperatur sehr indifferent und rötet Lackmuspapier nur, wenn er mit W. längere Zeit auf 100° erhitzt wurde. Im Vakuum erwärmt, beginnt er bei 760° in P und N zu zerfallen; chemisch wirksam, zu einem starken Reduktionsmittel, wird er offenbar erst in der Hitze infolge des Zerfalles. Er entsteht auch unrein beim Erhitzen eines Gemenges von P_2S_5 und NH_4Cl , und in geringer Menge, wenn man die Reaktionsprodd. von gelbem P oder festem Phosphorwasserstoff mit fl. NH_3 genügend hoch erhitzt. — Verss., mittels anderer Phosphorsulfide und NH_3 zu anders zusammengesetzten Phosphorstickstoffen zu gelangen, ergaben keinen Anhalt für die Existenz eines zweiten Phosphornitrids. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2573—78. 8/6. [14/5.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

A. Quartaroli, *Über das chemische Gleichgewicht mehrerer Basen, die gleichzeitig mit Phosphorsäure in Berührung sind.* (Vgl. Gaz. chim. ital. 35. II. 290; C. 1905. II. 1221, wo BERTHELOT Fehler nachgewiesen waren.) BERTHELOT hatte sich (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1518; C. 1906. II. 945) dagegen verwahrt, doch hält der Vf. seine Ansicht aufrecht. Fügt man zu Phosphorsäure 1 Äquivalent Ca und 2 Äquivalente Na, so wird nur der dritte Teil der S. gefällt, und es bilden sich keine unl. Doppelposphate, wie neue Analysen des nicht ausgewaschenen Nd. und der Lsg. zeigen. (Gaz. chim. ital. 37. I. 198—200. 7/3. 1907. [23/11. 1906.] Pisa.) W. A. ROTH-Greifswald.

Guido Niccolai, *Über den elektrischen Widerstand der Metalle bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen.* Die bekannte von CLAUSIUS vorgeschlagene lineare Interpolationsformel $R_t = R_0 (1 + 0,00366 t)$ genügt nicht und ist durch eine quadratische ersetzt worden. Doch sind die Angaben der verschiedenen Forscher nicht vergleichbar, weil nie das gleiche Metallstück bei weit auseinanderliegenden Temperaturen untersucht wurde. Der Vf. untersucht Drähte von ca. 0,5 mm Durchmesser und ca. 8 m Länge, die auf Glasrohr aufgewickelt, mit Asbest isoliert und entweder von innen elektrisch geheizt oder in einem doppelten Dewargefäß abgekühlt werden. Die Temperatur an beiden Enden der Drahtrolle wird thermoelektrisch gemessen. So ist für vollkommene Isolation und für gute Konstanz der

Temperatur gesorgt. Untersucht werden Ag, Al, Fe, Mg, Ni, Au, Pb, Pt und Cu. Zwischen Zimmertemperatur und 400° wird bei aufsteigender und absteigender Temperatur in Intervallen von je 25° gemessen. Die Ausdehnung der Drähte wird bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes $R \frac{s}{l} 10^9$ berücksichtigt. Doch ist die Korrektur kleiner als 1%. Die Resultate für Kahlbaumsches Silber, unter dem Einfluß von 1 kg zu 0,46 mm Draht gezogen, werden ausführlich tabelliert. Der Vf. findet bei $-189,0^\circ$ 417, bei $-100,2^\circ$ 913, bei $+0,2^\circ$ 1507, bei $+101,0^\circ$ 2104, bei $+200,0^\circ$ 2687, bei $+300,2^\circ$ 3259, bei $+400,6^\circ$ 3800. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 757—66. 5/5. Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifwald.

A. Joannis, *Über die Existenz von Kalium- und Natriumammonium*. (Vergl. JOANNIS, Ann. Chim. et Phys. [8] 7. 5; C. 1906. I. 319; RUFF u. GEISEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 828; C. 1906. I. 1143.) Vf. unterzieht die Arbeit von RUFF u. GEISEL einer eingehenden, kritischen Besprechung, welche er mit der Versicherung schließt, daß die von ihm studierten Körper in der Tat Verbb. des Ammoniaks mit Alkalimetall vom Typus des Ammoniums $[\text{NH}_4]_x$ sind, entstanden durch Substitution von H durch ein Alkalimetall. Insbesondere hat Vf. experimentell nachgewiesen, daß Na leicht während einer ziemlich langen Zeit in Ggw. einer gesättigten Natriumammoniumlsg. bestehen kann, ohne sich anders als nur oberflächlich in Natriumammonium zu verwandeln. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 101—10. Mai.) DÜSTERBEHN.

Harry Medforth Dawson und Colin Gyth Jackson, *Volumenänderungen bei Umwandlungen im System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* . Bekannte Mengen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in einem mit Petroleum gefüllten Dilatometer erhitzt und die Temperatur-Volumenkurve bestimmt. Unterhalb 40° wurden 6 verschiedene Kurven erhalten, die 6 verschiedenen Zuständen entsprechen. Diese sind: 1. Primäres Pentahydrat, 2. Sek. Pentahydrat, 3. Sek. Tetrahydrat und gesättigte Lsg., 4. Primäres Pentahydrat und gesättigte Lsg., 5. Sek. Monohydrat und gesättigte Lsg., 6. Unterkühlte Fl. Die D. der unterkühlten Fl. beträgt $D^{20}_4 = 1,6730$, die des primären Pentahydrats $D^{20}_4 = 1,750$ und die des sek. $D^{20}_4 = 1,702$. Die Volumenänderung bei der Umwandlung des sek. in das primäre Salz kann als Vorlesungsexperiment gezeigt werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 75. [7/3.]; Journ. Chem. Soc. London 91. 552—57. April. Leeds. Univ.) SACKUR.

Edgard Derome, *Über die Dissoziation der Lithiumsilicate*. Nach LEBEAU zerfällt das Li_2CO_3 im Vakuum bei 1000° nicht nur in CO_2 u. Li_2O , sondern letzteres verflüchtigt sich ebenfalls innerhalb einiger Stunden. Um zu untersuchen, ob auch die Lithiumsilicate unter den gleichen Bedingungen eine teilweise oder vollständige Dissoziation erleiden, hat Vf. Lithionglas von der Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 2,56\text{Li}_2\text{O}$ und ein kristallisiertes Silicat von der Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ längere Zeit im Vakuum auf 1100, bezw. 1300° erhitzt und folgendes festgestellt. Beim Lithionglas nimmt die Dissoziationsgeschwindigkeit anfangs sehr langsam ab, um bei der Zus. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$ plötzlich sehr gering zu werden, so daß die Verss. bei 1100° nicht weiter fortgesetzt werden konnten. Beim Silicat $\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ wird die Dissoziationsgeschwindigkeit ständig kleiner, bis sie sich bei der Zus. $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ sehr rasch vermindert, woraus gefolgert werden kann, daß dieses Silicat bei 1300° sehr wenig dissoziiert ist. Wahrscheinlich wird aber dieses Silicat ebenfalls dissoziieren und die Dissoziation nach einer genügend langen Erhitzungsdauer zur reinen SiO_2 führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1116—18. [21/5*].) DÜSTERBEHN.

L. Bruninghaus, *Über die Phosphoreszenz manganhaltiger Calciumverbindungen. Einfluß der Konstitution und der Masse der Moleküle auf die Wellenlänge der ausgesandten Strahlungen.* Für die verschiedenen Mn-haltigen Calciumverb. hat Vf. gefunden (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 839; C. 1907. I. 1722), daß sie ein Optimum der Phosphoreszenz zeigen für eine Konzentration von $1\text{Mn} : 254\text{Ca}$. Die Gemische dieser Konzentration zeigten aber je nach der vorliegenden Verb. völlig verschiedene Phosphoreszenzfarben. Um etwa vorhandene quantitative Beziehungen zwischen Phosphoreszenzfarbe und Art der Verb. aufzuklären, werden die Wellenlängen stärkster Intensität der Phosphoreszenzbande gemessen und verglichen. Sie sind für Mn-haltiges CaO 607,6, CaS 589,0, CaSe 567,1 $\mu\mu$. — CaSO_4 492,8, CaMoO_4 464,6, CaWO_4 448,5 $\mu\mu$. — CaCO_3 623,0, CaSiO_3 556,0, CaZrO_3 516,8 $\mu\mu$. — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 633,0, $\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_2$ 570,9 $\mu\mu$. Danach scheint es, als ob mit wachsendem Mol.-Gew. des „Verdünnungsmittels“ (das ist der Ca-Verb.) in ähnlichen Verb. die Wellenlängen der emittierten Banden abnehmen und die Phosphoreszenzfarbe von Rot zu Violett übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1040—42. 13/5*.) BRILL.

Marcel Houdard, *Über die Doppelverbindungen des Aluminiumsesquisulfids mit den Sulfiden des Chroms, Nickels, Kobalts und Magnesiums.* (Forts. von S. 19.) Erhitzt man ein Gemisch von Al und Cr im Verhältnis von $\text{Al}_3 : \text{Cr}$ (Al in geringem Überschuß) in einer H_2S -Atmosphäre, so erhält man eine schwarze Krystallmasse, die bei der Behandlung mit Wasser ein rötlichschwarzes, krystallinisches Prod. von der Zus. $\text{Al}_3\text{S}_5 \cdot \text{CrS}$ liefert. Auch in Ggw. von überschüssigem Cr scheint sich ein Chromsesquisulfid nicht zu bilden. Gemische von $\text{Al}_3 + \text{Ni}$, $\text{Al}_3 + \text{Co}$, $\text{Al}_3 + \text{Mg}$ lieferten unter den gleichen Versuchsbedingungen rötliche, goldgelbe, bezw. rosafarbene Blättchen, die sich aber an der Luft sehr rasch dunkel färbten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1114—16. [21/5*].) DÜSTERBEHN.

P. A. Meerburg, *Das Hydrogel von Cr_2O_3 , CrO_3 .* (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 31—39. — C. 1907. I. 1308.) GROSCHUFF.

B. J. Meyer und **A. Anschütz**, *Einige Beobachtungen an Thorium-Cer-Mischungen.* Wegen der hohen Lage der FF. kann vorläufig nicht durch Best. der Schmelzkurve ermittelt werden, bis zu welchem Grade Cer- und Thoriumdioxid homogen miteinander mischbar sind, ob dabei chemische Verb. auftreten können. Synthetische Mischungen (41,8 bis 1% CeO_2), aus Lsgg. von chemisch reinen Thor- und Cernitrat bekannter Konzentration durch Eindampfen u. Glühen bis zur Gewichtskonstanz hergestellt, besaßen ein Gesamtgewicht, gleich dem für $\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$ berechneten. Die jodometrische Best. des aktiven Sauerstoffs ergab dagegen, daß stets nur ein gewisser Anteil des Ce mit HJ unter Jodabscheidung reagiert. Das unangegriffene Ce ist weder von Th mechanisch eingeschlossen, noch als Sesquioxid salzartig an ThO_2 gebunden, sondern in ThO_2 gel. In angewandten Ce-reichen Mischungen war der Ce-Gehalt des unangreifbaren Rückstandes etwa 7% CeO_2 , in Ce-ärmeren (von etwa 7% CeO_2 ab) zeigte der Rückstand fast die gleiche Zus. wie das Ausgangsmaterial; im ersteren Fall wurden offenbar gesättigte, im letzteren ungesättigte feste Lsgg. erhalten.

Bei 500° werden Thorium- u. Cernitrat leicht vollständig in Oxyd übergeführt. Cernitrat wird dabei höher oxydiert; in einem Fall wurde dabei ein orange gelbes Produkt von genau der Zus. eines Certrioxyds, CeO_3 , erhalten. Die katalytische Wrkg. der Ceriverbb. auf manche Oxydationsprozesse ist vielleicht auf die intermediäre B. dieses Oxyds zurückzuführen. Bei 600° ist es nicht mehr existenzfähig. — 2stündiges Erhitzen einer Mischung mit 9,8% CeO_2 bei 500, 650, 1000° gab feste Lsgg. mit 3,3 (noch ungesättigt), 7,6 bezw. 7,2% CeO_2 . Es bleibt noch un-

entschieden, ob die Maximallöslichkeit von ca. 7% CeO_2 tatsächlich charakteristisch für das Sättigungsgleichgewicht ist, oder ob sie etwa die Existenz einer festen chemischen Verb. $9\text{ThO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ (7% CeO_2) anzeigt. Jedenfalls erscheint die Homogenität der festen Lsg. als eine wesentliche Bedingung für das Auftreten einer selektiven Temperaturstrahlung mit hoher Lichtemission. Der Umstand, daß das Optimum der Wrkg. gerade bei 1% CeO_2 liegt, könnte vielleicht damit erklärt werden, daß die Lichtemission nur von dem dissoziierten Anteil ausgeht, und daß bei dieser Verdünnung die Lsg. bereits völlig dissoziiert ist, in Analogie mit der Hypothese von GOLDSTEIN (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 38. 818. — C. 1900. II. 756). Zwischen dem Leuchten der Auerstrümpfe und der Kathodoluminescenz, bezw. Phosphorescenz besteht jedenfalls eine weitgehende Analogie. Die von SWINTON (Proc. Royal Soc. London 65. 115. [1899]) im Gegensatz zu ST. JOHN (Ann. der Physik 56. 433. [1895]) gemachte Angabe, daß die Auer-Masse durch Kathodenstrahlen zum Leuchten gebracht wird, konnten Vf. durch Unters. von Gemischen mit 0,8–5% CeO_2 , sowie von Glühkörperasche nicht bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2639–47. 8/6. [Mai.] Berlin N. Wissensch.-Chem. Lab.) GROSCHEFF.

A. Werner u. A. Fröhlich, *Über stereoisomere Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze*. Es sollte versucht werden, durch Einführung von Homologen des Äthylendiamins in Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze zu Verb. zu gelangen, an welchen die an jenen Salzen beobachteten Resultate bestätigt u. erweitert werden konnten. Die Vf. besprechen die möglichen Isomeriefälle, die besonders dadurch sehr zahlreich sein können, daß das Propylendiamin ein asymmetrisches C enthält, so daß bei 1,2 Verb. 3, bei 1,6 Verb. 2 Möglichkeiten für die gegenseitigen Stellungen der an die Kobaltatome geketteten Propylendiaminmoleküle zu erwarten sind. Von den Isomeren ist bis jetzt nur eine trans- (praseo) und eine cis- (violeo) Reihe dargestellt worden. Zur Unters. der aktiven Isomeren wird von den aktiven Propylendiaminen auszugehen sein; bis jetzt sind solche aber noch nicht dargestellt worden. Denn die Angabe BAUMANNs über die Spaltungsmöglichkeit mit Hilfe des wein-sauren Salzes hat sich nicht bestätigt.

Die dargestellten Salze sind wie die der Alkylendiaminreihe intensiv grasgrün, aber sehr ll, das Nitrat der Äthylenreihe ist dagegen fast unl. Zwei Cl sind nicht ionogen gebunden, die Stabilität des Komplexes $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]$ ist viel geringer als diejenige des Komplexes $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]$. Während z. B. das saure Chlorid $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ durch längeres Erhitzen auf 105° in neutrales Chlorid übergeführt werden kann, verwandelt sich das 1,2-Dichlorosalz des Propylendiamins in das stereoisomere Violeochlorid, das weniger beständig ist als das Äthylendiaminsalz. Geringe Mengen S. veranlassen die Rückverwandlung.

Experimenteller Teil. I. *trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze*. *Saures Chlorid* $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Darst. durch Einleiten von Luft in eine Lsg. von 150 g $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, gel. in 2 l W. + 50 g Propylendiaminmonohydrat, gel. in $\frac{1}{2}$ l W. und erhitzen, nachdem ca. 1 l konz. HCl hinzugesetzt ist. Die auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampfte Lsg. scheidet große, dunkelgrüne, rhombische Tafeln ab, die in W. u. A. l. sind. — Aus der alkoh. Lsg. (A. von 95%) scheidet Ä. das *neutrale Chlorid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl}$, in hellgrünen, krystallinischen Blättchen aus, von denen 1 g in 2,7 ccm k. W. l. sind. In 95%ig. A. löst sich das Chlorid wenig, in absol. A. fast garnicht. — *Bromid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. B. aus dem Chlorid + KBr, mattgrünes, in W. sl. Pulver. — *Jodid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{J}$. B. wie voriges, sehr zers. — *Nitrat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mattgrüner, krystallinischer Nd. — *Rhodanat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{SCN}$. B. wie das Jodid mit KSCN, matter, hellgrüner Nd. — *Dithionat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$. B. aus dem Chlorid und Natriumdithionat. Kleine,

grüne, glänzende Nadelchen. — *Pernanganat*, $[\text{Cl}_2\text{CO pn}_2]_2\text{MnO}_4$. B. aus dem Praseosalz mit KMnO_4 , feinkristallisierten, im Trockenschrank erhitzt, verpuffender Nd. — *Bisulfat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{SO}_4\text{H}$. Kristallinischer Nd. von kleinen, grünen Nadelchen. *Silbersalz des Bisulfats*, $\{[\text{Cl}_2\text{CO pn}_2]_2\text{SO}_4\text{Ag}\}_2 + \text{AgNO}_3$. B. aus der Lsg. des Sulfats + konz. AgNO_3 -Lsg., malachitgrüne, in Wasser zll. Schuppen. — *Chloroplateat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{PtCl}_6$, hexagonale Prismen. — *Chloroplatooat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{PtCl}_4$. B. aus dem Chlorid und einer salzsäurehaltigen Lsg. von Kaliumplatinchlorür, mattgrünes, feinkristallinisches Pulver. — *Chloroauriat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{AuCl}_4$, nadelförmige, grasgrüne Kristalle. — *Chloromercuroat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_2$. B. aus dem Chlorid u. HgCl_2 , 1. dunkelgrüne, rhombische Kristalle, 2. hellgrüne, spitze Nadeln, 3. grasgrüne, kleine Schüppchen. — *Ferricyanid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. B. aus dem Chlorid und K_3FeCN_6 , sattgrünes Pulver.

II. *cis-Dichlorodipropylendiaminkobaltisalz*. *Chlorid*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]\text{Cl}$. Darst. durch Erhitzen einer Lsg. des Praseochlorids bis zum Eindampfen u. Trocknen bei 105° zur Gewichtskonstanz. Die Umwandlung ist fast quantitativ. Die Darst. gelingt auch durch Erhitzen des sauren Chlorids. Die wss., dunkelviolette Lsg. des 1,2-Dichlorochlorids wird beim Stehen violett. — *Dithionat*, $[\text{Cl}_2\text{Co pn}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$. B. aus Violeochlorid und Natriumdithionat. Gemenge von roten und grünen Kristallen. Letztere sind das 1,6-Dichlorodithionat, erstere das Dithionat einer Aq.reihe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2225—35. 8/6. [28/4.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

W. P. Jorissen u. W. E. Ringer, *Chemische Wirkungen der Radiumstrahlen*. In einem ausführlich beschriebenen App., der dem von BUNSEN u. ROSCOE benutzten nachgebildet ist, haben Vff. die Einw. von Ra-Strahlen auf *Chlorknallgas* untersucht und eine sehr deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Auf *gewöhnliches Knallgas* dagegen, ob trocken oder feucht, blieb die Ggw. eines Ra-Präparates ohne jede bemerkbare Wrkg. Aus einer Lsg. von 0,5 g *Jodoform* in 50 g Chloroform wurden unter der Einw. von Ra-Strahlen 0,364 g Jod abgeschieden = 75,2%, während in derselben Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Ra, 0,091 g = 18,8% abgeschieden wurden. Bemerkenswert war dabei, daß die Lsg. bei der Ra-Belichtung weniger tief gefärbt wurde, aber viel mehr rot als bei Sonnenlicht, und weiter noch, daß Gleichgewicht auch nach 4 Wochen noch nicht eingetreten war. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 12. 157—74. Juni 1907. [Juli 1904 bis Juli 1906.] Helder.) LEIMBACH.

K. A. Hofmann und V. Wölfl, *Das radioaktive Blei und die Grignardsche Reaktion als analytisches Hilfsmittel*. (cf. HOFMANN, GONDER und WÖLFL, Ann. der Physik [4] 15. 615; C. 1904. II. 1689.) Durch quantitative physikalische Messungen stellten STEFAN MEYER u. v. SCHWEIDLER (Sitzungsber. KK. Akad. Wiss. Wien 114. IIa. Juli. [1905]; 115. IIa. 63. [1906]) fest, daß im *Radioblei* ein sich umwandelnder, strahlenloser Stoff, von ihnen Radium D genannt, vorhanden ist, der nacheinander in Radium E₁ (strahlenlos), Radium E₂ (β-strahlend), Radium F (α-strahlend) übergeht. In dieser Reihe ist die zu den Schwermetallen gehörige Gruppe der Uranabkömmlinge enthalten. Vff. suchten, die analytische Charakteristik von Radium D und F möglichst zu vervollständigen, um die Isolierung der einzelnen Glieder zu erreichen.

Aus salzsaurem Wismut-*Polonium*- u. aus RaD u. RaF enthaltenden Radiobleichloridlsgg. ließ sich durch Cu, Pb, Ag, Pd, Pt nur RaF (*Radiotellur*) und kein länger wirksamer Stoff abscheiden. Aus Mutterlaugen aus Bi-freier Radiobleichloridlsg. konnte durch eine alkoh. Mischung von HCl und H_2SO_4 eine sehr viel α-Strahlen aussendende Substanz erhalten werden, die bis auf die bedeutendere Löslichkeit des Sulfates analytisch mit Pb übereinstimmte. Danach besitzt RaF ana-

lytisch einen Mischcharakter von Bi, Pb, Te oder muß diesen nach Art eines Gliedes der Schwefelgruppe durch chemische Bindung anhaften. Für letzteres spricht, daß selbst Edelmetalle RaF aus Lsgg. sehr stark aufnehmen; auch wird RaF bei der Elektrolyse von Radiobleiacetat oder -nitrat außer an der Kathode in sehr beträchtlichem Maße an der Anode abgeschieden. Dem RaF schließt sich in seinem Verh. das β -strahlende, äußerst vergängliche RaE, an.

Schneller als durch teilweise Krystallisation des Chlorides aus W. oder besser starker HCl läßt sich das leichter flüchtige Radium D durch Destillation des radioaktiven Bleichlorids in Ggw. von NH_4Cl anreichern. RaF und RaE entfernt man aus dem Destillat durch wiederholtes Krystallisieren aus HCl. Die Fällung der ersten Krystalle mit H_2S gab ein Sulfid, das erst allmählich α - und β -Aktivität (dann aber in höherem Grade als das Ausgangsmaterial) entfaltete. Bei der Elektrolyse von Nitrat- u. Acetatlgg. wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an Hg-Kathode erheblich konz. Als Sulfat gab RaD nach mehreren Monaten *Heliumlinien*, RaE u. RaF dagegen nicht. Radiumemanation zeigte kein Präparat. Beim Zusammenschmelzen von Radiobleichlorid mit Ag werden nur RaE und RaF reduziert, durch Zn auch RaD.

Günstigere Bedingungen zur Isolierung von RaD bietet ein von Vf. mit G. Ebert ausgearbeitetes Verf. der Überführung von Chlorblei in *Bleitetraphenyl*, $\text{PbC}_{24}\text{H}_{20}$, (F. 229° , farblose, doppelbrechende Prismen mit paralleler Auslöschung; gibt mit Mischung von 3 Vol. konz. H_2SO_4 u. 1 Vol. rauchender HNO_3 braunrote, später kirschrote Färbung; nach längerer Einw. lassen sich aus der Lsg. weiße Prismen, die beim Erhitzen verpuffen u. dabei Geruch nach Nitrobenzol entwickeln, durch viel W. fällen). Man schüttelt Phenylmagnesiumbromid aus Mg-Spänen (mit Br_2 aktiviert) und Brombenzol in abs. Ä. mit möglichst feinpulvrigem, in Bzl. aufgeschlämmtem, völlig trockenem Chlorblei mehrere Stunden, filtriert (wäscht den Rückstand mit Bzl.), engt auf $\frac{1}{8}$ ein, schüttelt mit W. aus, trocknet, filtriert, dampft zur Trockne, entfernt Diphenyl durch Ausziehen mit Ligroin oder Gasolin und krystallisiert aus Bzl. um. Dieses Verf. ist sehr allgemein brauchbar um Metalle, die keine Phenylverb. liefern (oder ihre kolloidalen Lsgg. in Ä., z. B. Au, Ag, Pt) zu isolieren. RaF (infolge einer sekundären Rk.) und RaD gehen in den Rückstand, RaE findet sich in dem beim Schütteln der Benzolleg. mit W. sich auscheidenden Magnesienschlamm, in die Phenylverb. geht nur sehr schwach wirksames Pb über. Bei der Wiederholung des Verf. mit dem Rückstand trat unter Beteiligung des O_2 der Luft eine fuchsinrote Färbung auf, die durch Feuchtigkeit verschwand. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2425—30. 8/6. [30/4.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.)

GROSCHUFF.

I. Bellucci und N. Parravano, *Über die kolloidale Bleisäure*. (Gaz. chim. ital. 37. I. 171—84. — C. 1907. I. 222 u. 528.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

R. Nasini, *Die optischen Wirkungen von ungesättigten Atomgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft*. Scharfe Prioritätsreklamation gegenüber BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 878 u. 1153; C. 1907. I. 1099 u. 1178). 1886 sagte BRÜHL, daß die Dispersion in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Refraktion und Konstitution stünde, und nimmt 1907 für sich die Ehre in Anspruch, Gesetze gefunden zu haben, auf deren Bestehen der Vf. schon 1885 hingewiesen hat. Die Spezialgesetze BRÜHLs stehen im Widerspruch mit seinem Fundamentalgesetz. Der Ausdruck „Exaltation“ stammt von NASINI, der bei der Zusammenstellung der

Literatur nicht erwähnt wird. Ebenso hat der Vf. die optischen Eigenschaften der heterocyclischen Verbb. bereits 1894 klargestellt („optische Depression“). Die damals ausgesprochenen Ansichten stimmen mit den modernen Anschauungen über den Valenzbegriff überein. BRÜHL erwähnt weder die Messungen, noch die Theorien des Vfs. Nur an einer Stelle beschuldigt BRÜHL den Vf., das ganze Gebiet der Spektrochemie durch seine Kritiken diskreditiert zu haben, obwohl BRÜHL nunmehr zu denselben Anschauungen kommt, die der Vf. seit 1884 ausspricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 810—17. 5/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

Giuseppe Oddo, *Über die Mesohydrie*. (Gaz. chim ital. 37. I. 83—105. — C. 1906. II. 1811; 1907. I. 622.) ROTH-Cöthen.

J. Meunier, *Über die explosiven Gemische von Luft und Äther*. (Vgl. S. 29). Zunächst erklärt Vf., die Arbeit von O. BOUDOUARD u. H. LE CHATELIER aus dem Jahre 1898 (vgl. S. 29) nicht gekannt zu haben. — Weiter hat Vf. gefunden, daß es nicht notwendig ist, Gefäße von 1 l Fassungsvermögen zu verwenden, um die untere und obere Entflammungsgrenze genau und rasch bestimmen zu können. So erhielt Vf. in einem Röhrchen von 190 ccm Fassungsvermögen mit 1 Tropfen Ä. von 11 mg Gewicht und in einem Röhrchen von 252 ccm Rauminhalt mit 1 Tropfen Ä. von 15 mg Gewicht genau die untere Entflammungsgrenze. Demnach liegt diese Grenze, auf 1 l Luft berechnet, bei 58, bzw. 59 mg Ä. Die obere Entflammungsgrenze scheint bei 195 mg, also rund 200 mg Ä. erreicht zu sein.

Bei der unteren Entflammungsgrenze entzündet sich das Gemisch durch eine Flamme ohne Knall. Unterhalb dieser Grenze verbrennt ein Streichholz in dem Gemisch, ohne dieses zu entzünden. Bei einem Äthergehalt von 100 mg pro l Luft beginnt die Explosion eine heftige zu werden; sie erreicht bei 120—150 mg Ä. das Maximum der Heftigkeit, um von 175 mg Ä. ab an Stärke wieder nachzulassen. Von 200 mg Ä. ab bringt das Gemisch ein brennendes Streichholz zum Erlöschen. — Im Anschluß hieran erörtert Vf. die Nutzanwendung dieser Bestst. für gewisse technische Betriebe und Lagerräume. Wegen der Schwere der Ätherdämpfe sind vor allem die unteren Luftschichten eines Raumes zu prüfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1107—8. 21/5*.j.) DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der Alkohole durch amorphen Phosphor und die Phosphate*. Amorpher, violetter P des Handels, D. 2,165 zers. die Alkohole auf katalytischem Wege in W. und Äthylen-KW-stoff. Die reduzierende Wrkg. des P: $3 C_2H_5OH + 2 P = P(OH)_3 + PH_3 + 3 C_2H_4$ tritt erst oberhalb 180° in Erscheinung. Der PH_3 ist dem KW-stoff nur in Spuren oder äußerst geringen Mengen beigemischt und kann durch Waschen des Gases mit einer konz. w. $CuSO_4$ -Lsg. leicht entfernt werden. Geeigneter für die Darst. der Olefine als amorpher P, dessen Katalysierungsvermögen mit der Handelssorte wechselt, ist reines, vorher im Pt-Tiegel ausgeglühtes Aluminiumphosphat, $AlPO_4$, in der Form eines staubfeinen Pulvers. Äthylalkohol entwickelt in Ggw. von $AlPO_4$ bei 380° reichlich Äthylen, Propanol-1 bei 340° reichlich Propylen, Butanol-1 bei 320° ein Gemisch von 27% Isobutylen u. 73% Buten-1, Isobutylalkohol bei 310° ein Gemisch von 68,5% Isobutylen und 31,5% Buten-1, Trimethylcarbinol bei 200° reichlich reines Isobutylen, Isopropylalkohol bei 300° in ausgezeichnete Ausbeute Propen, Gärungsamylalkohol zwischen 300 u. 350° ein Gemisch von Methyl-2-buten-3 und Methyl-2-buten-1 mit geringen Mengen von Trimethyläthylen u. Penten-1. Tertiärer Amylalkohol liefert Trimethyläthylen, n.-Oktylalkohol α -Oktylen vom Kp. 122—123°, sek.-Oktylalkohol ein Oktylen vom Kp. 120,5—121,5°. Ebenso zerfallen die cyclischen Alkohole, wie Cyclohexanol, die 3 Methylcyclohexanole, 1,3,4-Dimethylcyclohexanol u.

Menthol zwischen 300 u. 400° glatt in W. und die entsprechenden Cyclene. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1109—11. [21/5*.] DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Über Cholesterin. IX.* Da sich eine Reihe von Oxydationsprod. des Cholesterins von einem cyclischen Umwandlungsprod. dieses ungesättigten A. abzuleiten schien, hat Vf. nunmehr versucht, dieses gesättigte cyclische Isomere selbst darzustellen. Dieses gelang durch Anwendung von fertig gebildetem Na-Amylat als Kondensationsmittel. Es wurde *ein mit dem Cholesterin isomerer Alkohol* erhalten, der, im Gegensatz zum Cholesterin, sich gegen Br als gesättigt erwies und auch die Farbenrkk. dieser Körperklasse nicht lieferte. Im Einklang mit der Annahme, daß bei der Oxydation des Cholesterins ein neuer Ringschluß innerhalb des Moleküls stattfinden dürfte, wird man die Rkk. dieses „*Cyclocholesterins*“ dahin deuten können, daß sich die doppelte Bindung des Cholesterins in eine cyclische umgewandelt hat. — Die Übereinstimmung, die dieser Körper in seinen Eigenschaften mit dem von ABDERHALDEN und DIELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 885. 1371; C. 1906. I. 1228. 1649), sowie NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1157; C. 1906. I. 1326) aus Cholesterin durch Behandeln mit sd. Amylalkohol und Na erhaltenen gesättigten A., dem „*α-Cholestanol*“, bezw. „*Dihydrocholesterin*“, zeigte, nötigte zu einer genaueren Vergleichung, die zu dem Ergebnis führte, daß alle diese Körper identisch sind. Bei der Behandlung des Cholesterins mit nascierendem H (aus Na u. Amylalkohol) tritt mithin keine Reduktion ein, sondern lediglich eine durch das gebildete Na-Amylat bewirkte Umlagerung innerhalb des Moleküls. — Vf. erhielt sein *Cyclocholesterin*, C₂₇H₄₆O, durch 8-stdg. Kochen von Na-Amylatlg. mit Cholesterin. Dünne Prismen aus A.; sintert bei 118° u. ist bei 126—127° vollständig geschmolzen. Genau das gleiche Verhalten zeigte das nach der Vorschrift von DIELS u. ABDERHALDEN bereitete *α-Cholestanol*. Auch das zugehörige Keton und das Benzoat erwiesen sich als identisch mit den von DIELS u. ABDERHALDEN beschriebenen Verbb. — Zwecks Beantwortung der Frage, ob das *α-Cholestanol* identisch sei mit dem *Koprosterin*, das bei der Darmfäulnis aus Cholesterin durch Reduktion entsteht, hat Vf. ein Koprosterinpräparat vom F. 97° mit *α-Cholestanol*, F. 119—126°, verrieben und konstatiert, daß eine beträchtliche Depression des F. (77—88°) stattfindet. Mithin besteht keine Identität. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637—39. 8/6. [18/5.] Freiburg i. B. Mediz. Abt. d. Univ.-Lab.)

STELZNER.

E. Paternò u. R. Spallino, *Untersuchungen über die Konstitution des Dioxyäthylens.* (Gaz. chim. ital. 37. I. 106—11. — C. 1907. I. 1103.) ROTH-Cöthen.

André Kling u. Paul Roy, *Einwirkung von Magnesiumamalgam auf die Aldehyde.* Vf. haben die Verss. von L. MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 472; C. 1902. I. 743) fortgesetzt, wobei sie Bzl. als Lösungsmittel verwendeten. Das Reaktionsprod. wurde in k., mit H₂SO₄ schwach angesäuertes W. gegossen, die wss. Schicht durch K₂CO₃ genau neutralisiert, bei 40° zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Chlf. erschöpft. Bei allen Rkk. bildete sich stets eine beträchtliche Menge Harz, wodurch die Ausbeuten stark herabgedrückt wurden. — *Trioxymethylen* tritt weder in der Kälte, noch in der Wärme mit Mg-Amalgam in Rk. — *Acetaldehyd* reagiert sehr lebhaft unter B. von *Aldolglykol*, CH₃·CHOH·CH₂·CH₂·OH, K_{P70}. 203—204°, u. nicht, wie MEUNIER angegeben hat, von *Butandiol-2,3*; Ausbeute 15%. — *Propylaldehyd* liefert in wenig lebhafter Rk. ein Gemisch von *Methyl-2-pentandiol-1,3* (TALBERG), CH₃·CH₂·CHOH·CH(CH₃)·CH₂·OH, F. —33°, K_{P70}. 214—215°, K_{P70}. 174°, K_{P75}. des *Monoacetins* 178—180°, mit dessen Propion säureester. Ausbeute 10—12%. — Bei der Einw. von Mg-Amalgam auf *Benzaldehyde*.

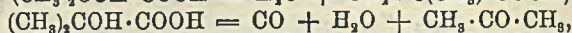
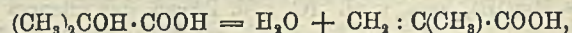
hyd entsteht Magnesiumbenzoat, *Benzoessäurebenzylester* und etwas *Isohydrobenzoin* vom F. 125°. — *Chloral* reagiert mit Mg-Amalgam nicht.

Das Mg-Amalgam bewirkt bei den Aldehyden der Fettreihe Aldolkondensation und nachfolgende Reduktion des gebildeten Aldols. Der Aldehyd dürfte in den beiden desmotropen Formen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ u. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH}$, reagieren und mit dem Mg den Komplex $\text{CH}_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle \text{CHOH}$ bilden, der dann durch W. in $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ zers. wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1111—14. [21/5*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der aliphatischen Diketone*. α -Dione: *Diacetyl* liefert bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 140—150° ein Gemisch aus nahezu gleichen Mengen *Butanolon-2,3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und *Butandiol-2,3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$. — β -Dione: *Acetylaceton* erleidet unter dem Einfluß von Ni u. H bei 150° zu 75% eine Spaltung in Aldehyd und Aceton: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, welche beide z. T. weiter zu Äthyl- u. Isopropylalkohol reduziert werden. Etwa 25% des Acetylacetons gehen in *Pentanolon-2,4*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Fl. von durchdringendem Ketongeruch, D_{15}^{20} 0,9677, $n_D^{16} = 1,4292$, Mol.-Refr. 27,1, ber. 26,8, über. *Phenylhydrazon* des Pentanolons, F. 98°. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die n. Reduktion immer mehr ab, die Spaltung entsprechend zu. *Methylacetylaceton* wird in Ggw. von Ni u. H bei 170° ausschließlich gespalten; das Reaktionsprod. ist ein Gemisch aus Acetaldehyd, Äthylalkohol, Butanon u. *Butanol-2*. — γ -Dione: *Acetylaceton* wird durch H in Ggw. von Ni bei 190° vollständig zu Diallyldihydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, reduziert, welches jedoch sofort in H_2O u. *Oxyhexan-2,5*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O}$, farblose Fl., Kp. 90 bis 92°, D_{17}^{20} 0,833, $n_D^{17} = 1,4051$, Mol.-Refr. 29,3, ber. 29,2, wl. in W., l. in konz. H_2SO_4 , zerfällt. Als Nebenprod. trat in geringer Menge Propanol-2 auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1086—89. [21/5*].) DÜSTERBEHN.

James Codrington Crocker, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Amide*. OSTWALD hat die Hydrolysegeschwindigkeit von Acetamid nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{Cl}$ zur Bestimmung der Stärke von SS. benutzt. (Journ. f. prakt. Ch. 27. 1. 1883.) Der Vf. variiert das Amid, um konstitutive Einflüsse zu untersuchen. Der Verlauf der Rk. wurde durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Aus dieser konnte allerdings nicht direkt die Zus. der Lsg. berechnet werden, doch diente zu diesem Zwecke folgendes Verf.: Die Leitfähigkeit eines bekannten Gemisches wurde zeitlich verfolgt u. dann durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ der Anfangswert für dieses Gemisch berechnet. Diese Anfangswerte ergaben als Funktionen der Mischungskonzentrationen eine empirische Kurve, mit deren Hilfe die jeweilige Zus. einer Lsg. berechnet werden konnte. Die Unters. wurde an den folgenden Amiden ausgeführt: *Formamid*, *Propionamid*, *Acetamid*, *Isobuttersäureamid*, *Capronsäureamid*, *Buttersäureamid*, *Valeriansäureamid*. Die Reaktionsfähigkeit nimmt in dieser Reihenfolge ab; die relativen Werte sind unabhängig von der Temperatur (40—80°). Die Rkk. verlaufen streng bimolekular; die Geschwindigkeitskonstante steigt stark mit wachsender Temperatur nach der Gleichung: $\log k = \log k_0 + B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$. Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit des Amids u. der Stärke der zugehörigen S. besteht ein angenäherter, aber kein strenger Parallelismus. (Proceedings Chem. Soc. 23. 63. [21/2*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 593—612. April. Chem. Department, Polytechnic. Chelsea. London S.W.) SACKUR.

E. Blaise und P. Bagard, *Stereoisomerie in der Gruppe der ungesättigten, α -acyclischen Säuren*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1906. II. 106.) Nachzutragen ist folgendes: I. Einw. der Hitze auf die α -Oxy- α -methylpropionsäure: Beim Erhitzen der α -Oxy- α -methylpropionsäure unter n. Druck entstehen 48% Aceton, 13% *Methacrylsäure*, Kp₁₁, 60–63°, und 30% *Lactid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, Krystalle aus PAe., F. 71°, siedet unter n. Druck ohne Zers.:



II. Einw. der Hitze auf die α -Oxy- α -methylbuttersäure: Die nach dem Verf. von BÖCKING dargestellte, sorgfältig von jeder Spur HCl befreite *Oxymethylbuttersäure* liefert beim Erhitzen unter n. Druck 10% Methyläthylketon, 17% *Angelicasäure*, 18% *Tiglinsäure* und 25% *Lactid*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, F. 29°, sd. unter n. Druck unzers. — Derivate der *Angelica-* u. *Tiglinsäure*: *Angelicasäureanilid*, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Anilin u. *Angelicasäureäthylester*, wobei das Reaktionsprod. nur durch W., nicht durch verd. H_2SO_4 zers. werden darf, Krystalle aus Bzl., F. 126°. — *Angelicasäure- β -naphthylamid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, dargestellt wie das Anilid, Krystalle aus Bzl., F. 135°. — *Tiglylchlorid*, Kp₁₂, 45°. — *Tiglinsäureanilid*, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lsg., Krystalle aus PAe., F. 77°. — *Tiglinsäure- β -naphthylamid*, F. 96°.

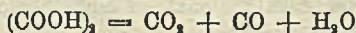
III. Einw. der Hitze auf die α -Oxy- α -äthylbuttersäure: Die nach FRANKLAND u. DUPPA aus Oxalester und Jodäthyl in Ggw. von Zn u. absol. Ä. dargestellte *Oxyäthylbuttersäure* liefert beim Erhitzen unter n. Druck neben etwas *Diäthylketon* (*Semicarbazon*, F. 139°) 55% *labile α -Äthyl- β -methylacrylsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, Kp₁₀, 107–108°, E. – 40°, F. – 35°, aber kein *Lactid*. — Derivate der labilen α -Äthyl- β -methylacrylsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cu}$, dunkelgrüne Krystalle aus verd. Holzgeist, fast unl. in W. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Zn}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus verd. Holzgeist, die sich bei 110° teilweise zers. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Nadeln, deren Löslichkeit in W. bei 15° am größten ist, und die sich bei 110° zers. *Äthylester*, aus 4 g S., 4 g absol. A. und 0,4 g H_2SO_4 , farblose Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp., 52°. *Anilid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus dem Äthylester der S., $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. Anilin, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 97°. Aus der labilen S. und sd. Anilin entsteht nur das stabile Anilid, aus der labilen S. u. Phenylisocyanat bei 120° ein Gemisch der beiden isomeren Säureanhydride. *β -Naphthylamid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, erhalten wie das Anilid, Krystalle aus sd. Bzl., F. 127°, swl. in k. Bzl. Auf tropfenweisen Zusatz von 2 At. Brom, gel. in CS_2 , zu 1 Mol. der labilen S., ebenfalls in CS_2 -Lsg., bei 0° entsteht ein Gemisch der 2 isomeren Dibromide, von denen das der labilen S. entsprechende bei 109° schm. — Stabile α -Äthyl- β -methylacrylsäure u. ihre Derivate: *α -Äthyl- β -oxybuttersäureäthylester*, aus α -Brombuttersäureäthylester u. Acetaldehyd in Ggw. von Zn, Kp₁₀, 110–112°. Durch Dest. eines Gemisches von 45 g dieses Esters, 78 g Bzl. und 19 g P_2O_5 im Ölbad unter n. Druck erhält man den korrespondierenden ungesättigten Ester, Kp. 158–159°, und durch Verseifung desselben die *stabile α -Äthyl- β -methylacrylsäure*, F. 45°, Kp₁₃, 109°. *Chlorid*, Kp₁₃, 54°. *Anilid*, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lsg., Nadeln aus Essigester, F. 95°. — *β -Naphthylamid*, Nadeln aus Bzl., F. 96°, in Bzl. leichter l. als das Derivat der labilen S. Das Ca-Salz der stabilen S. krystallisiert ebenfalls mit 4 Mol. W., scheint aber bei 15° kein Löslichkeitsmaximum zu besitzen. Das Zn-Salz der stabilen S., welches ebenfalls mit 1 Mol. W. krystallisiert, kann ohne merkliche Zers. bei 110° getrocknet

werden. — Übergang der labilen Form in die stabile Modifikation: Erhitzen mit Pyridin und W. auf 120°, Kochen mit 10%ig. Kalilauge oder Einw. von sd. verd. H₂SO₄ ruft eine Umwandlung der labilen in die stabile Form nicht hervor, dagegen tritt die Umwandlung in die stabile Form augenblicklich ein, wenn man die labile S. mit einigen Tropfen konz. HBr versetzt oder aber mit PCl₃ behandelt.

IV. Einw. der Hitze auf die α -Propyl- α -oxy-n.-valeriansäure: Die nach dem Verf. von RAFALSKY aus Propyljodid und Oxalester dargestellte Propyloxyvaleriansäure liefert beim Erhitzen unter n. Druck 2% Dipropylketon, Kp. 144° (Semicarbazon, F. 133°), 58% labile α -Propyl- β -äthylacrylsäure, C₂H₅·CH : C(C₃H₇)·COOH, Kp₈. 116°, erstarrt bei -80° noch nicht, 5% α -Propyl- β,γ -pentensäure, CH₃·CH : CH·CH(C₃H₇)·COOH, und 5% α -Propyl- γ -methylbutyrolacton. — Derivate der labilen α -Propyl- β -äthylacrylsäure: C₁₈H₂₄O₄Ca·2H₂O, Nadeln. Äthylester, aus 7 g S., 5,5 g absol. A. u. 1,1 g H₂SO₄, farblose Fl., Kp₁₀. 77—78°. Anilid, aus dem Äthylester, C₂H₅MgBr und Anilin, Krystalle aus PAe., F. 40—41°. β -Naphthylamid, Krystalle aus PAe., F. 104°. — Die stabile α -Propyl- β -äthylacrylsäure ist nur durch Einw. von Diäthylanilin auf α -Brom- α -propyl-n.-valeriansäureester zu erhalten. Die Einw. von P₂O₅ auf α -Oxy- α -propyl-n.-valeriansäureäthylester führt zu einem Gemisch von α -Propyl- β,γ -pentensäure mit nur wenig stabiler α -Propyl- β -äthylacrylsäure. α -Propyl- β -oxy-n.-valeriansäureäthylester, CH₃·CH₂·CHOH·CH(C₃H₇)·COOC₂H₅, aus α -Brom-n.-valeriansäureester u. Propanal in Ggw. von Zn, farblose Fl., Kp₈. 105°, liefert andererseits bei der Dehydratation mittels P₂O₅ ausschließlich α -Propyl- β,γ -pentensäure, Fl., Kp₁₀. 120—121°, erstarrt selbst bei -80° noch nicht, bzw. das korrespondierende α -Propyl- γ -methylbutyrolacton CH₃·CH·CH₂·CH(C₃H₇)·CO·O, bewegliche, nach Minze riechende Fl., Kp₁₀. 109°; Hydrazinolacton, Nadeln aus Essigester, F. 138°. — Derivate der α -Propyl- β,γ -pentensäure: Chlorid, CH₃·CH : CH·CH(C₃H₇)·COCl, Fl., Kp₁₀. 66—67°. Anilid, aus dem Chlorid und Anilin in äth. Lsg., Krystalle aus PAe., F. 72°. β -Naphthylamid, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 117°. — α -Brom- α -propyl-n.-valeriansäureäthylester, durch Bromieren des Dipropylacetylchlorids und Eingießen des Reaktionsprod. in absol. A., Fl., Kp₈. 99—100°. Durch zweistündiges Erhitzen dieses Esters mit Diäthylanilin am Rückflußkühler u. Verseifen des resultierenden ungesättigten Esters vom Kp₈. 76—77° entsteht als Hauptprod. die stabile α -Propyl- β -äthylacrylsäure, Krystalle aus PAe., F. 36°, neben geringen Mengen des labilen Isomeren und etwas α -Propyl- β,γ -pentensäure. — Derivate der stabilen α -Propyl- β -äthylacrylsäure: Äthylester, C₂H₅·CH : C(C₃H₇)·COOC₂H₅, Fl., Kp₁₀. 83°. Chlorid, Fl., Kp₈. 74°. Anilid, aus dem Chlorid u. Anilin, Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 68°. β -Naphthylamid, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 89°. — Die Umwandlung des labilen in das stabile Isomere erfolgt glatt durch Einw. von PCl₃ auf die labile S.; es entsteht das Chlorid der stabilen S., welches unter dem Einfluß von wss. Pyridinlg. in die stabile S. selbst übergeht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 111—43. Mai.)

DÜSTERBEHN.

D. M. Lichty, Die chemische Kinetik der Zersetzung von Oxalsäure in konzentrierter Schwefelsäure. (Kurzes Ref. nach Ztschr. f. Elektrochem. 12. 459; C. 1906. II. 596.) Nachzutragen ist: Der Temperaturkoeffizient der untersuchten Rk., des Zerfalls der Oxalsäure in konz. H₂SO₄ nach der Gleichung:



ist außerordentlich hoch und beträgt in verschiedenen konz. S. 3,35—4,42 pro 10° Temperaturdifferenz (gemessen zwischen 25 und 70°). Zusatz von W. wirkt sehr stark verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit in konz. H₂SO₄. Die Messung

der Zersetzungsgeschwindigkeit von Oxalsäure in konz. H_2SO_4 liefert daher eine äußerst empfindliche Methode zur *Best. des Wassergehaltes konz. Schwefelsäure*. Eine andere empfehlenswerte, einfachere, wenn auch nicht ganz so empfindliche Methode ist die Best. der spezifischen Leitfähigkeit der S., die, wie Vf. zeigt, die üblichen analytischen Methoden weit an Genauigkeit übertrifft. — Die Tabellen für die *spezifischen Leitfähigkeiten konz. Schwefelsäure* von einem Gehalt von 0,01—20% H_2O bei 25, 45 und 70° sowie für die entsprechenden Geschwindigkeiten obiger Rk. müssen im Original nachgesehen werden.

In nicht sehr stark konz. H_2SO_4 (von einem Gehalt von 0,6% W. an) verläuft der Zerfall der Oxalsäure als monomolekulare Rk. In stark konz. Säure (bis zu einem Gehalt von 0,6% W.) ist der Verlauf nach den kinetischen Messungen offenbar ein komplizierter. Es scheint, daß der Zerfall hier über eine intermediäre instabile Verb., vielleicht $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{C} > \text{O} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ oder: $\begin{matrix} \text{CO}-\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{O} \end{matrix} \text{SO}_2$ verläuft. Ein dem Minimum der Leitfähigkeit konz. H_2SO_4 (cf. KNIETSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4069; C. 1902. I. 282) entsprechender Knickpunkt ist in der Kurve für den Einfluß des W. auf den Zerfall der Oxalsäure nicht vorhanden. (Journ. of Physical Chem. 11. 225 bis 272. März 1907. [Dez. 1906.] Heidelberg. Phys.-chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab. und Ann Arbor. Mich. U. S. A.)
BRILL.

Richard C. Lord, *Eine Untersuchung der Kobaltdoppelmalonate*. Die Darstellung dieser Doppelsalze erfolgt durch Fällen von $\text{Co}(\text{OH})_2$ aus Kobaltnitratlsg. und Erhitzen des frisch dargestellten, gut mit W. ausgewaschenen und noch feuchten $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Schlammes am Wasserbad mit Malonsäure, Abfiltrieren vom Überschuß von $\text{Co}(\text{OH})_2$ und Eindampfen der Lsg. zusammen mit einer äquivalenten Lsg. von Alkalimalonat. Beim langsamen Verdampfen der sauren Lsg. kristallisieren die Doppelsalze aus. Die Analyse der Salze geschieht, indem der Komplex durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder konz. HCl aufgebrochen, und in der Lsg. das Co elektrolytisch bestimmt wird.

Neutrales Kobaltmalonat, $\text{CoMal} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tiefrote, kleine Krystalle. D. 2,279, wl. in W. — *Saures Kobaltmalonat*, $\text{H}_2\text{CoMal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B., wenn der $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Schlamm trocken ist. Fleischfarbene, krustenförmige Krystalle. Geht beim Lösen in W. in das neutrale Salz über. — *Ammoniumkobaltmalonat*, $(\text{NH}_4)_2\text{CoMal}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 1,804. Löslichkeit bei 18° in W.: 10,61 g anhydriertes Salz zu 100 g Lsg. — *Kaliumkobaltmalonat*, $\text{K}_2\text{CoMal}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 2,234. Löslichkeit bei 18°: 4,26 g wasserfreies Salz zu 100 g wss. Lsg. — *Rubidiumkobaltmalonat*, $\text{Rb}_2\text{CoMal}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 2,131. — *Caesiumkobaltmalonat*, $\text{CsCoMal}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. D. 2,682. 14,23 g wasserfreies Salz in W. bei 18° zu 100 g Lsg. l.

Um festzustellen, ob und welche komplexen Ionen in den wss. Lsgg. dieser Doppelsalze vorhanden sind, werden ihre Leitfähigkeiten, sowie die Leitfähigkeiten von *Alkalimalonaten* allein und *Kobaltmalonat* allein gemessen. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit eines Doppelmalonats viel größer ist als die Summe der Leitfähigkeiten des Kobaltmalonats und des entsprechenden einfachen Alkalimalonats, und zwar wird die Differenz mit steigender Verdünnung größer. Es tritt also Komplexbildung ein, worauf übrigens schon die Farbänderung von Helrot in Purpurrot deutet, die bei Zusatz von Alkalimalonat zu Kobaltmalonat eintritt. Da Co aus den Lsgg. in üblicher Weise gefällt werden kann, sind die Doppelsalze offenbar

bis zu einem gewissen Grad nach dem Schema $\overset{+}{\text{M}}_2 | \overset{-}{\text{CoMal}}_2$ (M ein Alkalimetall) dissoziiert. Da aber Überführungsverss. zeigen, daß Kobalt sowohl zur Anode als

auch zur Kathode wandert, ist neben der erwähnten Ionisation auch noch ein kleiner Teil des Doppelsalzes in $M_2 \cdot Co \begin{matrix} + & + & - & - \\ | & | & | & | \end{matrix} Mal_2$ dissoziiert.

Verss., durch elektrolytische Oxydation aus den Kobaltdoppelmalonaten *Kobaltdoppelmalonate* darzustellen, blieben erfolglos. Es scheint, daß sich grüne Alkali-kobaltmalonate bilden, aber dieselben konnten nicht isoliert werden, da sie an der Luft rasch in Kobaltosalze übergehen. (Journ. of Physical Chem. 11. 173—200. März. Kentucky. Anchorage.) BRILL.

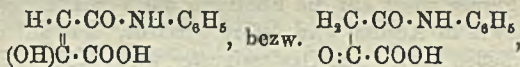
A. Wohl, *Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure*. *Oxalessigsäure* galt früher als identisch mit Oxyfumarsäure, $COOH \cdot CH : C(OH) \cdot COOH$. Auf Grund des optischen Verhaltens schloß BRÜHL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 140; C. 94. II. 643) auf die Enolnatur des Oxalessigesters, während MICHAEL, FENTON u. JONES auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials die Ketoform annehmen zu müssen glaubten. — Vf. erhielt nun in Gemeinschaft mit OESTERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1139; C. 1901. I. 1272) aus dem Anhydrid der Diacetylweinsäure u. Pyridin bei 0° das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids,

$$C_5H_5N, (OH) \cdot C \begin{matrix} \text{---} CO \\ \parallel \\ CH \cdot CO \end{matrix} > O,$$

das bei der Zers. in wss. Lsg., je nach der Konzentration der dazu verwandten H_2SO_4 , zwei isomere Formen der Oxalessigsäure vom Zersetzungspunkte 152°, bezw. 184° ergab, die sich ineinander umwandeln ließen. — MICHAEL bestätigte später das Vorliegen der beiden isomeren Formen, die auch vom Methyl ester aus dargestellt werden können, hält jedoch nur die Ketoformel für richtig und erblickte in den beiden Formen eine besondere Art Isomerie, die nicht mit dem Verhältnis der Fumar- zur Maleinsäure zu vergleichen sei. — Vf. meint, daß bei der leichten Umwandelbarkeit solcher Formen die B. der S. aus dem Acetal $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ ebenso gut mit der Enol-, wie mit der Ketoform vereinbar ist. Er hat dann in Gemeinschaft mit Lips, Freund und Claussner (vgl. die 4 folgenden Ref.) näher untersucht, ob die beiden isomeren Formen wirklich Oxymalein- u. Oxyfumarsäure darstellen. — Mit $FeCl_3$ werden die Lsgg. beider SS. in A. gleich schnell und gleich intensiv gefärbt. Ferner weist auf die Enolform das Verhalten gegen $KMnO_4$ hin; die Lsg. in W., sowie in Aceton wird sofort entfärbt, was auf den ungesättigten Zustand der S. schließen läßt. Auf Oxalessigester wirkt $KMnO_4$ in gleicher Weise, auf Acetessigester viel langsamer, auf Malonester gar nicht ein. Unter der Voraussetzung weiterer Bestätigung würde, da der symmetrischer gebauten Verb. gewöhnlich der höhere F. zukommt, die S. vom F. 184° als *Oxyfumarsäure*, die vom F. 152° als *Oxymaleinsäure* aufzufassen sein. — Die Annahme, daß der oben erwähnte Pyridinkörper als Salz zu einer Enolform mit Säurecharakter, u. als Anhydrid zur Maleinsäurereihe gehören mußte, wurde bestätigt durch die Isolierung des zugrunde liegenden Oxymaleinsäureanhydrids vom F. 82—83°. Diese sehr hygroskopische Verb. geht unter Wasseraufnahme in die S. vom F. 152° über, die sich durch stärkere Mineralsäuren in die S. vom F. 184° überführen läßt, was vollkommen den bekannten Übergängen der malenoiden in die fumaroiden Form entspricht. Ferner ergab sich, daß die Umlagerung der S. vom höheren F. in die vom niederen, die früher durch Einw. von Pyridin erzielt wurde, allgemein zu erreichen ist durch Überführung der höher schm. S. in ein Salz: Beide Säuren liefern Salze, aus denen man durch Ansäuern die niedriger schm. S. erhält. Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit der Auffassung der SS. als Oxyfumar-, bezw. Oxymaleinsäure. Wenn auch Fumarsäure selbst nur durch wasserentziehende Mittel, bezw. hohe Temperaturen über das Anhydrid in Maleinsäure übergeht, so läßt sich diese Umwandlung über die Salze bei den substituierten Fumarsäuren doch leichter erreichen. Vf. erklärt die größere Begünstigung der fumaroiden Form durch Auf-

hebung des negativen Charakters der Carboxylgruppe bei Überführung der S. in das Salz. Die Leichtigkeit des Überganges bei der Oxyfumar- und Oxymaleinsäure ist durch die Möglichkeit des intermediären Auftretens der Ketoform bedingt. Wegen der erwähnten Aufhebung des reaktiven Einflusses der neutralisierten Carboxylgruppe dürfte eine Begünstigung der Enolform für die Salze nicht mehr vorliegen, die demnach sehr wahrscheinlich, im Gegensatz zu den freien SS., der Ketoform angehören und deshalb nur in einer Form möglich sind. Entsprechend der allgemeinen Gesetzmäßigkeit, daß die B. der stabileren Formen über die labilen stattfindet, entsteht zunächst immer die labilere Enolsäure der Maleinreihe von niedrigem F. — Die Messung der *Leitfähigkeit beider Säuren* führte, da zurzeit kein passendes Vergleichsmaterial vorliegt, zu keinem verwertbaren Resultat. Vf. hofft, Schlüsse ziehen zu können, sobald die Leitfähigkeit für die Ester, Estersäuren u. Anilsäuren bestimmt ist. — Der die *Äthylenstereoisomerie kennzeichnende Unterschied im Energiegehalt* dürfte, falls der Reaktionswiderstand nicht wesentlich verschieden ist, zwischen zwei Formen die größere Umwandlungsgeschwindigkeit und leichtere Lösbarkeit bedingen. Bei Oxymalein- und Oxyfumarsäure ist nach den Erfahrungen über tautomere Formen für den Umweg über die Ketoform ein sehr geringer Widerstand anzunehmen. Zudem zeigt die Best. der *Verbrennungswärme* der beiden SS. eine beträchtliche chemische Potentialdifferenz, welche diejenige zwischen Fumar- u. Maleinsäure erheblich übersteigt (10,78 : 8,2 Cal.). — Die *refraktometrischen Konstanten* stimmen besser für die Enolformel. Erfahrungsgemäß zeigt auch hier das höher schm. Stereoisomere ein etwas höheres Brechungsvermögen. — Vf. kommt hiernach zu dem Schluß, daß die beiden Formen der Oxalessigsäure Äthylenstereoisomere sind, und findet das besondere Verhalten der Oxyfumar- und Oxymaleinsäure durch ihre Zusammensetzung, namentlich aber durch die Möglichkeit der B. der Ketoform, hinreichend erklärt.

Bei *Eimv. von Anilin auf das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids* bei 0° war seinerzeit unter CO₂-Entw. Brenztraubensäureanilid erhalten worden. Da die Oxalessigsäure 2 Carboxyle verschiedener Funktion hat, so sind 2 strukturisomere *Oxalessiganilsäuren* möglich. Eine derselben, von der Formel:



ist bereits von W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1248; C. 91. I. 1076) dargestellt worden; die andere, bei obiger Rk. als Zwischenprod. angenommen, erhielt Vf. durch Einw. von Anilin auf das Pyridinsalz bei -15°. Es tritt keine CO₂-Entw. auf, und die Oxalessiganilsäure kann in guter Ausbeute isoliert werden. Auch die vorauszusetzenden zwei stereoisomeren Formen ließen sich tatsächlich darstellen: die unter Anwendung verd. S. gewonnene Oxalessiganilsäure vom F. 112° ist das Halbanilid der Oxymaleinsäure; sie wird durch stärkere SS. in das Halbanilid der Oxyfumarsäure vom F. 146° umgelagert. Die Salze beider Formen sind auch hier identisch und liefern bei der Spaltung die malenoide S. Die fumaroide Form läßt sich also auch in diesem Falle leicht umlagern. — Die SS. selbst sind ziemlich beständig; auch ihre Lsgg. kann man unverändert bis zum Kp. erhitzen. Da aber dieselben SS. bei der Darst., selbst bei -13°, deutliche Zers. zeigen, so war zu prüfen, ob die Ursache hierfür im nascenten Zustande der Verb. zu suchen sei oder in der Wrkg. eines der Komponenten oder Zwischenprod. Die erstere Möglichkeit, welche die Annahme einer lokalen Überhitzung der reagierenden Moleküle bedingt, ließ sich experimentell nicht nachweisen; dagegen zeigte sich, daß die sonst beständige Lsg. der S. bei Zusatz von *Anilin*, genau wie bei der Darst., schon bei -13° unter Abspaltung von CO₂ Zers. erleidet. Endprod. ist auch in

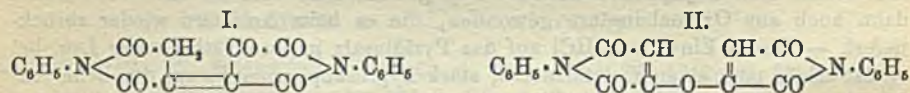
diesem Falle die *Brenztraubensäure*. Ferner wurde festgestellt, daß andere schwache Basen dieselbe Zers. bewirken, während starke Alkalien beständige Salze bilden. Beim *Pyridin* tritt Zers. ein bei 0° , bei *Dibenzylamin* erst beim Erwärmen. Ähnlich verhalten sich auch die beiden Formen der Oxalessigsäure selbst. Bereits bei 10° beginnt ihre Zers. in alkoh. Lsg. bei Anilinzusatz. Da die hierbei zunächst entstehenden Salze identisch sind, so zeigen die beiden Formen keinen Unterschied in ihrem Verhalten. Wird statt Anilin *Toluidin* verwendet, so erhält man das primäre Prod. im kristallisierten Zustande. Dieses *Toluidinoacrylsäuretoluid*, das erst durch HCl unter Abspaltung des zweiten Moleküls Toluidin in das Brenztraubensäuretoluidid übergeht, mußte unter CO_2 -Entw. aus einer *Toluidinverb. der Oxalessigtoluidsäure* entstanden sein. Da für die Spaltung der Oxalessiganilsäure durch Anilin ein gleicher Verlauf anzunehmen ist, so ist es erklärlich, daß die Oxymaleinanilsäure nascierend u. in isolierter Form mit Anilin bei derselben Temperatur CO_2 entwickelt. — Schließlich gelang dem Vf. die von WISLICENUS vergeblich versuchte *Darst. des Anils und Tolils der Oxymaleinsäure* durch Arbeiten bei niederer Temperatur, wodurch ein Eintritt der Acetylgruppe des verwendeten Acetylchlorids vermieden wurde. Werden an Stelle von Acetylchlorid andere wasserabspaltende Mittel benutzt, so erhält man höher molekulare Derivate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2282—93. 8/6. [15/4.] Danzig. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

A. Wohl und C. H. Lips, *Zur Kenntnis der Oxalessigsäure*. Das *Pyridinsalz der Oxymaleinsäureanhydrids* (vgl. das voranstehende Ref.) wurde durch Umkrystallisieren aus Pyridin in schneeweißer Form vom F. 108° erhalten. Nach $1\frac{1}{2}$ Tagen war die Verb. schwach gelb und schm. bei 106° ; sie lieferte bei Zers. mit 12% iger H_2SO_4 : *Oxymaleinsäure*; mit 30% iger H_2SO_4 : *Oxyfumarsäure*. — Das *Dibenzylaminsalz der Oxalessigsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, wurde aus *Oxyfumarsäure* und Dibenzylamin in absol. A. dargestellt. Krystallmasse aus Aceton; F. 127 — 128° unter heftiger CO_2 -Entw.; l. in Aceton; unl. in k. A. Beim Lösen in h. A. tritt Zers. ein. Verss., ein zweites Mol. Dibenzylamin einzuführen, mißlingen. Durch Behandeln mit verd. HCl erhält man Oxymaleinsäure. — Das gleiche Salz vom F. 127 — 128° wurde dann auch aus Oxymaleinsäure gewonnen, die es beim Ansäuern wieder zurückliefert. — Durch Einw. von HCl auf das Pyridinsalz in absol. ätherischer Lsg. bei -15° erhält man einen fast farblosen, stark hygroskopischen Sirup, der beim Anfeuchten mit W. plötzlich krystallisiert und sich dann als Oxymaleinsäure erweist. Vermutlich lag in dem sog. sirupösen Produkt ein Anhydrid der Oxymaleinsäure vor. — Die *Oxymaleinanilsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, wurde aus dem Pyridinsalz und Anilin in absol. A. oder absol. Ä. bei -20° und darauffolgendes Ansäuern bereitet; aus viel sd. Bzl. umgelöst, schmolz sie bei 112 — 113° unter stürmischer Zers. Beim Umkrystallisieren aus Aceton und aus w. absol. A. wird der F. um einige Grade erniedrigt. — Na-Salz, fast farblos; F. 156 — 158° unter Zers.; l. in W. 1:20; wl. in absol. A. — *Oxyfumaranilsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, ist aus dem Pyridinsalz und Anilin in absol. A. bei -20° u. Ansäuern mit 10fach normaler H_2SO_4 erhältlich. Fast farblos; F. 141 — 142° unter Zers. Kann aus Bzl. umkrystallisiert werden; Aceton erniedrigt den F. — Wird *Oxymaleinanilsäure* unter Anilinzusatz bei -20° in absol. A. gelöst, die Lsg. mit 10fach normaler H_2SO_4 gemischt und schnell ausgeäthert, so resultiert *Oxyfumaranilsäure* vom F. 141 — 142° . — Die *Umwandlung von Oxyfumaranilsäure in Oxymaleinanilsäure* geschieht in analoger Weise unter Anwendung von 5fach normaler HCl. — Die bei -20° hergestellte Lsg. der Anilsäure in A. beginnt sich unter CO_2 -Abspaltung zu zers., sobald die Temp. auf -13° steigt. — *Oxymaleindibenzylamidssäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, aus dem Pyridinsalz und Dibenzylamin in absol. A. bei 60 — 70° und Ansäuern mit 5fach normaler HCl. Kry-

stalle aus sd. Bzl.; F. 147° unter starker Zers.; ll. in Aceton. In sd. wss. A. tritt Zers. ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2294–2300. 8/6. [15/4.]) STELZNER.

A. Wohl und W. Freund, *Über das Anhydrid und Anil der Oxymaleinsäure*. Das aus Diacetylweinsäureanhydrid gewonnene Pyridinsalz des *Oxymaleinsäureanhydrids* läßt sich durch Zerlegung mittels HCl in absol. äth. Lsg. in das freie Anhydrid, C₄H₂O₄, überführen, wenn für peinlichsten Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit Sorge getragen wird. Vff. beschreiben ausführlich die in dieser Hinsicht getroffenen Maßnahmen, sowohl bei der Darst. wie bei der Analyse des Anhydrids. Dasselbe bildet schwach gelbliche, außerordentlich hygroskopische Nadeln. Bei 82 bis 83° tritt Zers. ein; ohne klar fl. zu werden, geht bei dieser Temperatur das Anhydrid in einen festen Körper über, der bei 120° zu einer braunen Fl. schmilzt, die beim Erkalten nicht mehr erstarrt. Der Körper vom F. 120° ist noch nicht

näher untersucht worden. — *Oxymaleinsäureanil*, $\begin{matrix} \text{CH—CO} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})\text{—CO} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Oxymaleinanilsäure u. Acetylchlorid bei 40–43°. Das Anil ist farblos, sein als Nebenprod. entstehendes Anhydrid rot. Jedoch geht der farblose Körper bei Zutritt von Feuchtigkeit oder beim Erhitzen auf 120° in ein schwach gelbliches Prod. über. Das Anil ist ll. in Aceton und Essigäther; unl. in CS₂ und Lg.; wird leicht aufgenommen von k. verd. Alkali. — Durch Anilin wird es in das bekannte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3350; 24. 1246; C. 90. I. 316; 91. I. 1076) *Anilidomaleinsäureanil*, C₁₆H₁₅O₃N₃, übergeführt. Krystalle aus viel A.; F. 232–233°. — *Acetyloxymaleinsäureanil*, C₂₂H₉O₄N; aus Oxymaleinanilsäure und Acetylchlorid oder aus Oxymaleinanilsäure, Acetanhydrid und wenig H₂SO₄. Braune Krystalle aus CS₂; F. 126°. — *Xanthoxalanil*, C₂₀H₁₃O₅N₃, wurde zuerst von WISLIGENUS (in noch unreinem Zustande) und kürzlich von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London 89. 1236. 1847; C. 1906. II. 1118) durch Einw. von Na und Essigester auf Acetanilid dargestellt. Mit Rücksicht auf die letzterwähnte Publikation teilen Vff. nur die erhaltenen wesentlichen Ergebnisse mit, stellen aber der Formulierung RUHEMANN'S (I.) die Formel II. entgegen, für die mehrere Beobachtungen sprechen; doch müssen erst



weitere Verss., die RUHEMANN in Aussicht gestellt hat, die Entscheidung bringen. Die von den Vffn. aus Oxymaleinanilsäure und Acetylchlorid erhaltene Verb. tritt in 2 Modifikationen, einer gelben u. einer roten, auf. Die gelbe geht durch Reiben oder Erhitzen auf höhere Temperatur in die rote über, während diese sich beim Umkrystallisieren aus Eg. in die gelbe Modifikation zurückverwandelt. — *Anilidomaleinsäureanil*, C₂₆H₁₇O₄N₃, bildet sich durch Erwärmen von Xanthoxalanil mit Anilin auf 100°. Das gleichzeitig entstehende gelbe Anilidomaleinsäureanil wird mit viel A. extrahiert. Weißer Körper, der sich über 260° zers. und in den üblichen Lösungsmitteln unl. ist. — *Oxymalein-p-tolilsäure*, C₁₁H₁₁O₄N, aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids und p-Toluidin in absol. A. bei –15°; das Rk.-Prod. wird in 5-fach normale HCl eingegossen. Weiße M.; F. bei raschem Erhitzen 114° unter Zers.; letztere tritt bei langsamem Erhitzen schon bei 99° ein. Ll. in Ä., Aceton u. h. A.; unl. in W. u. CS₂. — *Oxymaleinsäure-p-tolil*, C₁₁H₉O₃N, aus Oxymalein-p-tolilsäure und Acetylchlorid. Ist an feuchter Luft sowie beim Erhitzen beständiger als das Anil. — *Xanthoxaltolil*, C₂₂H₁₆O₅N₃. B. u. Eigenschaften der beiden Modifikationen analog denen das Xanthoxalanils. Das Bisoxymaleinsäurep-tolilanhydrid schm. bei 263–264° unter Zers. — *p-Toluidoacrylsäure-p-toluid*,

$C_{17}H_{18}ON_2$, aus dem Pyridinsalz und p-Toluidin in absol. A. bei 100°. Nadeln aus A.; F. 150°; ll. in Ä., Bzl., Aceton u. W. — *Brenztraubensäure-p-toluidid*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Darst. ebenso, nur wird das Rk.-Prod. mit HCl erwärmt. Krystalle aus W.; F. 109°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2300—8. 8/6. [15/4.] Danzig. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.)

STELZNER.

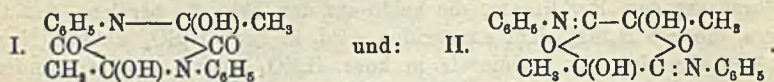
A. Wohl u. P. Claussner, *Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure*. Zunächst geben Vff. 2 empfehlenswerte Vorschriften für die Gewinnung der Oxal-essigsäuren aus dem Pyridinsalz, die beide auf der Tatsache beruhen, daß Oxyfumarsäure, die von H_2SO_4 nicht angegriffen wird, in verd. H_2SO_4 wl. ist. Nach der ersten Methode wird das Pyridinsalz in konz. H_2SO_4 gelöst, nach der anderen in W.; durch Verdünnen bezw. Zugabe von H_2SO_4 , beides unter guter Kühlung, erzielt man dann Krystallisation der Säure. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Die Säure bildet ein rein weißes Krystallpulver vom F. 184°. Noch anhaftende H_2SO_4 kann durch bloßes Umkrystallisieren nicht entfernt werden. — Die nach dem Verf. von WOHL und OESTERLIN gewonnene niedrigschm. Säure zeigt den F. 146°, während MICHAEL 152° angibt. Diese Abweichung fand ihre Erklärung darin, daß der Säure vom F. 146° noch Spuren H_2SO_4 anhafteten. Wird die Lsg. in Ä. mit Barytw. geschüttelt, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Aceton u. Bzl. eine Säure vom F. 152°. — Vff. fügen hinzu, daß die FF. 184° bezw. 152° nur Geltung haben beim raschen Erhitzen und bei frisch bereiteten Säuren.

Die Best. der *Verbrennungswärmen* wurde in der BERTHELOT'schen Bombe ausgeführt. Die Säuren wurden in Pastillenform von je ca. 2 g Substanz angewandt. Als Mittelwerte ergaben sich bei konstantem Volumen: Oxymaleinsäure = 286,58 Cal., Oxyfumarsäure = 275,78 Cal., so daß die Differenz der Verbrennungs-, bezw. Bildungswärmen 10,8 Cal. beträgt gegen 8,2 Cal. für Fumarsäure-Maleinsäure. Für konstanten Druck berechnen sich die Bildungswärmen: für Oxymaleinsäure = 230,3 Cal. und für Oxyfumarsäure = 241,1 Cal. — Für die Messungen der *Leitfähigkeit* wurde der Dreikugelapparat von M. CANTOR (Ztschr. f. Elektrochem. 9. 922) benutzt. Aus den gewonnenen Versuchsreihen (17°) ergibt sich als Mittel: Oxymaleinsäure $K = 0,2505$ und Oxyfumarsäure $K = 0,276$. JONES u. RICHARDSON (Journ. Chem. Soc. London 81. 1158) fanden für „Oxal-essigsäure“ $K = 1,33$, was sich Vff. dadurch erklären, daß genannte Forscher den Versuch mit einer bereits Essigsäure u. Oxalsäure enthaltenden Lsg. vorgenommen haben. — Die Messungen für die Best. der *Molekularrefraktion* erfolgten am Refraktometer von PULFRICH bei 20° und unter Benutzung der D-, C- und F-Linie. Als Lsgg. wurden 5,5%ige propylalkoholische u. 10%ige wss. verwendet. Vff. stellen die gewonnenen Mittelwerte u. die für die Enol- u. Ketoform berechneten in einer Tabelle zusammen. Die an sich geringen Unterschiede in den Mol.-Refr. zeigen eine Anlehnung an den theoretischen Wert der Enolform. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2308—12. 8/6. [15/4.] Danzig. Org.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.)

STELZNER.

A. Wohl u. L. H. Lips, *Über Amide der Brenztraubensäure*. Das zuerst von NEF (LIEBIG'S ANN. 270. 300; C. 92. II. 475) aus dem Imidchlorid $CH_3 \cdot CO \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$, durch Zers. mit W. hergestellte *Brenztraubensäureanilid* ist unl. in Na_2CO_3 -Lsg., dagegen l. in Alkalien. Durch Ansäuern dieser Lsg. erhält man jedoch nicht die ursprüngliche Substanz zurück, sondern eine Verb. vom F. 196°, welche NEF als *polymeres Brenztraubensäureanilid* auffaßte. Später (LIEBIG'S ANN. 279. 79; C. 94. II. 309) wurde von BISCHOFF u. WALDEN diese Verb. als *bimolekular* charakterisiert; sie liefert durch Sublimation die *monomolekulare Verb.* zurück. Daß bei der Kondensation die Ketogruppe mitwirkt, wurde durch die Indifferenz des Polymeren gegen Phenylhydrazin dargetan. — Um über die Natur des bimolekularen Brenz-

traubensäureanilids Aufschluß zu erhalten, haben Vff. das *Methylanilid* und das *Diäthylamid der Brenztraubensäure* nach WOHL u. OESTERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1146; C. 1901. I. 1272) dargestellt und gefunden, daß diese Körper, bei denen der H des Amins substituiert ist, der Kondensation nicht mehr fähig sind. Mithin ist das am N befindliche H-Atom an der Rk. beteiligt. Im Einklang mit dieser und den früher festgestellten Tatsachen, sowie mit der Beobachtung, daß der Körper als zweibasische S. fungiert, diskutieren Vff. für das polymere Brenztraubensäureanilid die folgenden beiden Formeln:

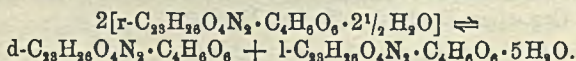


Formel II. erscheint ausgeschlossen, da eine solche Verb. in alkal. Lsg. hydrolytisch gespalten werden müßte. In der wahrscheinlicheren Formel I. wird der Säurecharakter der OH-Gruppen durch die beiden, an dasselbe C-Atom gebundenen reaktiven Gruppen $\cdot\text{CO}$ und $\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}$ bedingt.

Methylanilid der Brenztraubensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids und Monomethylanilin. Krystalle aus h. W.; F. 152—153°; all. in Chlf.; wl. in Bzl. und Ä.; l. in Eg. Die Verb. ist monomolekular und wird auch durch Ausfällen der Lsg. in KOH erhalten. Wird durch Eindampfen mit wss. NH_3 nicht verändert; gibt mit FeCl_3 keine Rk. — *Diäthylamid der Brenztraubensäure*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Pyridinsalz u. Diäthylamin in Bzl. bei Zimmertemperatur. Schwach nach Pfefferminz riechende Fl.; $\text{Kp}_{18,5}$ 100°; ll. in k. W.; aus der Lsg. wird es beim Erwärmen ausgeschieden, ebenso durch festes Alkali. In wss. NH_3 in der Wärme l. — Daß im polymeren Brenztraubensäureanilid zwei durch Alkali ersetzbare OH-Gruppen vorhanden sind, wurde durch Titration bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2312—15. 8/6. [15/4.])

STELZNER.

Albert Ladenburg und Leo Fischl, *Über partielle Racemie*. (VI. Mitteilung; V. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1649; C. 1903. II. 123.) Einen neuen Fall von partieller Racemie liefert das saure traubensaure Brucin. Trägt man 1 Mol. Brucin in eine h. wss. Lsg. von 1 Mol. Traubensäure, so krystallisiert beim Erkalten ein Salz aus, dessen Säure sich optisch inaktiv erweist und die Zus. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hat. Erfolgt das Auskrystallisieren jedoch über 50°, so entsteht ein Salz von anderem Habitus, dessen Säure die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links dreht. Unterhalb 50° ist daher der Racemkörper, d. h. saures traubensaures Brucin, oberhalb 50° sind saures d-weinsaures u. saures l-weinsaures Brucin beständig. Das Racemat zerfällt also bei der Umwandlungstemperatur, die mittels der Löslichkeitsmethode genauer zu 44° gefunden wurde, in seine Komponenten:



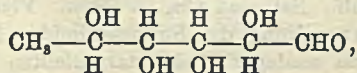
Daß kein äquimoleklares Gemenge der beiden Bitartrate vorliegt, zeigt das spezifische Gewicht der 3 Salze und die ungleiche Löslichkeit in W. bei 20, 25, 35, 44 u. 56°. Das Racemat bleibt in seiner Löslichkeit auch auf Zusatz des d- oder l-Bitartrates gleich. — In neutraler Lsg. wird bei gewöhnlicher Temperatur die *Traubensäure durch Brucin* nicht in die Komponenten gespalten, sondern man erhält ein krystallisiertes, wahrscheinlich auch partiell racemisches Salz, dessen Säure vollkommen inaktiv ist und bei Temperaturen bis 100° und noch bei tieferen Temperaturen nicht gespalten werden konnte. Das Salz hat die Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$. — Gegenüber LANDOLT („Über das optische Drehungs-

vermögen⁴⁾ wird noch berichtet, daß es PASTEUR wahrscheinlich nicht gelungen sei, die Taubensäure mittels Brucin zu spalten, und die Ursache davon im partiell-racemischen Charakter des Salzes liegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2279—81. 8/6. [23/4.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Willy Mayer und B. Tollens, *Untersuchungen über die Fucose*. Die Fucose wurde in früher angegebener Weise aus *Fucus* isoliert; in den Mutterlaugen konnte Arabinose und Glucose nachgewiesen werden. 1. Oxydation der Fucose mit HNO_3 . Durch Erwärmen von 1 g Fucose mit 5 g HNO_3 , D. 1,15, im Wasserbade wird eine FEHLINGSche Lsg. schwach reduzierende, stark rechtsdrehende Fl. erhalten, welche keine Schleimsäure abscheidet. Weder die freie S., noch das Calciumsalz krystallisieren, das *Strontiums*salz, aus der wss. Lsg. mit A. gefällt, hat die Zus. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Sr} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die zugehörige *Trioxylglutarsäure*, aus dem Calciumsalz mit Oxalsäure isoliert, dreht rechts, das langsam krystallisierende Kaliumsalz bedeutend weniger links. Die S. dürfte mit der durch Oxydation der *d-Arabinose* erhaltenen Trioxylglutarsäure identisch sein. — 2. Darst. und Unters. der Fucosehexonsäure. 15 g Fucose, 50 g HCN von 9,65% und etwas NH_3 färben sich in 4 Tagen unter fast völligem Verschwinden der Reduktionskraft braun; nach Verjagen des HCN-Überschusses wird mit 22 g Barytkrystallen erhitzt und nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit CO_2 u. Entfärben mit Blutkohle das *Bariums*salz der Fucosehexonsäure in silberweißen Blättchen gewonnen; es gibt an der Luft langsam Krystallwasser ab und hat, bei 100° getrocknet, die Zus. $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2$. Die daraus durch H_2SO_4 abgetrennte S. bildet einen Sirup, der langsam zu einem Brei mkr. Nadeln des Fucosehexonsäurelactons, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, erstarrt. Das Lacton krystallisiert aus A. in rechtwinkligen Tafeln, F. 160° (bei 152° Sintern), langsam l. in W., $[\alpha]_D = +33,3^\circ$. — $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2$, kleine, tafelförmige Krystalle, ll. in W., unl. in A. — $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus den Mutterlaugen des Ba-Salzes erhält man durch genaues Ausfällen mit H_2SO_4 u. Neutralisieren mit CdCO_3 einen Sirup, der langsam in Nadelbüscheln erstarrt. — *Phenylhydrazid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Aus dem rohen, sirupösen Lacton bei mehrstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin in wss. Lsg. unter Zusatz von etwas Essigsäure in sehr geringer Ausbeute erhalten. Seideglänzende Blättchen aus viel A., F. 218° (214° Sintern); swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die heiß gesättigte Lsg. in Pyridin zeigt keine Drehung.

3. Oxydation der Fucosehexonsäure. 5 g *Rhamnohexonsäure* lieferten bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,15) 2,3 g *Schleimsäure*. Bei der gleichen Behandlung wurde aus 0,5 g Fucosehexonsäurelacton keine Schleimsäure erhalten, sondern nur Oxalsäure und eine andere S., deren Ca-Salz in Essigsäure l. war.

4. Konfiguration der Fucose. Aus dem Nichtauftreten von Schleimsäure bei der Oxydation der Fucosehexonsäure einerseits und der B. einer rechtsdrehenden Trioxylglutarsäure durch Oxydation der Fucose andererseits ergibt sich, daß in der Fucose die Anordnung der OH-Gruppen eine andere ist, wie in der Rhamnose und eine ähnliche wie in der *d-Arabinose*. Daraus folgt die Konfiguration:



wobei zunächst noch die Anordnung um das C-Atom neben der CH_3 -Gruppe willkürlich ist. Die Formel ist ganz analog derjenigen der *l-Galaktose*, welche mit der Fucose auch eine auffallende Ähnlichkeit in der Stärke der Drehung besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2434—40. 8/6. [11/5.]) MEISENHEIMER.

Willy Mayer u. B. Tollens, *Über die quantitative Bestimmung der Fucose*

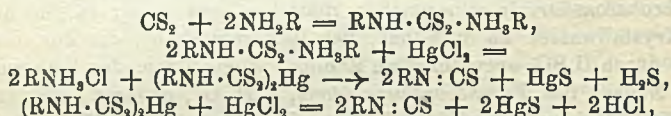
und der Methylpentosane. Die Fucose läßt sich wie die Rhamnose durch Dest. mit verd. HCl, D. 1,06, in Methylfurfurol überführen u. als Methylfurfurolphloroglucid zur Wägung bringen; die erhaltenen Mengen des letzteren sind etwas geringer als bei der Rhamnose (ELLETT und TOLLENS, Journ. f. Landw. 53. 13; C. 1905. I. 834). Die Methode eignet sich zur quantitativen Untersuchung von Pflanzenstoffen, wobei dann der Fucosengehalt nach Tabellen aus der gefundenen Phloroglucidmenge berechnet werden muß. Bei Ggw. von Rhamnose muß der Rechnung eine Durchschnittstabelle zugrunde gelegt werden. Das von ELLETT u. TOLLENS angegebene Verf. zur Trennung der Methylpentosane von den Pentosanen ist auch beim Fucosan anwendbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2441—42. 8/6. [11/5.])

MEISENHEIMER.

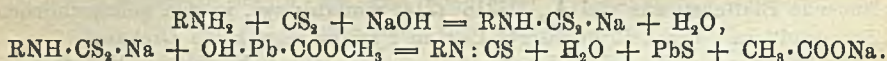
Willy Mayer u. B. Tollens, *Über die Bestimmung der Methylpentosane und über die Fucose.* (Vgl. die beiden vorsteh. Ref.) Nachzutragen ist folgendes: Aus der gefundenen Phloroglucidmenge berechnet sich die vorhandene Fucose nach der Formel: Fucose = 2,66 Ph. — 0,012 Ph. + 0,6 (in Milligrammen). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 020—30. Juni.)

MEISENHEIMER.

Marcel Delépine, *Thiosulfocarbamate der Metalle; Darstellung der Sulfocarbimide der Fettreihe.* Vf. hat das alte Verf. von HOFMANN u. PONZIO (Gaz. chim. ital. 26. I. 323; C. 96. II. 89) zur Darst. der Sulfocarbimide:



in der Weise verbessert, daß er 1 Mol. Amin durch NaOH und das HgCl₂ durch Pb(OH)·COOCH₃, bezw. das im Handel befindliche Gemisch gleicher Mol. von ein- u. dreibasischem Bleiacetat ersetzte. Hierdurch wird die B. des Aminchlorhydrats und des H₂S, bezw. der HCl verhindert und die Möglichkeit geschaffen, alle Umsetzungen in wss. Lsg. vorzunehmen. Die B. der Sulfocarbimide vollzieht sich jetzt im Sinne folgender Gleichungen:



Man versetzt ein Gemisch desamins mit der 3—4fachen Menge W. allmählich unter Kühlen mit fließendem W. mit der theoretischen Menge CS₂ und NaOH, verdünnt die so erhaltene Lsg. mit 3—4 Teilen W., trägt in die Fl. etwas mehr als die theoretische Menge der in W. gel. Bleiacetate ein und erhitzt zum Sieden.

Man kann das NaOH durch KOH oder Ba(OH)₂ ersetzen. Beim Eindampfen dieser Thiosulfocarbamatlsgg. erhält man gut krystallisierende, fettig anzufühlende Salze, die sich zu doppelten Umsetzungen mit Metallsalzen eignen. Die Ferro-, Ferri-, Ni-, Co- und Mn-Salze insbesondere besitzen die Eigenschaft, sich mit auffallender Farbe in Ä., Chlf., Bzl. und CS₂ zu lösen. Viele dieser Metallsalze zers. sich mit sd. W. unter Abspaltung des Sulfocarbimids. Beständiger sind die mit den sekundären Aminen in analoger Weise dargestellten Thiosulfocarbamate. Bei diesen ist die Löslichkeit eine noch allgemeinere, so daß durch die B. der Thiosulfocarbamate die Möglichkeit gegeben ist, die Metalle vieler Salze mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels zu extrahieren. Am besten gelingt dies mit dem Na-Salz der Diisobutylthiosulfocarbaminsäure, indem die Unlöslichkeit der Metallthiosulfocarbamate in W. und ihre Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln mit der Komplexität des Mol. des sekundärenamins zunimmt. Die Salze des Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba und Mg werden durch (C₄H₉)₂N·CS₂·Na nicht gefällt, wohl

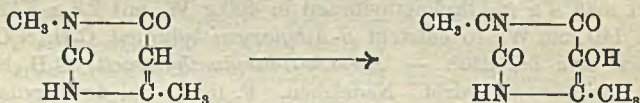
aber diejenigen des Ag, Tl, Zn, Cd, Hg', Hg'', Pb, Sn'', Cu, Fe'', Fe''', Ni, Co, Mn, UO₂, Au''', Sb, Bi, Be, Al, Cr, Ce, Nd, MoO₃, V₂O₅ (in HCl), Pt, Th; beim Be, Al, Cr scheint der Nd. lediglich aus Oxyd zu bestehen. Die Lsgg. einiger dieser Salze zeigen intensive, von denen der Mineralsalze verschiedene Färbungen. So sind die Lsgg. der Cu-Salze braun, der Ni-Salze grünlich, der Co-Salze grün, der Fe-Salze schwarzbraun, der Mn-Salze dunkelrot, der UO₂-Salze orangerot, der Bi-Salze gelb, der Nd-Salze blaßblau etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1125—27. [21/5*].)

DÜSTERBEHN.

Otto Hoebel, *Über Alkylderivate des Methyluracils*. (Mitgeteilt von Robert Behrend.) BEHREND und seine Schüler haben in früheren Arbeiten (LIEBIGS Ann. 323. 160; 327. 253; 343. 155; C. 1902. II. 889. 890; 1903. II. 349; 1906. I. 751) gefunden, daß bei der Oxydation der methylierten Methyluracile mit KMnO₄ die in α -Stellung befindliche Methylgruppe wegoxydiert wird, also α -Dimethyluracil

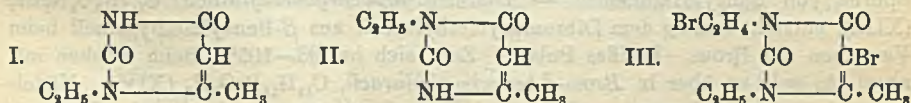


z. B. Oxymethyluracil liefert, während β -Dimethyluracil Oxy- β -dimethyluracil liefert.

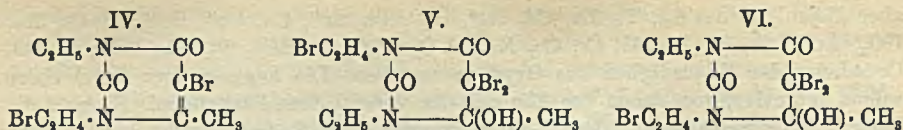


Ganz analog verhalten sich die äthylierten Derivate, und zwar konnte festgestellt werden, daß die Äthylgruppe in Form von Acetaldehyd wegoxydiert wird. Dagegen zeigten die Benzylmethyluracile ein abweichendes Verhalten. In ihnen wird stets die Benzylgruppe leicht oxydiert, doch scheint auch hier die in β -Stellung befindliche Benzylgruppe weniger leicht angegriffen zu werden.

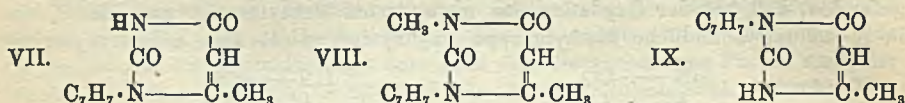
Befeuchtet man 84 g Methyluracil mit 50 ccm W., versetzt mit 20 g KOH in 25 ccm W., 2 l 95%igem A., erhitzt mit 37 g Bromäthyl u. verdampft schließlich, so entsteht *Diäthylmethyluracil* u. zwei isomere *Äthylmethyluracile*, die voneinander und von unverändertem Methyluracil durch Extraktion mit Chlf. (alle drei Äthyl-derivate I.), Ä. (Diäthylverb. I.), Krystallisation aus A. (α -Äthylverb.) und Verdampfen der Mutterlaugen (β -Äthylverb.) getrennt werden. — α -Äthylmethyluracil, C₇H₁₀N₂O₂ (I.). Lange, federartige Nadeln aus A. F. 195°. Liefert bei der Methylierung das schon bekannte α -Äthyl- β -dimethyluracil. — β -Äthylmethyluracil, C₇H₁₀N₂O₂ (II.). Mkr. Nadelchen aus W. F. 195° (wie die α -Verb.; das Gemisch beider schm. bei ca. 160°). Liefert bei der Methylierung das schon bekannte β -Äthyl- α -dimethyluracil. Das oben entstandene *Diäthylmethyluracil* konnte nicht zum Erstarren gebracht werden (vgl. HOFFMANN, LIEBIGS Ann. 253. 68). Es wurde durch Verreiben mit 4 Atomen Brom in *Dibromdiäthylmethyluracil*, C₉H₁₂Br₂N₂O₂ (III. oder IV.), übergeführt. Würfelförmige Krystalle aus A. F. 121—122°; unl.



in h. W. Wird von NH₃ und heißer Kalilauge nicht angegriffen. Verreibt man diese Verb. mit mehr Brom, so entsteht *Tribromoxydiäthylmethyluracil*, C₉H₁₂Br₃N₂O₂ + H₂O (V. oder VI.). Hellgelbes Pulver. Zers. sich bei 94—97°. Färbt sich beim Erwärmen mit NH₃ unter Bromabgabe rosa bis purpurn. Liefert beim Kochen mit absol. A. die Dibromverb. zurück.

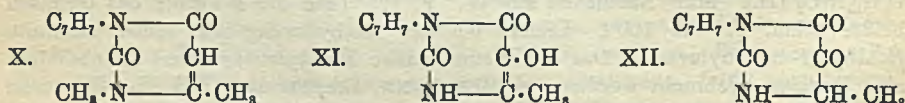


In analoger Weise liefern 84 g Methyluracil mit KOH und 42 g Benzylchlorid *Dibenzylmethyluracil* und zwei isomere *Benzylmethyluracile*. — α -Benzylmethyluracil, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (VII.). Mkr., sechseckige Blättchen aus absol. A., F. 232—233°; wl. in A., unl. in W. Liefert bei der Methylierung mit CH_3J , KOH und A. α -Benzyl- β -dimethyluracil, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (VIII.). Sechseckige Blättchen aus Methylalkohol. F. 82°. — β -Benzylmethyluracil, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (IX.). Mkr., rechteckige Blättchen aus absol.

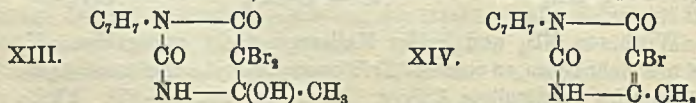


A. F. 174—177°; ll. in A., unl. in W. Liefert bei der Methylierung β -Benzyl- α -dimethyluracil, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (X.), das auch durch Benzylierung von α -Dimethyluracil entsteht. Lange Nadeln aus absol. A. F. 159—161°.

Oxydiert man 4 g β -Äthylmethyluracil in 400 g W. mit 2,8 g KMnO_4 (1 Atom O) u. Eg. in 140 ccm W., so entsteht β -Äthylloxymethyluracil, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Krystalle aus W. Zers. sich bei 230°. — *Acetoxy- β -äthylmethyluracil*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadelchen. F. 189°. Bei der Oxydation von 4 g α -Äthylmethyluracil in 150 ccm W. mit 5,52 g KMnO_4 (2 Atome O) u. 1,5 g Eg. in 120 ccm W., so entsteht Acetaldehyd, Oxalursäure u. *Oxymethyluracil*, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$. Krystallwarzen aus W. Zers. sich bei 220°. Oxydiert man 5 g β -Äthylmethyluracil in 500 ccm W. mit 10,3 g KMnO_4 (3 Atome O) in 3%iger Lsg., so erhält man Äthylloxalursäure u. *Äthylacetylharnstoff*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Krystalle aus absol. A. F. 123°. α -Äthylmethyluracil liefert bei der Oxydation mit 3 Atomen dieselbe *Äthylloxalursäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$, wie β -Äthylmethyluracil. Blättchen. F. 167—169°. α -Benzylmethyluracil ergibt bei der Oxydation mit 3 Atomen O Benzoesäure, Oxalursäure und Benzaldehyd; die in α -Stellung befindliche Benzylgruppe wird also leicht oxydiert. β -Benzylmethyluracil gibt bei der Oxydation mit 3 Atomen O eine Verb. von der Zus. des *Benzylloxymethyluracils*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (XI?). Blättchen aus Methylalkohol. Zers. sich bei 220°; l. in Kalilauge, unl. in NH_3 . Da die Verb. jedoch mit FeCl_3 nicht die für die Oxymethyluracile charakteristische Blaufärbung gibt, liegt vielleicht die isomere Ketoverb. XII. vor. Daneben



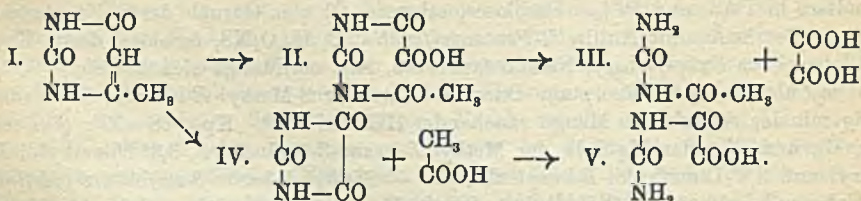
entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure, Oxalursäure, Oxalursäure und wahrscheinlich Spuren von Benzylloxalursäure. — *Dibromoxy- β -benzylmethyluracil*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (XIII.), entsteht analog dem Dibromoxymethyluracil aus β -Benzylmethyluracil beim Verreiben mit Brom. Weißes Pulver. Zers. sich bei 98—105°. Beim Kochen mit absol. A. geht es über in *Brom- β -benzylmethyluracil*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{N}_2$ (XIV.). Nadel-



chen. Zers. sich bei 238°. (LIEBIGS Ann. 353. 242—66. 4/5. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Gustav Offe, *Über die Oxydation von Uracilderivaten.* (Mitgeteilt von Robert Behrend.) Die Oxydation des *Methyluracils* (I.) mit 3 Atomen Sauerstoff aus Kaliumpermanganat gibt in der Kälte vorwiegend *Acetylharnstoff* (III.) u. Oxalsäure, in der Wärme hauptsächlich *Oxalursäure* (V.) u. Essigsäure. Als Zwischenprodd. entstehen bei der B. des Acetylharnstoffs *Acetoxalursäure* (II.), bei derjenigen der Oxalursäure *Parabansäure* (IV.) (vgl. LIEBIGS Ann. 343. 150; C. 1906. I. 749):

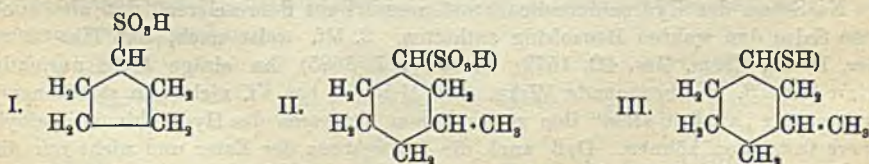


Die vorliegende Arbeit studiert den Einfluß von Substituenten auf den Verlauf der Oxydation. Es entstanden in allen Fällen dieselben Prodd. wie aus Methyluracil, doch ist das Mengenverhältnis von der Natur der Substituenten abhängig. Die Derivate mit negativen Substituenten (Br, NO₂) liefern in der Hitze u. in der Kälte vorwiegend Acetylharnstoff neben wenig Oxalursäure, während sich Aminomethyluracil wie Methyluracil verhält. Aus allen drei Körpern kann bei Abwesenheit von Alkali *Acetoxalursäure* erhalten werden. *Acetoxalursäure* liefert bei der Spaltung nur Acetylharnstoff und Oxalsäure, aber keine Oxalursäure; letztere muß also aus intermediär gebildeter *Parabansäure* entstehen.

Brommethyluracil liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ (2 Atome O) bei Ggw. von Alkali Acetylharnstoff, Oxalursäure und *Acetoxalursäure*, letztere jedoch nur bei Ggw. von 1 Mol. KOH, nicht bei Alkaliüberschuß. *Nitromethyluracil* lieferte ohne Ggw. von Alkali dieselben Prodd., in der Kälte vorwiegend *Acetoxalursäure*. *Aminomethyluracil* ergab in der Kälte Acetylharnstoff und Oxalursäure u. bei Ausschluß von Alkali *Acetoxalursäure*. *Isobarbitursäure* liefert bei der Oxydation ausschließlich Oxalursäure, bei Ausschluß von Alkali außerdem *Formyloxalursäure*. Das Kaliumsalz der letzteren S. läßt sich durch Krystallisation aus W. rein erhalten. C₄H₃N₃O₆K + 1/2 H₂O. Nadeln. Zersetzt sich bei 208,5° unl. in A. Das wasserfreie Salz zieht aus der Luft wieder W. an. Wird von h. Alkali unter B. von Oxalursäure zers. *Nitrouracil* lieferte ebenfalls *Formyloxalursäure*. Am besten entsteht letztere bei der Oxydation von 4,9 g salzsaurem *Aminouracil* in 50 ccm W. mit 6,3 g KMnO₄ in 150 ccm W. in der Kälte. *Hydroxyxanthin* lieferte bei der Oxydation nur Oxalursäure. (LIEBIGS Ann. 353. 267-83. 18/5. [2/3.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

W. Borsche u. W. Lange, *Über einige neue schwefelhaltige, alicyclische Verbindungen.* Die Vff. haben auf dem gleichen Wege wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2766; 39. 392; C. 1905. II. 1092; 1906. I. 840) *R*-Pentansulfosäure (I.), Hexahydrotoluol-m-sulfosäure (II.) und Hexahydrothio-m-kresol (III.) dargestellt.



R-Pentanyl bromid (*Cyclopentylbromid*); zur Darst. erhitzt man *R*-Pentanol mit der fünffachen Menge von konz. wss. HBr 1 Stde. lang auf 100°. K_{P750}. 136-138°.

— *R-Pentansulfosäure* (*Cyclopentansulfosäure*), $C_5H_{10}O_3S$ (I.); man verd. 22 g *R*-Pentylbromid mit 100 ccm Ä., fügt 3,5 g Mg-Späne zu, sättigt unter Kühlung mit SO_2 u. oxydiert das entstehende *R*-pentylsulfinsäure Magnesium mit Permanganat; entsteht auch aus dem Sulfochlorid u. warmem W. Farblose, sehr hygroskopische Krystallmasse. — $C_5H_9O_3SK$; farblose Krystallblättchen (aus absol. A.). — *R-Pentansulfochlorid* (*Cyclopentansulfochlorid*); aus dem K-Salz der *R*-Pentansulfosäure, suspendiert in Pae. und PCl_5 . Farbloses, schweres Öl vom Geruch der Sulfochloride; gibt, gelöst in Ä., mit Anilin *R-Pentansulfamilid*, $C_{11}H_{14}O_2NS$, farblose, derbe Kryställchen (aus Bzl. + Lg.), Nadeln (aus verd. A.), verflüssigt sich bei 89,5—90,5°.

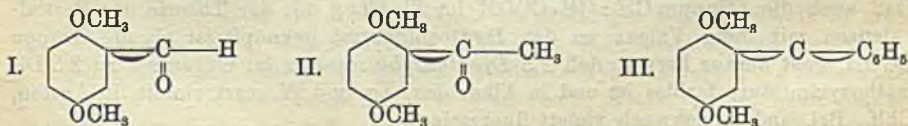
m-Chlorhexahydrotoluol; zur Darst. erhitzt man 3-Methyl-*R*-hexanol 5 Stunden lang mit der sechsfachen Menge rauchender HCl auf 100°. Kp_{20} . 58—59°; gibt mit Ä., Mg und SO_2 das Mg-Salz der Methyl-*R*-hexan-3-sulfinsäure, 3,3'-Dimethyl-di-*R*-hexyl und 3,3'-Dimethyl-di-*R*-hexylsulfoxyd. — *Methyl-*R*-hexan-3-sulfosäure* (*Methylcyclohexan-3-sulfosäure*), $C_7H_{14}O_3S + 2H_2O$ (II.); entsteht aus dem Sulfochlorid bei mehrtägigem Erwärmen mit W.; zur Darst. führt man 132 g *m*-Chlorhexahydrotoluol mit 750 ccm Ä. u. 24 g angeätzten Mg-Spänen in das Mg-Salz der 3-Methylhexansulfinsäure über und oxydiert das K-Salz derselben mit Permanganat. Farblose, hygroskopische Nadeln (aus verd. A.), F. 93—94°. — $C_7H_{13}O_3SK$; fettig sich anführende Blätter (aus W.), silberglänzende Krystallschuppen (aus absol. A.), die wss. Lsg. schäumt stark beim Umschütteln; gibt, suspendiert in Lg., mit PCl_5 *Methyl-*R*-hexan-3-sulfochlorid* (*Methylcyclohexan-3-sulfochlorid*), schwach gelbliches, in W. untersinkendes Öl, Kp_{14} . 143—144° unter geringer Zers. — 3,3'-Dimethyl-di-*R*-hexyl (3,3'-Dimethyldicyclohexyl); Kp . 263—264°; mit Wasserdampf flüchtig. — 3,3'-Dimethyl-di-*R*-hexylsulfoxyd (3,3'-Dimethyldicyclohexylsulfoxyd), $(C_6H_{10} \cdot CH_2)_2SO$; gibt mit $KMnO_4$ 3,3'-Dimethyl-di-*R*-hexylsulfon (3,3'-Dimethyldicyclohexylsulfon), $C_{14}H_{26}O_2S = (C_6H_{10} \cdot CH_2)_2SO_2$; weiße Nadeln (aus A.), F. 153°, unl. in Wasser. — *Hexahydrothio-*m*-kresol*, $C_7H_{14}S$ (III.); entsteht in geringer Ausbeute aus Methyl-*R*-hexan-3-sulfochlorid, Sn u. HCl; zur Darst. läßt man Schwefel auf Methyl-*R*-hexylmagnesiumchlorid einwirken. Farblose, stark lichtbrechende, durchdringend mercaptanartig riechende Fl.; ist leichter als W., Kp . 172—174°; ll. in verd. NaOH; gibt in alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ einen weißen, mit Bleiacetat einen gelben, krystallinischen Nd. und mit HgO ein öliges, farb- und geruchloses Mercaptid, das sich beim Dest. im Vakuum unter Abscheidung von Hg u. HgS zersetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2220—25. 8/6. [29/4.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Hugo Kauffmann, *Die Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Erwiderung an Herrn Professor Hantzsch*. 1. Vf. begründet, wie notwendig es war, daß er sich gegen den mero-chromo-Hydrochinondicarbonsäureester als gegen eine verkappte, modifizierte, neue Form des Chinondihydrocarbon säureesters gewandt hatte. Auch macht er darauf aufmerksam, daß HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3101; C. 1906. II. 1408) allen echten Benzolderivaten die Fluorescenz abgesprochen hat, obwohl die zweifellos benzoiden Äthyläther des Hydrochinondicarbon säureesters schön fluoreszierende Körper sind. Gelegentlich teilt er noch mit, daß die Lsgg. des Na-Salzes des Hydrochinondicarbon säureesters rot fluorescieren, daß also auch diese Salze den wahren Benzolring enthalten. 2. Vf. weist nach, daß HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1572; C. 1907. I. 1685) ihn einige Male unrichtig zitiert hat. 3. Die hemmende Wrkg. der H-Ionen hat Vf. nicht „an sämtlichen“, sondern nur „an fast allen“ ihm zugänglichen Derivaten des Hydrochinondimethyläthers feststellen können. Daß auch die Fluorescenz der Ester und nicht nur die der SS. und Salze durch Mineralsäuren stark zurückgedrängt wird, beweist das Verhalten des Dimethylhydrochinonmonocarbon säureesters und des 2,5-Dimethoxyacetophenons. 4. Nach der Vorschrift HANTZSCHS hergestelltes *resorcindisulfosaures*

Salz zeigt keine Spur von Fluorescenz, wohl aber, wenn man das Resorcín zu stark mit H_2SO_4 erhitzt hat und das Salz nur oberflächlich reinigt. 5. Auch *brenzcatechinsulfosaures Salz* fluoresciert nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2338—40. 8/6. [1/5.])
LEIMBACH.

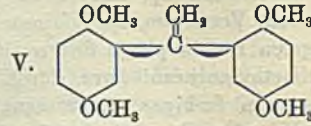
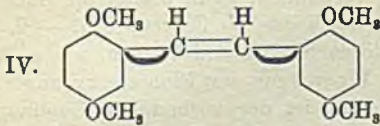
H. Kauffmann, *Teilbarkeit der Valenz*. (1. Mitteilung.) 1. Ist ein Luminophor, z. B. ein Benzolring, mit einem Fluorogen verbunden, dann besitzt die Substanz außer dem Vermögen, zu luminescieren, auch noch das, zu fluorescieren. — 2. Die kräftigsten Luminophore finden sich in farblosen Stoffen und können, wie z. B. in der Dimethylantranilsäure, durch schwache Fluorogene zur Fluorescenz angefacht werden. In farbigen, fluorescenzfähigen Verb. ist der vorhandene Luminophor nur sehr schwach, das Luminescenzvermögen ist durch die herrschende Farbe gehemmt oder unterdrückt. Hier kann also Fluorescenz nur durch ein sehr starkes Fluorogen hervorgebracht werden. Beispiele sind die Safranine und Rosinduline. Es ergibt sich als allgemeine Regel, daß bei vergleichbaren Substanzen dasjenige Fluorogen, das sich in der intensiver und vertiefter farbigen Verb. vorfindet, das wirksamere ist. — 3. Starke Fluorogene sind auch starke Chromophore. — 4. Je vertiefter bei Stoffen mit gleichem Luminophor die Luminescenzfarbe ist, ein desto wirksameres Fluorogen hat die Fluorescenz zuwege gebracht. Die Gruppe $CO_2C_2H_5$ z. B. ist ein schwächeres Fluorogen als der Rest $CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$, weil Anthranilsäureester violett fluoresciert, o-Aminoazimsäureester aber grün, also in vertiefterer Nuance. — 5. Sind Fluorogene um so wirksamer, mit je mehr Partialvalenz sie an den Ring des Luminophors geknüpft sind (LIEBIGS Ann. 344. 45), so folgt hier, daß die sehr starken Chromophore, wie sie in den kräftigsten Fluorogenen vorliegen, bei ihrer Bindung an einen Benzolring sehr viel Partialvalenz beanspruchen, und zwar um so mehr, je höher der Grad ihrer chromophoren Wirksamkeit ist. Man unterscheidet unselbständige Chromophore, die, an gewisse Ringe, etwa an den Benzolring gekettet, um so wirksamer sind, je mehr Partialvalenz bei ihrer Verkettung in Anspruch genommen ist, und selbständige Chromophore, welche Farbe entwickeln können, ohne Partialvalenz zu beanspruchen. Selbständige Chromophore vermögen schon in der aliphatischen Reihe Farbe hervorzurufen, so die Azo- und Nitrosogruppe, unselbständige Chromophore wirken vorzugsweise in der aromatischen Reihe. Zu ihnen gehören die Fluorogene, wie die Carboxylgruppe und ihre Abarten, die Carbonylgruppe und die Äthylenbindung.

6. Die *Nitrogruppe* ist ein Fluorogen, wie sich z. B. an der gelben Fluorescenz des Nitrohydrochinondimethyläthers und an der roten Fluorescenz des m-Nitro-p-toluidins zeigt. — 7. Die Ermittlung des Fluorescenzvermögens bei stärker und vertiefter farbigen Verb. geschieht am einfachsten mit Hilfe einer Hg-Lampe, deren Licht man durch Vorhalten blauer Glasscheiben so lange filtrierte, bis nicht fluorescierende gelbe und rote Körper schwarz erscheinen. — 8. *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* (I.) und *2,5-Dimethoxyacetophenon* (II.) fluorescieren, weil die freie Valenz des C der CO-Gruppe sich ungehindert dem luminophoren Hydrochinonring ergeben kann, während sie sich beim *2,5-Dimethoxybenzophenon* (III.) auf den Hydrochinon- und den Benzolring verteilen muß und darum keine sichtbare Fluorescenz hervorbringen kann.

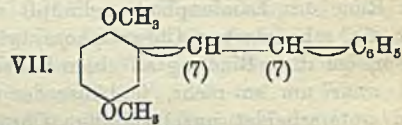
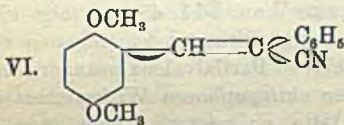


In den Formeln bedeutet ein dickerer Bogen eine stärkere, ein dünnerer eine schwächere Beanspruchung der Valenz.

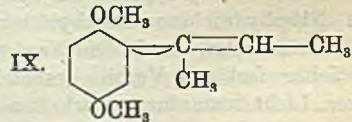
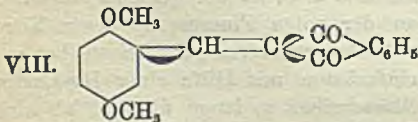
9. Ebenso fluoresciert *2,5,2',5'-Tetramethoxystilben* (IV.) in festem Zustand prächtig grün und selbst in sehr verd. Lsg. violett, weil die Äthylengruppe unter sehr starker Beanspruchung von Partialvalenz von den Ringen gebunden wird, während ein Vertreter des Diphenyläthylenschemas (V.), das *2,5,2',5'-Tetramethoxydiphenylpropen*, höchstens in Aceton schwach violette Fluorescenz von äußerst geringer Intensität anzeigt.



10. *2,5-Dimethoxy-7'-cyanstilben* (VI.) ist in Übereinstimmung mit der Konstitution durch prachtvolle grünlichgelbe Fluorescenz ausgezeichnet, ähnlich der des Bariumplatincyanürs; seine gelbe Lsg. fluoresciert zumeist blau mit mäßiger, beim Abkühlen zunehmender Intensität. Die hellere Lsg. in Lg. u. Ä. fluoresciert mehr violett, die alkoh. Lsg. fluoresciert grünstichig. *2,5-Dimethylmethoxystilben* (VII.) müßte nach der Theorie der Partialvalenzen zum mindesten fluorescenzschwach sein. Das *2,5-Dimethylmethoxy-7-methylstilben*, bei dem die Verhältnisse nicht anders liegen können, ist in der Tat ein gelbes Öl, dessen schwach grünliche Fluorescenz nur hinter der Blauscheibe beobachtbar wird, dessen Lsgg. aber meist nicht fluorescieren. Seine alkoh. Lsg. fluoresciert schwach violett.



11. *2,5-Dimethoxybenzalindandion* (VIII.) bildet orangefarbene Nadeln von prächtiger ziegelroter Fluorescenz, die in Ä. und Bzl. gel. gelbgrün, in Chlf. grünstichig gelb, in Benzoesäureester gelb, in Aceton und *i*-Butylalkohol rotstichig gelb, in A. und Eg. gelbrot fluorescieren. Es erklärt sich das mit der starken Beanspruchung des in 1^a-Stellung befindlichen C-Atoms, womit die Farblosigkeit und die nur in alkoh. Lsg. auftretende schwach violette Fluorescenz des *2,5-Dimethoxy-1'-methopropenylbenzols* (IX.) in guter Übereinstimmung steht.

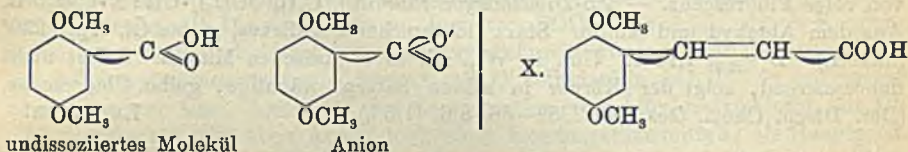


12. *2,5-Dimethoxyzimsäure* (X.), ist in festem Zustand schwach gelblichgrün u. fluoresciert intensiv bläulichgrün. In Ä. fluoresciert sie sehr kräftig violett, in Lg. violett, in Bzl., Benzoesäureester, Chlf., Aceton blauviolett, in A. himmelblau, in Eg. blaugrün, enthält also in Übereinstimmung mit der Verteilung der Valenzen ein viel wirksames Fluorogen als *2,5-Dimethoxy-1'-methopropenylbenzol* (IX.). Daß auch die Gruppe $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ im Einklang mit der Theorie der Partialvalenzen mit mehr Valenz an den Hydrochinonrest geknüpft ist als die Gruppe COOH , geht daraus hervor, daß *2,5-Dimethoxybenzoesäure* im Gegensatz zu *2,5-Dimethoxyzimsäure* farblos ist und in Alkoholen, Eg. und W. stark violett, in Aceton, Chlf., Bzl. und Ä. schwach violett fluoresciert.

13. Es läßt sich ganz allgemein sagen, daß die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ein weniger wirksames Fluorogen ist als die Gruppe $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Veresterung scheint

den fluorogenen Charakter eines Chromophors zu steigern. Das mit einem größeren Betrag von Valenz verkettete Chromophor erweist sich als das kräftigere.

14. Die Salzbildung der Carbonsäuren ist mit einer Aufhellung der Körperfarbe und einer Wanderung der Fluorescenz von größeren zu kleineren Wellenlängen verknüpft, woraus folgt, daß der Akt der Salzbildung die Wirksamkeit des Fluorogens vermindert. Mit anderen Worten: durch die Ionisation vermindern sich die fluorogenen Eigenschaften des Carboxyls. Es steht das mit der Theorie im Einklang, nach der die bei der Ionisation freiwerdende O-Valenz einen Teil der Partialvalenz des Carboxylkohlenstoffs binden und dem Hydrochinonrest entziehen muß:



Durch die Ionisation scheinen die Carboxylgruppe und die sie enthaltenden Chromophore eine erhebliche Einbuße auch ihrer chromophoren Eigenschaften zu erfahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2341—52. 8/6. [1/5.]) LEIMBACH.

Hugo Kauffmann und Karl Burr, *Derivate des Hydrochinondimethyläthers*. Die nachstehend beschriebenen Verb. zeigen sämtlich die Wirksamkeit der *Methoxygruppe als Auxochrom*. *2,5-Dimethoxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CHO$. B. bei 4-stdg. Durchleiten von trockenem HCl-Gas durch eine eiskalt hergestellte Mischung von 20 g Hydrochinondimethyläther, 18 g Bzl., 15 g wasserfreie Blausäure und 10 g $AlCl_3$ -Pulver bei 35—40° und nachfolgender Wasserdampfdest. Ausbeute bis 45% der Theorie. Aus W. F. 51°. Sll. in fast allen Mitteln außer W. — *2,5-Dimethoxy-7-cyanstilben*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$. B. beim Schütteln einer k. Lsg. von 10 g Benzylcyanid und 18 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd in 36 ccm A. mit einigen ccm 50%ig. NaOH. Ausbeute 19 g kleiner intensiv gelber Nadeln, F. 69°, unl. in W., wl. in Lg., sonst ll. In dissoziierenden Lösungsmitteln gelb mit grünblauer Fluorescenz, in den anderen fast farblos mit violetter Fluorescenz. — *2,5-Dimethoxybenzalindandoin*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C[CO]_2 C_6H_4$. B. Aus 8 g Diketohydrinden und 10 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd in 100 g A. auf dem Wasserbad in 2 Stunden. Ausbeute 15 g statt 16,2. Aus viel A. orangefarbene Nadeln, F. 149°, unl. in W., swl. in k., wl. in w. A. mit gelbroter Farbe, ll. in Bzl., wl. in Ä. u. Lg., swl. in k., ll. in h. Eg. Die gelb bis gelbroten Lsgg. fluorescieren von Gelb in den dissoziierenden, bis Grün in den übrigen Mitteln.

2,5-Dimethoxyzimsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$. B. Aus 5 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 8 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Na-Acetat in 8 Stunden bei 180°. Ausbeute 3,5 g. Glänzende, weiche, gelblichgrüne Nadeln, F. 147°. Wl. in k., l. in h. W., ll. in den gewöhnlichen Mitteln, in Alkalien, u. mit braungelber Farbe unzers. in konz. H_2SO_4 . *Äthylester*, stark lichtbrechende, schwach gelblichgrüne, blau fluorescierende Fl. Kp_{20} . 216° (unkorr.), D_{20}^{25} . 1,1357, fast unl. in W., wenig gefärbt mit prächtiger Fluorescenz, ll. in organischen Mitteln, gelb, löslich in konz. H_2SO_4 . — *2,5-Dimethoxybenzalmalonsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : C(COOH)_2$. B. Aus 4 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3 g Malonsäure und 1,5 ccm Eg. in 6 Stunden auf dem Wasserbad. Klare, gelbe, grün fluorescierende prismatische Krystalle, F. 188° unter Zers., wl. in W., Chlf., Bzl. u. Lg., l. in Aceton, ll. in A. u. Eg. zu mehr oder minder gelb gefärbten Lsgg., die nur schwach u. etwas grün- u. gelbstichiger fluorescieren als die entsprechenden Lsgg. der

Dimethoxyzimtsäure. Die Lsg. in verd. NaOH ist farblos mit blauer Fluorescenz im Sonnenlicht. Die gelbe, alkoh. Lsg. fluoresciert im Tageslicht blau und wird auf Zusatz von Alkalien farblos mit violetter Fluorescenz.

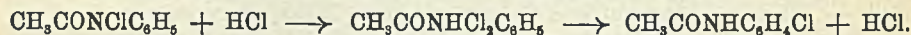
2,5-Dimethoxybenzalsemicarbazon, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Lange, feine Krystallnadeln von rein weißer Farbe, F. 208° nach vorheriger Verfilzung. Swl. in Ä. und k. A., l. in h. A. zu einer w. und k. violett fluoreszierenden Lsg., zll. in Eg., gleichfalls violett fluoreszierend. — *2,5,2',5'-Tetramethoxydibenzalazin*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. B. Aus dem wss. Destillat des Aldehyds mit wss. Hydrazinsulfatlg. Glänzende, gelbe Nadelchen, F. 160°, die hoch über F. erhitzt verpuffen. Swl. in k. A., l. in h. A. u. Ä. Mit SS. entstehen rote Salze von roter Fluorescenz. — *2,5-Dimethoxybenzalanilin*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Aldehyd und Anilin. Stark lichtbrechendes, dickes, gelbes Öl, Kp_{20} , 239° (unkorr.). $D_{20}^{25,5}$ 1,1422. Unl. in W., zll. in organischen Mitteln. Selbst nicht fluoreszierend, zeigt der Körper in seinen Salzen prächtige, gelbe Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2352—58. 8/6. [1/5.]) LEIMBACH.

Hugo Kauffmann und Karl Burr, *Über das 2,5,2',5'-Tetramethoxystilben*. B. 35 g Hydrochinondimethyläther und 21 g Chloral in 25 g Eg. gel., versetzt man unter Eiskühlung mit 220 g konz. H_2SO_4 , beläßt einige Zeit in Eis, gießt die gelbe M. dann auf Eis, zerreibt den sich zusammengeballt abscheidenden weißen, weichen Körper mit A. zu einem Pulver u. krystallisiert dieses mehrfach aus A. um. 20 g des scharf bei 123° schm. Kondensationsprod. löst man in 100 g A., kocht sie unter allmählichem Zusatz von 100 g Zn ca. 45 Stunden lang und extrahiert das Reduktionsprod. mit Ä. als ein sehr schwer erstarrendes, hellgelbes, prächtig blau fluoreszierendes Öl. Die schließlich daraus erhaltene Krystallmasse läßt sich leicht mit A. auswaschen und liefert dann, aus A. umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln, F. 99°, von blauer Fluorescenz. Die Farbe dieses Tetramethoxystilbens beweist, daß die Methoxygruppe ein Auxochrom ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2358—60. 8/6. [1/5.]) LEIMBACH.

A. Guyot, *Über die Kondensationsprodukte des Oxalsäureäthylesters mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. (Forts. von S. 143.) Zur Darst. des *p*-Dimethylaminophenylglyoxylsäureäthylesters, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, versetzt man eine Lsg. von 80 g $AlCl_3$ in 150 g Ä. rasch unter Rühren mit einer Lsg. von 30 g Oxalsäureäthylester und 49 g Dimethylanilin in 150 g Ä., zers. die M. nach beendigter Rk. durch Eis, hebt die äth. Schicht ab, konz. sie nach dem Trocknen und entfernt das überschüssige Amin durch Wasserdampf; gelbe Blättchen aus A., F. 95°. Ausbeute 60%. Als Nebenprod. bildet sich *Tetramethyldiaminodiphenylglykolsäureäthylester*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2COH \cdot COOC_2H_5$. Um die letztere Verb. als Hauptprod. zu erhalten, gibt man zu einem Gemisch von 30 g Oxalsäureester, 80 g Dimethylanilin und 100 ccm Ä. auf einmal eine Lsg. von 81 g $AlCl_3$ mit 200 ccm Ä., versetzt die M. nach beendigter Rk. mit 500 ccm Ä. und zersetzt sie unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung mit Eis. Die wss., grünblau gefärbte Schicht enthält den gesamten Glykolsäureester als Chlorhydrat gel.; durch aufeinanderfolgenden Zusatz von $ZnCl_2$ und NaCl fällt man ihn als Chlorzinkverb. in goldkäferfarbigen Nadeln aus. Die indigoblaue wss. Lsg. dieser Chlorzinkverb. zers. sich an der Luft spontan unter Abscheidung des freien Esters; farblose, durchscheinende Prismen aus sd. A., F. 112°, die sich an der Luft rasch gelb färben, l. in Eg. mit indigoblauer Farbe. Kondensiert sich in neutraler oder saurer wss. Lsg. mit den tertiären aromatischen Aminen zu *Triphenylmethanderivaten*. Löslich in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe; bei 140° bildet sich *Tetramethyldiaminobenzophenon*, F. 172°, unter Abspaltung von CO.

Um zum *Hexamethyltriaminotriphenylessigsäureäthylester*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, zu gelangen, versetzt man ein Gemisch von 6 g Oxalsäureester u. 70 ccm Dimethylanilin auf einmal mit einer Lsg. von 30 g AlCl_3 in 80 g Ä., zers. das Reaktionsprod. nach einer Stunde mit Eis, bringt das $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Natronlauge in Lsg. u. entfernt das überschüssige Amin durch Wasserdampf. Während der Dest. kristallisiert die neue Verb. aus; farblose Krystalle aus sd. A., F. 176° , ll. in Bzl. und dessen Homologen, wl. in k. A., Ä. und Lg. Löslich in konz. H_2SO_4 ohne Färbung; bei 140° tritt Entw. von CO u. B. von *Krystallviolett* ein, welches letzteres sich nach dem Verdünnen und teilweisen Neutralisieren durch NH_3 als Sulfat in goldkäuferfarbigen Prismen abscheidet. — Hexamethyltriaminotriphenylessigsäureäthylester entsteht ferner: durch Kondensation von Dimethylaminophenylglyoxylsäureäthylester mit Dimethylanilin in Ggw. von POCl_3 oder AlCl_3 , durch Kondensation von Tetramethyldiaminodiphenylglykolsäureäthylester oder Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäureäthylester mit Dimethylanilin bei 100° in essigsaurer oder salzsaurer Lsg., ferner bei der Kondensation von Äthylalylchlorid mit Dimethylanilin bei 100° ohne Anwendung eines Kondensationsmittels; als Hauptprod. bildet sich im letzteren Falle Dimethylaminophenylglyoxylsäureäthylester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1120—23. [21/5.*].) DÜSTERBEHN.

S. F. Acree u. J. M. Johnson, *Studien über Katalyse: Die Umlagerung von Acylhalogenaminobenzolderivaten in Halogenacetanilidderivate*. *Acetylchloraminobenzol* lagert sich bei Ggw. von HCl in *p*-Chloracetanilid um, ist aber unter alkal. Lsgg. beständig. BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 21. 366; 22. 290) hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung mit dem Quadrate der Säurekonz. wächst, und daß die Rk. monomolekular zu sein scheint. Vf. fanden, daß die katalytische Wirkung der S. in der Hauptsache nicht durch die Ggw. von H-Ionen bedingt wird, daß vielmehr die S. sich mit Acetylhalogenaminobenzol unter B. einer anderen Verb. vereinigt, die in das Halogenacetanilid umgelagert wird:



Acetylchloraminobenzol u. HBr geben *p*-Bromacetanilid u. HCl, und dasselbe Prod. entsteht aus *Acetylbromaminobenzol* und HCl. Dies wird dadurch veranlaßt, daß Brom schneller in den Benzolring wandert, als Chlor. Chlor und Brom bewirken die Umwandlung von Acetylchloraminobenzol in Lg.-Lsg. innerhalb weniger Sekunden. Quantitative Messungen haben gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung von Acetylchloraminobenzol durch HBr annähernd tausendmal so groß ist, wie die für HCl derselben Konz. Da Lsgg. von H_2SO_4 , HCl, HBr, Essigsäure die gleiche Konz. der H-Ionen besitzen, aber verschiedene Geschwindigkeitskonstanten geben, kann die katalytische Wirkung nicht direkt von der Konz. der H-Ionen abhängig sein. Die Rk. zwischen HBr u. Acetylchloraminobenzol ist 2. Ordnung, die durch HCl veranlaßte 1. Ordnung. (Amer. Chem. Journ. 37. 410—13. April. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Ludwig Ramberg, *Über Platinverbindungen von Phenylisonitril und Benzonitril*. Vf. berichtet unter Hinweis auf die Arbeit K. A. HOFMANNs u. G. BUGGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1772; C. 1907. I. 1740) über von ihm 1903 in schwedischer Sprache veröffentlichte Unterss., aus denen hervorgeht, daß die von den genannten Autoren beschriebene violette Verb. $\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}$ keineswegs der gelben Benzonitrilverb. $\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$ gegenüber gestellt werden darf, sondern daß sie wahrscheinlich einer nur wenige Repräsentanten zählenden Reihe von Platinverb. angehört, während die isomere farblose Isonitrilverb. als wahres Analogon der Benzonitrilverb. aufzufassen ist.

I. Verbb. von Phenylisocyanid. 1. Violette Verb. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Cl}_2]_x$. Darst. durch Zusatz einer wss. Emulsion von Phenylisocyanid in kleinen Portionen zu einer Lsg. von überschüssigem K_2PtCl_4 unter Schütteln. Der Nd. wird mit W. u. A., dann mit Aceton, zuletzt mit Chlf. gewaschen. Die scheinbar amorphe, blauviolette Verb. ist in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zers. l. Auf $110\text{--}115^\circ$ erhitzt, wird die Verb. zunächst lavendelblau, dann gelblichweiß, indem sie in die isomere Form übergeht. Es läßt sich nicht entscheiden, ob die Verb. mit der unten erwähnten, prozentisch gleich zusammengesetzten polymer oder metamer ist. Bemerkenswert ist, daß die zunächst gebildete blauviolette Form schwerer l. ist als die stabile farblose, in die sie übergeht. — 2. *Dichlorbisphenylisocyanidplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Cl}_2$. B. durch Kochen der violetten Verb. mit dem 70—80-fachen Gewicht Chlf., farblose, glänzende Krystalle, die bei $257\text{--}258^\circ$ schmelzen. Mol.-Gew. 434 bis 468, berechnet 471,9. Monosymmetrisches Krystallsystem $a:b:c = 1,113:1:0,8391$, nach Strandmark, wie die folgenden kristallographischen Angaben. Löslich in Chlf., unl. in W. — *Braunviolette Verb.*, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Br}_2]_x$, aus Phenylisocyanid und Kaliumplatinbromür wie das Chlorid als amorphes Pulver. — Durch Kochen des vorigen mit Chlf. *Dibrombisphenylisocyanidplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Br}_2$, in farblosen, glänzenden Krystallen mit F. 245° . Monosymmetrisch, tafelförmig, zuweilen prismatisch, $a:b:c = 1,1303:1:0,8496$. — 5. *Dijodbisphenylisocyanidplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{J}_2$. Durch Eintragen der aus dem Chlorid mit konz. H_2SO_4 gewonnenen Substanz in wss. KJ-Lsg. gelbe, große, monosymmetrische Krystalle, $a:b:c = 0,554:1:0,369$, bisweilen haarfeine Nadeln mit F. 241° . Die erwärmte Chlf.-Lsg. scheidet mit J purpurrote, fast schwarze Nadeln des Hexajodids, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{J}_6$, ab. — *Dinitrobisphenylisocyanidplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2(\text{NO}_2)_2$, durch Eintragen einer Emulsion von Phenylisocyanid in kleinen Portionen in eine wss. Lsg. von Kaliumplatinocyanid und Umkrystallisieren des orangegelben Nd. aus A. u. etwas Aceton. Lange, gelbe, haarfeine Nadeln, die an der Luft unter Verlust von Aceton bald dunkelrot, bei $100\text{--}110^\circ$ wieder gelb, beim Erkalten wieder rot werden, in A. u. Chlf. swl. sind. — Wird das feingepulverte Chlorid mit konz. H_2SO_4 übergossen u. die Temperatur auf $85\text{--}90^\circ$ gesteigert, so wird bis $100\text{--}110^\circ$ HCl entwickelt, bei 150° beginnt die Entw. wieder, bei 190° tritt Zers. ein. Erhitzt man nur bis $110\text{--}115^\circ$, so erhält man farblose Nadelchen noch unbekannter Zus., die durch KCl-Lsg. das Chlorid zurückbilden.

II. Verbb. von Benzocyanid. 1. *Dichlorbisbenzocyanidplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Cl}_2$. Durch mehrtägiges Erhitzen von Benzocyanid mit K_2PtCl_4 auf $60\text{--}70^\circ$ blaßgelbe, bei $219\text{--}220^\circ$ zers. Prismen oder Blättchen, die in h. Benzocyanid ll. sind, dann beim Erkalten gelbe Nadelchen der gleichen Zus. liefern, die ebenfalls bei $219\text{--}220^\circ$ schmelzen, aber in Aceton löslicher sind. — Leitet man Cl_2 in eine Chlf.-Lsg. des Chlorids, so erhält man einen gelben Nd. der Zus. $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Cl}_4$, der swl. ist. F. $114\text{--}115^\circ$ unter Zers. — 2. *Dibrombisbenzocyanidplatin*, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Br}_2$. Durch Erhitzen von Benzocyanid mit einer Lsg. von K_2PtCl_4 u. KBr, aus Aceton orangegelbe Tafeln oder Prismen mit F. $218\text{--}220^\circ$, ll. in kochendem Benzocyanid, daraus feine, goldgelbe Prismen mit gleichem F., aber löslicher in Aceton. Durch Br gibt das Bromid in Chlf.-Lsg. einen roten, swl. Nd. der Zus. $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN})_2\text{Br}_4$.

Die Unters. hat gezeigt, daß die Pt-Verbb. des Phenylisocyanids zu den beständigsten komplexen Pt-Verbb., wie Pt-Ammoniak u. Cyanverbb. gehören, während die des Benzocyanids weit weniger beständig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2578—88. 8/6. [13/5.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

H. W. Bresler, W. H. Friedemann u. J. Mai, *Zur Kenntnis der Diazoxime*. Läßt man Diazoverbb. auf Oxime bei Ggw. von Alkalien einwirken, so entstehen Körper, die zunächst kurz als „Diazoxime“ bezeichnet werden. Für diese wurde

zunächst die Formel z. B. $C_6H_5 \cdot N=N \cdot O \cdot N=CH \cdot C_6H_5$ angenommen, doch zeigte sich dann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1685), daß 2 Mol. Oxim sich mit einem Mol. Diazohydrat unter Austritt von einem Mol. W. verbinden. Die Vf. versuchen nun, die Konstitution der genannten Verbb. aufzuklären. Die Diazoxime entstehen nicht aus Isodiazoverbb. Die Verb. $C_{13}H_{10}N_4O_2$ aus Acetoxim und p-Diazotoluolhydrat zers. sich beim Erwärmen in N, N_2O , p-Toluidin, Aceton, Acetoxim und p-Diazotoluolimid. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht p-Toluidin, Isopropylamin und Hydroxylamin, bei der Zers. mit Mineralsäuren Aceton, Acetoxim und p-Diazotoluolimid. Die Verbb. zeigen sauren Charakter. Die Vf. stellen für die Verb. $C_{13}H_{10}N_4O_2$ aus Acetoxim und Diazobenzolhydrat mit Vorbehalt die Formel $(CH_3)_2C=N-O-N \cdot C_6H_5$ auf. (LIEBIGS Ann. 353. 228—41. 4/5. [15/2.]) POSNER. $(CH_3)_2C=N-N \cdot OH$

Otto Dimroth, *Über das Phenyltriazen (Diazobenzolamid)*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3905; C. 1907. I. 114.) Während es unter bestimmten Bedingungen (vgl. Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2328; C. 1905. II. 466) gelingt, aus Benzoldiazoniumsalzen und Methylamin das Methylphenyltriazen, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$, zu gewinnen, entstand bei allen Verss. mit *Benzoldiazoniumsalz u. Ammoniak* lediglich das *Bisdiazobenzolamid*, $(C_6H_5 \cdot N:N)_2NH$. Dagegen gelang die Darst. des gesuchten *Phenyltriazens (Diazobenzolamids) durch Reduktion von Diazobenzol-*

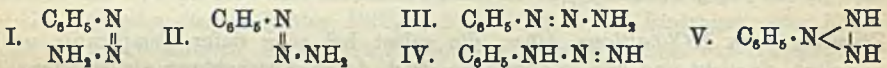
imid (Phenylazid), $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}$. Vf. benutzte als *Reduktionsmittel* eine *Lösung von*

Zinnchlorür in HCl-haltigem Äther, die selbst bei sehr tiefer Temperatur noch energisch einwirkt und das empfindliche Prod. durch Abscheidung als Zinndoppelsalz weiterer Veränderung entzieht. Arbeitet man bei -18° unter den vom Vf. genau angegebenen Bedingungen, so gewinnt man das *Zinndoppelsalz des Phenyltriazens* direkt in krystallinischer Form; die sehr zersetzliche Substanz zerfällt beim Übergießen mit W. oder A. sofort unter N-Entw. und ist auch in trockenem Zustande nicht haltbar; saugt man die äth. Mutterlauge ab und versucht, den Rest des Ä. im Luftstrom zu verjagen, so tritt heftige Explosion ein. Die freie Base scheidet sich bei langsamem Eintragen des Zinndoppelsalzes in mit Ä. überschichtete, auf -18° abgekühlte, 20%ig. NaOH ab und wird am besten über die *Kupferverb.* $C_6H_5 \cdot N_3HCu$ gereinigt. Diese erhält man durch Schütteln der äth. Lsg. des Phenyltriazens mit ammoniakalischer Cuprochloridlsg. bei -15° als leuchtend gelbe, körnige Krystalle von rhombischem Querschnitt, die man mit W., verd. Essigsäure, W., A. und Ä. auswäscht. Ausbeute etwa 70% der Theorie; mehr als 10 g Phenylazid auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam. Das Kupfersalz ist in W. unl. und in fast allen organischen Solvenzien wl.; bei raschem Umlösen aus ca. 800 Tln. sd. Bzl. kann man es in gelben, prismatischen, stark elektrischen Krystallen erhalten, die sich einige Zeit aufbewahren lassen, aber beim Erhitzen verpuffen. Alkalien greifen das Salz nicht an, auch Essigsäure und verd. eiskalte H_2SO_4 zers. es nur langsam; HCl spaltet dagegen sofort in CuCl und Phenyltriazen, das hierbei aber momentan in Anilin + N_2 zerfällt; beim Aufstreuen auf konz. H_2SO_4 zersetzt sich das Phenyltriazenkupfer unter Feuererscheinung und Rauchtentw.; die ammoniakal., sowie die intensiv gelbe Pyridinlsg. werden vom Luftsauerstoff rasch zerstört; Na_2S fällt das Kupfer erst in der Wärme als Sulfid, Cyankalium bewirkt dagegen schon in der Kälte glatte Zerlegung. — *Phenyltriazensilber* fällt als blaßgelber, aus mkr. Nadelchen bestehender Nd. aus, wenn man eine auf -15° abgekühlte äth. Lsg. der freien Diazoaminoverb. mit ammoniakal. Silberlsg. schüttelt; es färbt sich auch im Dunkeln rasch bräunlich u. verpufft nach einigen Minuten unter Hinterlassung

von metallischem Silber; NH_3 , noch leichter NaOH , reduzieren das Salz ebenfalls zu Metall, wobei Geruch nach Diazobenzolimid auftritt.

Das freie *Phenyltriazen* gewinnt man durch Zerlegen der Kupferverb. mittels ätherüberschichteter wss. KCN -Lsg. von -18° und möglichst rasches Verdunsten der Ä.-Lsg. als Krystallmasse, die man durch Aufnehmen in sehr wenig stark gekühltem Ä., rasches Trocknen mit Na_2SO_4 und Ausfällen des Filtrats mit PAe. reinigen kann. Stark glänzende, zugespitzte Blättchen, die bei 50° unter Gasentw. schm.; durch Übergießen mit A., Ä. oder Säuren, sowie nach wenige Minuten langem Trocknen zerfällt die Base quantitativ in *Anilin* u. *Stickstoff*; relativ am längsten hält sie sich in dünner Schicht auf Ton ausgebreitet, weil in diesem Falle das den Zerfall besonders begünstigende Anilin, in dem Maße, wie es entsteht, sofort aufgesaugt wird. Unter diesen Bedingungen beginnt jedoch nach etwa 5 Min. eine lebhaftere Bewegung der M. unter Zersplitterung der größeren Krystalle und B. eines samtartigen Polsters winziger undeutlicher Kryställchen, die aus einem schon bei 40° schm. *Isomeren* bestehen. Letzteres geht durch Lösen in Ä. von -18° und Ausfällen mit PAe. wieder in die hochschm. Form über, die unter PAe. längere Zeit unverändert haltbar ist.

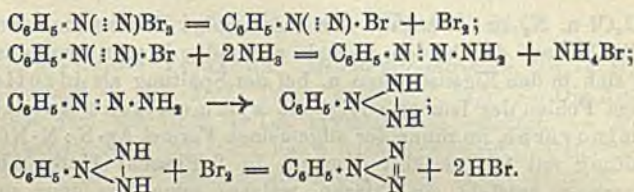
Bei der Beurteilung der Frage nach der Konstitution dieser beiden Isomeren kommen: 1. Polymorphie oder physikalische Isomerie, 2. chemische Isomerie, und zwar Stereoisomerie im Sinne der Formeln I. u. II. oder Desmotropie (Formeln III. bis V.) in Betracht. — Polymorphie erscheint, obwohl unter Umgehung der flüssigen Phase die Umwandlung erfolgt, hier ausgeschlossen, weil das tiefer schmelzende



Isomere das beständigere ist, und die Umwandlung bei einer in der Nähe des F. liegenden Temperatur nicht rückgängig zu machen ist; das Kennzeichen der physikalischen Isomerie, welches in der Identität der Lsgg. beider Isomeren liegen würde, fehlt ebenfalls, denn bei den Phenyltriazenen ist die Rückverwandlung des bei 40° schm. Körpers in das Prod. vom F. 50° abhängig von der Art des Solvens: sie gelingt z. B. nicht durch Abdunsten der äth. Lsg., sondern nur unter der Mitwirkung von PAe.; ferner ist auch die Beständigkeit des Phenyltriazens vom Solvens abhängig: A. wirkt schon bei sehr niedriger Temperatur zersetzend, wo Ä. noch unverändert l., und in Lg. scheint die Base auch bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbar zu sein. Es handelt sich demnach um chemische Isomerie, und zwar vermutlich im Sinne der Formeln III. u. V. Nach ersterer reagiert das Phenyltriazen mit Phenylisocyanat unter B. von *N-Phenyl-N'-benzolazoharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in Ä. von -18° ; gleichzeitig entsteht hierbei infolge der partiellen Spaltung der Diazaminoverb. unter Freiwerden von Anilin der schwerer l. *symm. Diphenylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Das neue Harnstoffderivat krystallisiert aus Bzl. in verfilzten, stark elektrischen Nadelchen; F. 141° unter Gasentw.; unl. in W.; all. in Chlf.; ll. in k. A., h. Bzl.; zl. in Ä.; beim Erwärmen mit verd. HCl erfolgt Spaltung unter N-Entw. und Auftreten von Phenylisocyanatgeruch; aus der gelben (wohl unter desmotroper Umlagerung entstandenen) Lsg. in verd. NaOH fällt überschüssiges Alkali das Na-Salz in gelblichen Nadeln. Das Ag-Salz scheidet sich beim Durchschütteln der äth. Lsg. des Harnstoffs mit ammoniakal. Ag-Lsg. amorph ab, wandelt sich aber bei längerem Stehen unter der Mutterlauge in blaßgelbe Nadelchen um; swl. in organischen Solvenzien, außer in h. Epichlorhydrin, aus welchen es in Prismen krystallisiert; beim Erhitzen brennt es ab; mit CH_3J setzt es sich nur langsam um. Dagegen entsteht der vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 677; C. 1905. I. 730) schon aus Methylphenyltriazen + Phenylisocyanat ge-

wonnene *N'-Methyl-N-phenyl-N'-benzolaharnstoff*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, leicht aus Phenylbenzolaharnstoff, CH_3J und $NaOCH_3$ in Methylalkohol; Krystalle aus wenig absol. A.; F. 104° . — Bei der Oxydation mit alkal. Silberlsg. oder Natriumhypobromit reagiert das Phenyltriazen als Hydrazoverb. (V.) u. liefert *Phenylazid*, das man leicht durch Umwandlung in *1,4-Diphenyl-5-aminotriazol* mittels Benzylcyanid und Na-Äthylat in A. charakterisieren kann; das Triazol schm. nicht, wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4058; C. **1903**. I. 167) angegeben, bei 169° , sondern bei 179° . — Mit Benzaldehyd liefert Phenyltriazen unter N-Entw. *Benzalanilin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

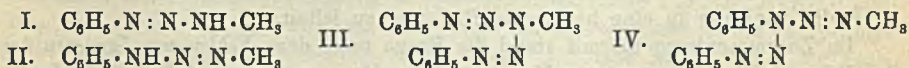
Die Beobachtung, daß Phenyltriazen so leicht zum Phenylazid zu oxydieren ist, macht es wahrscheinlich, daß die bekannte *Darstellungsmethode der Diazoimide aus Diazoniumperbromiden* in folgenden 4 Phasen verläuft:



Vf. will das neue Reduktionsmittel: Zinnchlorür-Chlorwasserstoff in Ä. auch bei den alkylierten Aziden und bei der Stickstoffwasserstoffsäure selbst erproben; in letzterem Falle sollte das *Triazen (Prozen)*, $NH : N \cdot NH_2$, bezw. *Cyclotriazan*,

$NH \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$, entstehen; da jedoch die Beständigkeit der Triazene vom Diphenyl-(Diazaminobenzol) zum Monophenylderivat bereits so erheblich abnimmt, ist vorauszusehen, daß der Stickstoffwasserstoff N_3H_3 außerordentlich labil sein dürfte u. mit allergrößter Leichtigkeit in Ammoniak und Stickstoff zerfallen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2376—89. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)
STELZNER.

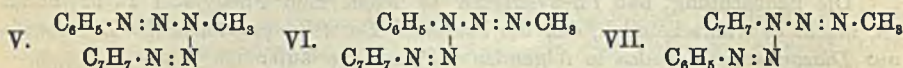
O. Dimroth, M. Eble und W. Gruhl, *Über die Tautomerie der Diazoaminoverbindungen*. Das *Methylphenyltriazen* (DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 674; C. **1905**. I. 730) kann seinem Verhalten nach die Formel I. oder II. haben, denn mit Phenylisocyanat und bei der Acylierung liefert es ausschließlich Derivate von I., während die quantitative Spaltung in Anilin, Stickstoff u. Ester des Methylalkohols bei der Einw. von SS. für II. spricht. Die vermutete Tautomerie mußte sich nun durch Darst. und Spaltung von Derivaten der Formel $C_6H_5 \cdot N(R) \cdot N : N \cdot CH_3$ sicherstellen lassen. Je nachdem das Methylphenyltriazen die Formel I. oder II. besaß, mußte z. B. das Benzoldiazoniumderivat Formel III. oder IV. haben,



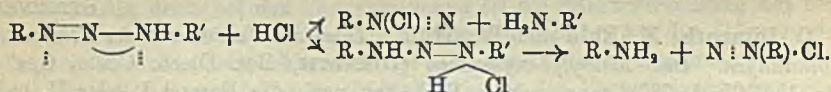
zwischen welchen durch die Spaltung mittels Säuren zu entscheiden war. Bei dem von GOLDSCHMIDT und BADL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 933) angewendeten Kochen mit verd. H_2SO_4 ergibt diese Rk. allerdings nur ein komplexes, keine sicheren Rückschlüsse auf die Konstitution des Prod. zulassendes Gemisch; beim Arbeiten mit alkoh. H_2SO_4 oder HCl unterhalb 0° läßt sich jedoch eine völlig glatte Zerlegung in je 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid, Anilinchlorhydrat, Methylchlorid und Stickstoff erzielen.

Dieses Resultat schien für die unsymm. Formel IV. zu sprechen, deren Zustandekommen dann so zu deuten war, daß die primär aus $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ u. $NH_2 \cdot CH_3$

entstehende Verb. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$ erst nach voraufgehender Isomerisation zu $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot CH_3$ mit dem zweiten Mol. Diazoniumsalz reagierte. Zur Entscheidung führte schließlich die folgende Überlegung: Wenn die Bisdiazoaminoverbb. symmetrisch konstituiert sind, muß z. B. aus Toluoldiazoniumchlorid + Methylphenyltriazen das gleiche Prod. V. entstehen, wie aus Benzoldiazoniumchlorid + Methyltolyltriazen. Wenn die Bisdiazoaminoverbb. dagegen unsymmetrisch gebaut sind, so mußte bei ersterer Kuppelung der Körper VI. und bei letzterer der Körper VII. resultieren. Bei vorsichtiger Spaltung mit SS. waren dann aus VI. Toluoldiazoniumchlorid, Anilin, CH_3Cl und N_2 , aus VII. aber Benzoldiazoniumchlorid,



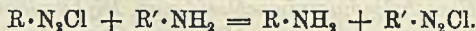
Toluidin, CH_3Cl u. N_2 zu erwarten. Als dann einige Bisdiazoaminoverbb. mit ungleichen Radikalen auf den beiden, in Rede stehenden Wegen synthetisiert wurden, erwiesen sie sich in den Eigenschaften u. bei der Spaltung als identisch; hieraus, sowie aus dem Fehlen der Isomerie folgt die symmetrische Konstitution der Bisdiazoaminoverbb. im Sinne der allgemeinen Formel $Ar \cdot N : N \cdot N(R) \cdot N : N \cdot Ar'$. — Ihre Spaltung mit SS. verläuft demnach in 2 Phasen: Unter Abspaltung des einen Arylazorestes entsteht ein Triazen, welches seinerseits dann unter N-Entz. zers. wird. — Bezüglich der *Konstitution des Phenylmethyltriazens* und analoger Verbb. ergibt sich dann der weitere Schluß, daß dieses Triazen nicht nur bei der Einw. von Phenylisocyanat und bei der Acetylierung, sondern auch bei der Kuppelung mit Diazoniumsalzen als $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$ reagiert, also nicht zu den tautomeren Substanzen zu rechnen ist. — Behufs Erklärung des Verlaufes der Spaltung mit HCl kann man annehmen, daß sich zunächst das Additionsprodukt $C_6H_5 \cdot NH \cdot NCl \cdot NH \cdot CH_3$ bildet, welches dann je nach den Versuchsbedingungen überwiegend in $C_6H_5 \cdot N_2Cl + CH_3 \cdot NH_3$ oder aber in $CH_3 \cdot N_2Cl + C_6H_5 \cdot NH_3$ zerfällt. Auch mit Hilfe von THIELES Theorie der Partialvalenzen ist der Vorgang zu verstehen:



Die Addition von HCl erfolgt also an den Enden der Stickstoffkette, u. zwar wird man bei den fettaromatischen Triazenen voraussetzen dürfen, daß infolge des positiven Charakters der Alkylgruppen das negative Chlor ganz vorwiegend dasjenige N-Atom aufsuchen wird, an welchem bereits das Alkyl haftet. Falls diese Hypothese zutreffend ist, muß es gelingen, auch bei rein aromatischen Diazoaminoverbb. durch Einführung stark positiver oder negativer Substituenten in den einen Kern die Spaltung in eine bestimmte Richtung zu leiten.

Im Zusammenhang hiermit stand die Frage nach dem *Fehlen von Isomeren bei der B. gemischter Diazoaminoverbb.*; so war z. B. zu erwarten, daß, während aus Benzoldiazoniumchlorid + Toluidin in wss. Lsg. das gleiche Prod. wie aus Toluoldiazoniumchlorid + Anilin entsteht, aus *Arylaziden und Organomagnesiumsalzen isomere Triazene* $R \cdot N : N \cdot NH \cdot R'$ u. $R' \cdot N : N \cdot NH \cdot R$ darstellbar sein würden. Dies ist jedoch nicht der Fall: Aus Phenylazid + Tolylmagnesiumbromid erhielten Vf. dasselbe Phenyltolyltriazen wie aus Tolylazid + Phenylmagnesiumbromid. Auch die direkt aus dem Ä. auskristallisierenden Brommagnesiumverbb. der Triazene waren bereits identisch, so daß die Umlagerung nicht, wie dies bisher bezüglich des Verlaufes der älteren Synthese geschehen ist, auf den Einfluß des dissoziierenden Lösungsmittels oder die intermediäre B. von Additionsprodd. zurückzuführen ist.

— Die Konstitution der Diazoaminoverbb. ließ sich durch Anlagerung von Phenylisocyanat und Spaltung der entstehenden Harnstoffe $R \cdot N : N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot R'$ oder auch direkt durch Spaltung der Triazene selbst mit HCl in der Kälte feststellen. Auch bei den Diazoaminoverbb. kompliziert sich die Zers. beim Kochen mit verd. HCl , so daß NOELTING u. BINDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3004) zu der irrigen Anschauung kommen konnten, die Diazoaminoverbb. reagierten hierbei tautomor als $R \cdot N : N \cdot NH \cdot R'$ u. $R' \cdot N : N \cdot NH \cdot R$. — Als komplizierender Vorgang ist hierbei auch die von GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2189), SCHRAUBE u. FRITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 287; C. 96. I. 595), sowie HANTZSCH und PERKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1412; C. 97. II. 296) gemachte Beobachtung im Auge zu behalten, daß beim Vermischen eines Diazoniumchlorids mit einem Amin in k. saurer Lsg. langsam eine Umsetzung nach folgender Gleichung eintritt:



I. Fettaromatische Triazene. *Methyl-p-tolyltriazene*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$, aus p-Tolylazid + $CH_3 \cdot MgJ$; Tafeln aus Ä.; F. 81,5°. — Die Ag-Verbindung, $C_8H_{10}N_3Ag$, läßt sich aus Chlf. + Lg. krystallinisch erhalten. — *Methyl-p-bromphenyltriazene*, $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$, aus p-Bromphenylazid + $CH_3 \cdot MgJ$; Krystalle aus Lg.; F. 86–86,5°. — *Methyl-p-phenetyltriazene*, $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$, aus p-Phenetylazid + $CH_3 \cdot MgJ$; F. 73°.

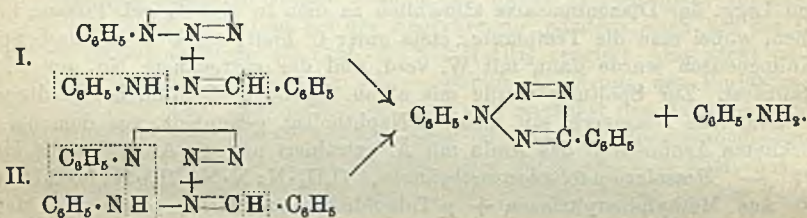
II. Bisdiazoaminoverbb. Zur Darst. werden die mit Soda genau neutralisierten Lsgg. der Diazoniumsalze allmählich zu dem in viel A. gel. Triazen hinzugegeben, wobei man die Temperatur stets unter 0° hielt; nach 2–3-stünd. Stehen im Kältegemisch wurde dann mit W. verd. und der getrocknete Nd. aus A. umkrystallisiert. Zur Spaltung wurde mit alkoh. H_2SO_4 2–3 Stdn. bei 0° digeriert, die entstandene Diazoverb. mit alkal. β -Naphthollsg. gekuppelt, aus dem bei 100° getrockneten Azofarbstoff das Amin mit Ä. extrahiert und als Acetylderivat identifiziert. — *Benzolazo-p-toluolazomethylamin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wurde aus Methylphenyltriazen + p-Toluoldiazoniumchlorid, sowie aus Methyl-p-tolyltriazen + Benzoldiazoniumchlorid hergestellt. Gelbe Nadeln aus A.; F. 84,5°. In einem Vers. erhaltene, schon bei 76° schm. Krystalle erwiesen sich lediglich als polymorphe Modifikation, denn sie gingen durch Impfen mit der hochschm. Form alsbald in letztere über. — Die bei der Spaltung durch alkoh. HCl gewonnenen Diazoverbb. werden mit β -Naphthol gekuppelt; hierbei bildeten sich *Benzolazo- β -naphthol* (F. 133°) und *p-Toluolazo- β -naphthol* (F. 134°), deren äquimolares Gemisch schon bei 108° fl. wurde. — *Benzolazo-p-brombenzolazomethylamin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$. Bräunlichgelbe, in A. wl. Spieße; F. 119°; *Benzolazo-p-phenetolazomethylamin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; bräunlichgelbe Prismen; F. 71,5°.

III. Aromatische Triazene. — *Phenyl-p-tolyltriazene*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Bei der Einw. von Phenylazid auf p-Tolylmagnesiumbromid, sowie von p-Tolylazid auf Phenylmagnesiumbromid in Ä. erhält man rote Nadeln einer Mg-Verb., die durch Zers. mit ammoniakal. NH_4Cl -Lsg. das schon bekannte, bei 90° schm. Triazen liefert. — Auch bei der Darst. des *Phenyl-p-phenetyltriazens*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien bildete sich zunächst eine in roten, hygroskopischen Nadeln krystallisierende Mg-Verb.; das freie Triazen scheidet sich aus Ä. oder verd. A. in gelben Blättchen vom F. 113° ab. — Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich in Ä. zum *N-Phenyl-N'-benzolazo-N'-p-phenetylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N(C_6H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadelchen aus Chlf.-Lsg.; F. 115°. — Der Harnstoff gab bei der Spaltung mit alkoh. HCl unter 0° Benzoldiazoniumchlorid u. *N-Phenyl-N'-phenetylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; Krystalle aus A.; F. 187°. — Das von NOELTING und BINDER aus α -Naphthalin

diazoniumchlorid u. Anilin nicht rein erhaltene *Phenyl- α -naphthyltriazen*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, stellten Vff. aus α -Naphthylazid + $C_6H_5 \cdot MgBr$, sowie aus Phenylazid + $C_{10}H_7 \cdot MgBr$ her, wobei sie zunächst eine aus Ä. in roten Nadelbüscheln krystallisierende Mg-Verb. erzielten. Das Triazen selbst schied sich aus Ä. beim Verdunsten in orangeroten, aus Nadeln bestehenden Krusten, aus Lg. dagegen in rotbraunen, warzenförmig gruppierten Nadeln vom F. 84° , ab. Bei der Spaltung mit k. HCl lieferte es α -Naphthalindiazoniumchlorid u. Anilin, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit HCl dagegen Phenol, α -Naphthol, Anilin, α -Naphthylamin u. Benzolazo- α -naphthylamin. — Mit Phenylisocyanat in Ä. erfolgte Vereinigung zum *N,N'*-Diphenyl-*N'*- α -naphthalinazoharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; sternförmig gruppierte, gelbe Nadelchen aus Ä.; blaßgelbe, mkr. Nadeln aus Chlf.-Lg., die an der Luft dunkler wurden; F. 110° ; wl. in Ä., Bzl., Lg., A.; bei der Spaltung mit alkoh. HCl resultierten α -Naphthalindiazoniumchlorid und Diphenylharnstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2390—2401. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

Otto Dimroth und Siegfried Merzbacher, *Synthese von Tetrazolen aus Diazobenzolimid*. In Ergänzung der früheren Mitteilung DIMROTHS (LIEBIGS Ann. 335. 107; C. 1904. II. 1227) berichten Vff., daß man durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzaldehydarylhidrazonen zu 1,3-Diaryltetrazolen gelangen kann. Bezüglich des Verlaufs der Synthesen bestanden die beiden folgenden Möglichkeiten:



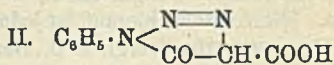
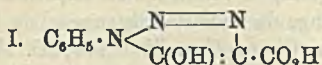
Die Entscheidung der Frage, ob das sich abspaltende Anilin (vgl. über andere Synthesen mit Diazobenzolimid unter Abspaltung von Anilin: DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3920; C. 1907. I. 114) aus dem Benzalphenylhydrazin oder dem Diazobenzolimid stammte, wurde ein Vers. mit Benzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon ausgeführt; da sich hierbei ein Phenyl-*p*-bromphenyltetrazol, $C_6H_4Br \cdot N \begin{array}{l} \diagup N = N \\ \diagdown N = C \cdot C_6H_5 \end{array}$,

ergab, ist zugunsten der Eventualität II. entschieden. Als Zwischenprodd. der Rk. dürften durch Addition der Komponenten entstehende Diazoaminoverbindungen fungieren. — Der Übergang von einem Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure zum Tetrazol ist bereits THIELE (LIEBIGS Ann. 270. 1; vgl. HANTZSCH, VAGT, LIEBIGS Ann. 314. 339; C. 1901. I. 441) gelungen; doch handelt es sich bei seiner Darst. des Aminotetrazols aus dem Caramidimidazid um eine Erweiterung des Azid- zum Tetrazolring, während bei der hier behandelten Rk. von den drei N-Atomen des Phenylazids nur zwei in das neue Ringsystem eintreten.

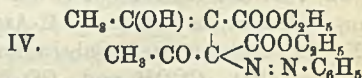
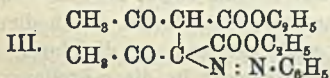
1,3-Diphenyltetrazol entsteht bei 15-stünd. Erhitzen von Diazobenzolimid mit Benzalphenylhydrazin und Na-Äthylatlg. auf 100° zu 75% der Theorie; die Verb. schm. bei $101,5$ — 102° , während WEDEKIND 106 — 107° angegeben hat. — Die Mutterlauge enthielt viel Anilin. — 1-Phenyl-3-*p*-bromphenyltetrazol, aus Diazobenzolimid und Benzal-*p*-bromphenylhydrazin, neben Anilin; prismatische Krystalle, die bei 122° fl. werden und in A. viel schwerer l. sind, als das bromfreie Analoge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2402—4. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

STELZNER.

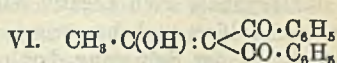
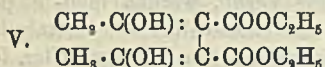
Otto Dimroth, Verhalten von Diazoverbindungen gegen keto-enol-Desmotrope. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol (Vf., LIEBIGS Ann. 335. 86; C. 1904. II. 1227) entsteht neben einer ziegelroten Azoverb. ein farbloses Isomeres; um die Natur des letzteren aufzuklären, ließ Vf. — da das Phenyltriazolon selbst nicht existenzfähig ist — die gleiche Diazoverb. auf die genügend stabilen Carbonsäuren I. und II., die 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbon-



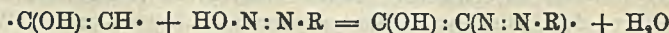
säure u. die 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure, reagieren; hierbei lieferte das Enol-derivat I. unter CO_2 -Entw. ebenfalls den oben erwähnten Azokörper, während die Ketosäure sich gegen das Diazoniumsalz, ebenso wie gegen salpetrige S. (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3912; C. 1907. I. 114), indifferent verhielt. — Vf. prüfte dann das Verhalten einiger weiterer keto-enol-Desmotroper u. fand überall die gleiche Gesetzmäßigkeit: Nur die Enolform kuppelt, während die Ketoform mit der Diazoverb. nicht in Rk. tritt. — Dieses Resultat steht mit Beobachtungen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3146; 33. 2542; C. 1900. I. 115; II. 955) im Einklang, nach welchen wohl die Isonitro-, nicht aber die eigentlichen Nitrokörper mit Diazoverbb. kondensieren. — Ein eindeutiges Ergebnis ist allerdings nur bei solchen Desmotropen, wie Mesityloxydoxalester, Acetyldibenzoylmethan, α - u. β -Diacetbernsteinsäureester, zu erzielen, deren Umlagerungsgeschwindigkeit erheblich kleiner als die Geschwindigkeit der Kuppelungsrk. ist; außerdem müssen alle Reagenzien, wie Alkalien oder selbst Na-Acetat vermieden werden, welche die Umlagerung veranlassen oder beschleunigen können. Da BÜLOW und SCHLESINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2880; C. 99. II. 1111) letzteren Punkt außer acht gelassen haben, als sie den Diacetbernsteinsäureester in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat mit Diazoverbb. kuppelten, kamen sie zu der irrigen Anschauung, daß in diesem Falle die Ketoform reagiert habe. Auch die Konstitution des Benzolazodiacetbernsteinsäureesters hat BÜLOW falsch beurteilt: diese Verb. ist ein Keto-derivat (III.) und kein Enol (IV.) und vermag demgemäß nicht mehr mit einem



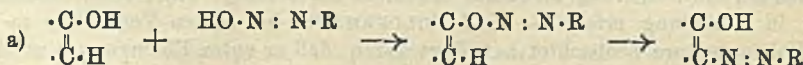
zweiten Mol. Diazoverb. zu kuppeln. — Vf. ließ die keto-enol-Desmotropen mit *p*-Nitro-antidiazobenzolhydrat im Alkohol bei Temperaturen unter 0° reagieren, unter welchen Bedingungen sich die genannte Diazoverb. auch mit Phenolen rasch umsetzt (vergl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3419). — Da auch die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters (V.) und des Acetyldibenzoylmethans (VI.), in

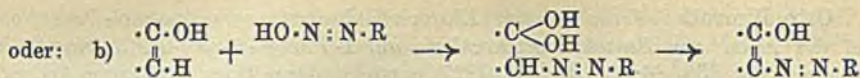


welchem an dem C-Atom, an welches die Azogruppe herantritt, kein H-Atom mehr vorhanden ist, so kann es sich bei der rasch u. glatt verlaufenden Kuppelung dieser Enole mit dem Diazohydrat nicht um eine Substitution:



handeln, und es bleiben für diese ganze Klasse von Umsetzungen nur noch die beiden Eventualitäten:





übrig. Nach b) wäre besser zu verstehen, weshalb nur Enole (Phenole), nicht aber auch deren Äther u. Ester reaktionsfähig sind; eine sichere Entscheidung wird sich allerdings am besten treffen lassen, wenn es gelingen sollte, Zwischenprodd. der Rk. zu fassen. Die Aussicht hierauf ist jedoch gering, da nach den dynamischen Unterss. von H. GOLDSCHMIDT (vergl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3534; C. 1902. II. 1503) die zweite Phase dieser Umsetzungen sich außerordentlich rasch abspielt.

p-Nitrobenzolazomesityloxydoxalsäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2):\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat und der Enolform des Mesityloxydoxalesters in A. unterhalb 0°; orangefarbene Prismen aus A., die sich am Licht langsam dunkel färben; F. 134°. — *p*-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Orange Nadeln aus Ä. + PAe.; F. 110,5°; ll. in A., Ä.; l. sich in NaOC_2H_5 -Lsg. mit blutroter Farbe unter Abspaltung des Acetylrestes. Die gleiche Rk. bewirkt alkoh. NH_3 ; das entstehende *p*-Nitrobenzolazodibenzoylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)$, kristallisiert aus A. in gelben Blättchen vom F. 173°. — Beim Kochen mit A. geht das *p*-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan in ein farbloses Isomeres von gleicher Molekulargröße über; F. 201° unter Gelbfärbung; in A. weit schwerer, in Ä. fast garnicht l.; spaltet bei der Einw. von alkoh. NH_3 ebenfalls die CH_2CO -Gruppe ab und gibt mit NaOC_2H_5 eine blutrote Färbung, wobei jedoch keine glatte Hydrolyse eintritt. — Der aus der Enolform des Diacetbernsteinsäureesters dargestellte *p*-Nitrobenzolazodiacetbernsteinsäureester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)$, fiel aus A. in gelben Krystallen vom F. 153° aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2404—11. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Otto Dimroth und W. v. Sohmaedel, *Notiz über Sulferung bei Gegenwart von Quecksilber*. Aus früheren Arbeiten von DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2154; 32. 758; 35. 2032. 2853; C. 98. II. 812; 99. I. 936; 1902. II. 112. 1037) ist bekannt, daß für den Ersatz von H-Atomen in aromatischen Verb. durch den Rest $\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$ die vielbewährten Substitutionsregeln nicht gelten; so dirigieren z. B. Gruppen wie NO_2 , COOH und $\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ den Quecksilberrest in die o-Stellung, anstatt, wie zu erwarten, im wesentlichen in die m-Position. — Demgegenüber glaubt HOLDERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1250; C. 1906. II. 1821) aus seinen Verss. über die *Sulferung von Toluol, Benzoesäure, Anilin und α -Naphthol bei Gegenwart von HgSO_4* schließen zu dürfen, daß ein solcher Einfluß auf den Ort der Substitution nicht nachweisbar sei. — Beim Toluol, Anilin und α -Naphthol mußte das Ergebnis auch negativ sein, denn diese Verb. werden in o- u. p-Stellung sowohl sulfuriert und mercuriert, und wenn nun tatsächlich die „katalytische“ Beschleunigung der Sulferung durch Hg-Salze im Sinne von LJINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4194; C. 1904. I. 665), sowie LIEBERMANN u. PLEUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 646; C. 1904. I. 892) darin besteht, daß sich zunächst eine Verb. $\text{R}\cdot\text{Hg}\cdot\text{SO}_4\text{H}$ bildet, die dann in zweiter Phase in $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ übergeht, so war auch kein anderes Resultat zu erwarten. Anders mußten die Verhältnisse dagegen bei der Benzoesäure, dem Nitrobenzol, Benzophenon usw. liegen, und in Wirklichkeit konnten Vf. auch feststellen, daß bei diesen Substanzen, von welchen bisher allerdings nur die *Benzoesäure* genau untersucht wurde, durch den Zusatz des Quecksilbersalzes die Sulferung nicht nur erheblich beschleunigt wird, sondern teilweise auch in o-Stellung erfolgt. — Daß HOLDERMANN bei seinen Verss. nur m- und p-Sulfobenzoesäure beobachtet hat, liegt daran, daß er unter Bedingungen arbeitete

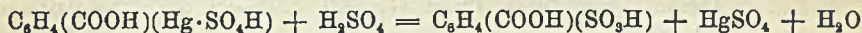
(Anwendung eines Oleums mit 20% Anhydrid und einer Temperatur von 210°), unter welchen sich die B. der Sulfobenzoesäuren auch ohne HgSO_4 -Zusatz sehr rasch vollzieht. — Vf. erwärmten 30 g Benzoesäure mit 180 g konz. H_2SO_4 und 3 g HgSO_4 unter stetem Turbinieren 45 Stdn. auf 135° u. erhielten nach Umwandlung der Sulfo Säuren in Oxybenzoesäuren durch Schm. mit NaOH folgendes Resultat:

	Ohne Hg	Mit Hg
Unveränderte Benzoesäure	35,7%	6,5%
ortho-Oxybenzoesäure	0 "	5 " *)
meta-Oxybenzoesäure	84 "	83 "
para-Oxybenzoesäure	16 "	12 "

*) Bei zwei weiteren Verss.: 5,5 und 7,5% o-Verb.

Die Aufarbeitung des Prod. war in der Weise bewirkt worden, daß nach dem Eingießen der Lsg. in W. die unveränderte Benzoesäure ausgeäthert wurde; bei der *Trennung der Oxybenzoesäuren* wurde die Salicylsäure durch Digerieren mit Chlf. entfernt und das übrig bleibende Gemisch von m- und p-Derivat in sodalkal. Fl. mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die m-Oxysäure blieb hierbei als benzolazo-m-oxybenzoesaures Na in Lsg., während die p-Oxysäure in p-Oxyazobenzol übergang, das durch Äther extrahiert wurde.

Die auch bei Zusatz von HgSO_4 nur geringe Ausbeute an *o-Sulfobenzoesäure* ist leicht wie folgt zu verstehen: Der direkten Sulfurierung der Benzoesäure in m- u. p-Stellung geht die B. von *o-Sulfatomercuribenzoensäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{Hg}\cdot\text{SO}_4\text{H})$, parallel; da die Geschwindigkeit dieser Rk. im Vergleich zu den beiden anderen gering ist, muß auch die Ausbeute an *o-Sulfobenzoesäure*, die hieraus nach der Gleichung:



hervorgeht, nur klein sein. — Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der *Sulfurierung des Anthrachinons unter Zusatz von Quecksilbersulfat* (R. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 66; C. 1904. I. 290; ILJINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4194; C. 1904. I. 665): Hier verläuft die indirekte, zur α -Sulfosäure führende Sulfurierung viel rascher, als die direkte (ohne Anwendung von HgSO_4), welche die β -Sulfosäure liefert. — Nach einer Beobachtung von BAYER & Co. (DRP. 160104; C. 1905. I. 1447) wird übrigens auch die Hydrolyse der Anthrachinonsulfosäuren mittels verd. H_2SO_4 durch Hg-Salze sehr beschleunigt; es handelt sich demnach hierbei um einen umkehrbaren katalytischen Vorgang.

Die schon beschriebene *o-Anhydroxymercuribenzoensäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{O}$, gibt bei mehrstündiger Einw. eines k., 18% Anhydrid enthaltenden Oleums kleine Mengen Benzoesäure u., nach dem Verschmelzen mit NaOH, neben o-Oxybenzoesäure auch etwas m- und p-Verb., die sich aus primär entstandener Benzoesäure durch direkte Sulfurierung etc. gebildet haben müssen. — Beim Behandeln der Mercuribenzoensäure mit konz. H_2SO_4 überwiegt die Spaltungsrk. sogar ganz bedeutend. — Bei der Sulfurierung der Benzoesäure in Ggw. von Quecksilber handelt es demnach um vier Vorgänge: 1. B. von $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{Hg}\cdot\text{SO}_4\text{H})$ bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, der durch die umgekehrte Rk.: 2. Spaltung in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{HgSO}_4$ bestimmt wird; 3. Umwandlung der *o-Mercuribenzoensäure* durch H_2SO_4 in $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{HgSO}_4$, und 4. direkte Sulfurierung der Benzoesäure in m- und p-Stellung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2411—15. 8/6. [2/5.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.)

STELZNER.

A. Ladenburg, *Beiträge zur Chemie des Siliciums*. Durch 8—10-stdg. Erhitzen

von *Siliciumtetraphenyl* mit Brom bis auf 150° erhielt Vf. das *Siliciumtriphenylbromid*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}$. Kleine Nadeln aus absol. Ä.; F. 118—120°; ll. in Ä. und h. Bzl.; wl. in Lg. Raucht an der Luft schwach; destilliert im Vakuum unzers.; wird durch W. u. A. leicht angegriffen. — Das bereits von POLIS durch Kochen von Triphenylsiliciumchlorid mit W. in annähernd reinem Zustande erhaltene *Triphenylsilicol*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$, stellte Vf. durch Erhitzen von Siliciumtriphenylbromid mit K_2CO_3 in W. auf 120° dar. Durchsichtige Kryställchen aus Ä. oder Aceton; F. 148 bis 150°; ll. in Ä. u. Aceton; unl. in W.; unzers. flüchtig. — *Essigester des Triphenylsilicols* aus Triphenylsilicol u. Acetanhydrid bei 140°. Kleine Krystalle aus Ä.; F. 96—97°; ll. in Ä. Das Prod. enthält noch etwas Essigsäure. Durch Alkalien leicht zersetzbar; zerfällt auch beim Erwärmen mit W. unter Freiwerden von Essigsäure. Läßt sich nicht direkt nitrieren. — *Ba-Salz der Trisulfosäure des Triphenylsilicols*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{ba})_3 \text{OH}$, aus Triphenylsilicol und rauchender H_2SO_4 und Neutralisieren mit BaCO_3 . Weiße Schüppchen. — *Trisulfosäure des Trinitrotriphenylsilicols* entsteht aus der Trisulfosäure des Triphenylsilicols und rauchender HNO_3 unter Eiskühlung. Das Ba-Salz, $\text{SiC}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{16}\text{N}_3\text{S}_3\text{ba}_3$, bildet gelbe Krusten aus W. Die Sulfogruppen ließen sich aus dieser Verb. nicht entfernen. — *Diphenylsiliciumdibromid*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, aus dem Monobromid u. Br im Rohr bei 150°. Öl; Kp., 175—183°. — *Siliciumdiphenyldiäthyl* (unrein), vom Vf. bereits früher (LIEBIGS Ann. 173. 159; C. 74. 312) in unreinem Zustande erhalten, aus dem Dibromid und Zinkäthyl. Öl; Kp. 305—320°. — Beim Zerlegen mit W. liefert das Dibromid ein Öl, das annähernd der Formel: $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ entspricht. — *Triphenylsilican*, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$, aus Triphenylsiliciumbromid und Zinkäthyl im Rohr bei 120°. Tafelförmige Krystalle aus Aceton; F. 200—203°; wl. in Bzl. und Aceton. — Unter gleichen Bedingungen bildet sich auch *Äthyltriphenylsilican*, Tafeln; F. 72—74°; all. in Bzl. u. Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2274—79. 8/6. [23/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

S. F. Acree, *Über einige Semicarbazidderivate der Propionsäure, Benzoesäure und Benzolsulfosäure. 9. Mitteilung über Urazole*. Im Verlauf der Unters. über die physikalisch-chemischen Probleme bei den Semicarbaziden u. Urazolen (vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 71; C. 1907. I. 1262) erschien es wünschenswert, Verbb. darzustellen, die in W. u. A. leichter l. sind, als die meisten der bekannten Phenylsemicarbazid- u. Phenylurazolderivate. Besonders sollten Semicarbazidderivate fetter u. aromatischer SS., wie $\text{NH}_2\text{CONHNHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, $\text{NH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{NH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ und entsprechende Triazol- und Urazolderivate untersucht werden. Alle diese Substanzen mit saurer Seitenkette erwiesen sich in W. als leichter l., als Phenylurazol. Es wird beabsichtigt, den Einfluß der sauren Seitenketten auf die NH_2 -Gruppen des Urazol- u. Triazolringes u. die dabei eintretenden Veränderungen der Tautomerieverhältnisse zu studieren.

p-Hydrazinobenzolsulfosäure, $\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (vgl. RICHTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3172). B. 180 g konz. H_2SO_4 werden mit 30 g Phenylhydrazin versetzt, das ausgeschiedene Sulfat durch Erwärmen wieder gelöst und die Lsg. 15 Minuten lang (bis zu beginnendem Rauchen) auf 100° erhitzt. Das Gemisch wird in 200 ccm W. gegossen und die ausgefällte Sulfosäure über das Na-Salz gereinigt. Na-Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, weißer, krystallinischer Niederschlag, wl. in k., ll. in h. W. — *α -Semicarbazido-p-benzolsulfosäure*, $\text{NH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, entsteht als K-Salz ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{SK}$), wenn p-Hydrazinobenzolsulfosäure mit einer konz., wss. Lsg. der äquimol. Menge Kaliumcyanat erwärmt wird. F. 243°, ll. in W., rötet Methylorange. *α -Carbäthoxysemicarbazido- α -propionitril*, $\text{NH}_2\text{CONHN}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$. B. 50 g Semicarbazidhydrochlorid und 29 g reiner Aldehydammoniak werden 1 Stde. lang innig verrieben, das Gemisch in 250 ccm reiner HCN gegossen und 8 Tage lang

unter häufigem Umrühren stehen gelassen. HON wird dann abdestilliert, der letzte Rest durch einen Luftstrom entfernt und der Rückstand mit A. extrahiert. Das in nahezu quantitativer Ausbeute entstandene α -Semicarbazidopropionitril (F. 124°) wird in Bzl. mit der gleichen Gewichtsmenge Chlorkohlensäureäthylester 6 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. F. 173° (aus A.), ll. in Aceton, l. in Essigester, W., A.; wl. in Chlf. Wird durch die äquimol. Menge Ba(OH)₂ in der Kälte unter B. von *Urazol- α -propionsäure*, C₇H₁₂O₃N₄, verseift. — *o-Hydrazinobenzoesäure*, NH₂NHC₆H₄CO₂H (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 680) gibt sowohl mit SS., als auch mit Basen Salze. F. 249°, wl. in k. A. u. k. Ä. Hydrochlorid, C₇H₆O₂N₂Cl, F. 207°, ll. in A. und W. Hydrobromid, F. 207—210°, ist in W. leichter l. als das Hydrochlorid. Werden 10 g des Hydrochlorids mit 8 ccm 33%ig. KOH u. 5 g Kaliumcyanat behandelt und die entstandene Lsg. mit Essigsäure angesäuert, so wird α -Semicarbazido-*o*-benzoesäure, NH₂CONHNHC₆H₄CO₂H, erhalten. F. 225°, ll. in A. etwas l. in W. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht wahrscheinlich *o*-Azocarbaminobenzoesäure, NH₂CON:NC₆H₄CO₂H, eine rote, sehr hygroskopische Substanz. — δ -Phenylthiosemicarbazido- α -*o*-benzoesäure entsteht als K-Salz, [C₆H₄(CO₂K)NHNHC(SNH₂C₆H₅)], wenn *o*-hydrazinobenzoesaures K in verd. A. mit der äquimol. Menge Phenylsenföl geschüttelt wird, bis der Senfölgeruch verschwunden ist. Beim Ansäuern geht das K-Salz in δ -Phenylthiosemicarbazido- α -*o*-benzoesäureanhydrid, C₁₄H₁₁ON₂S = C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH-N} \\ \text{CO-S} \end{array} \right\rangle$ CNHC₆H₅, über. F. 238°. Wird beim Eindampfen mit Alkalilsgg. oder Bleioxyd nicht verändert. (Amer. Chem. Journ. 37. 361—69. April. [1./1.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

K. Auwers, *Zur Kenntnis der Lederer-Manasseschen Synthese von Phenolalkoholen*. Da bisher wenig über den Verlauf, den die Rk. beim Arbeiten nach der Methode von LEDERER-MANASSE (*Einw. von Formaldehyd auf die Phenole* bei Ggw. von Alkalien) nehmen kann, bekannt geworden ist, teilt Vf. seine Erfahrungen mit, die er im Laufe von 10 Jahren in dieser Hinsicht gesammelt hat. — Die von den Urhebern der Synthese gemachte Beobachtung, daß nur *o*- und *p*-Derivate, nie *m*-Verbb. entstehen, wurde stets bestätigt gefunden; dagegen schlugen alle Verss., durch Wechsel des Kondensationsmittels, ausschließlich das *o*- oder aber das *p*-Derivat herzustellen, fehl. Allerdings scheint es, als ob starke Alkalien die B. von *p*-Verbb. begünstigen, denn *p*-Xylenol und Formaldehyd liefern mit NaOH fast quantitativ das *p*-Derivat, und in anderen Fällen wurden 50% und mehr *p*-Prod. erhalten. Ob milde Alkalien oder neutrale Salze umgekehrt *o*-Verbb. liefern, darüber fehlen jedoch noch die Erfahrungen; beobachtet wurde nur, daß NaOH, im Gegensatz zu CaH₂O₂, häufig die Bildung von Dioxydiphenylmethanderivaten begünstigt. Je kräftiger das Kondensationsmittel ist, um so leichter entstehen diese zweikernigen Reaktionsprodd. Das asymm. *m*-Xylol z. B. liefert mit CaH₂O₂ als Kondensationsmittel *o*-Oxymesitylalkohol, daneben aber auch 3,5,3',5'-Tetramethyl-2,2'-dioxydiphenylmethan, C₁₇H₂₀O₂; namentlich, wenn lange und hoch erhitzt wurde; Hauptprod. wird der letztere Körper beim Arbeiten mit NaOH. Nadeln aus Lg.; F. 145—146°; ll. in A., Ä., Chlf., Eg. u. Bzl.; wl. in Lg. Gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — Diacetat, C₂₁H₂₄O₄, durch Kochen mit Acetanhydrid. Nadelchen aus verd. A.; F. 86°. — Da FRIES u. KANN das *Dirylenol* genannte Prod. aus Xylenolcarbinol und NaOH erhielten, so ist es wahrscheinlich, daß das Diphenylmethanderivat aus dem primär gebildeten Phenolalkohol durch Einw. von NaOH entsteht. — Für diesen Verlauf der LEDERER-MANASSESchen Rk. ist wohl, neben dem Kondensationsmittel, hauptsächlich die Natur des betreffenden Phenols maßgebend. Wie β -Naphthol, das nur Dioxydinaphthylmethan liefert, verhalten sich auch ein-

kernige Phenole. Das *vic. m-Xylol* liefert weder mit NaOH, noch mit schwächeren Basen den *p*-Oxyesitylalkohol, sondern stets nur *3,5,3',5'*-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan, $C_{17}H_{20}O_2$, Nadeln aus h. Methylalkohol + h. W.; F. 175°; l. in der Hitze in Bzl., Chlf. u. Eg.; wl. in Lg. u. PAe. Läßt sich auch darstellen durch Kochen von *p*-Oxyesitylpiperidin mit NaOH. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg.: Xylochinon (F. 72°) — Diacetylverb., $C_{21}H_{24}O_4$, Nadelchen aus Methylalkohol; F. 142°; ll. in Eg., Bzl., Chlf.; l. in A.; wl. in Lg. u. k. Methylalkohol. — In einzelnen Fällen bleibt die LEDERER-MANASSEsche Rk. ganz aus, namentlich bei halogenisierten und nitrierten Phenolen. Da dieses Verhalten nicht durch sterische Hinderung zu erklären ist, so scheint dasselbe auf einer spezifischchemischen Wrkg. dieser negativen Substituenten zu beruhen; ob diese Wrkg. allen anderen oder nur diesen beiden zuzuschreiben ist, müssen weitere Verss. lehren. — Manche Br-haltige Phenole indessen zeigen normales Verhalten und reagieren sehr leicht. — Vf. hat auch bei der Kondensation von Oxybenzylbromiden mit Dimethylanilin einen ähnlichen reaktionshindernden Einfluß konstatieren können. Bei dieser Gelegenheit wurde das *o*-Bromdimethylanilin, $C_9H_{10}NBr$, zuerst dargestellt durch Kochen von Bromanilin, Jodmethyl und Na_2CO_3 in W. Stark lichtbrechendes Öl; $K_{p_{14}}$. 107—108°. — Die bisweilen sehr leichte B. zweiwertiger Alkohole nach LEDERER-MANASSE findet sich in der Literatur noch nicht erwähnt. Das *p*-Kresol reagiert in dieser Richtung am besten. Der Dialkohol, das *o,o*-Dimethylol-*p*-kresol, $C_9H_{12}O_3$, entsteht sogar, wenn ungenügende Mengen Formaldehyd vorhanden sind. Krystalle aus Essigester; F. 133—134°. Ist offenbar identisch mit der bei 133° schm. Verb., die LEDERER für ein Isomeres des Homosaligenins hielt. Gibt mit $FeCl_3$ die für *o*-Phenolalkohole charakteristische blaue Färbung. — Daß zweimal die Gruppe $CH_2 \cdot OH$ vorhanden ist, beweist die B. des *vic. Oxyesitylendibromids*, $C_9H_{10}OBr_2$, aus dem Dialkohol und HBr. Nadeln aus Lg.; F. 116—117°; ll. in Ä., Eg. u. Essigester; wl. in Lg.; swl. in PAe. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Dialkohols entsteht: *p*-Homosaligenin, F. 105° in Übereinstimmung mit früheren Angaben. — Dibrom-*vic. oxyesitylylbromid*, $C_9H_8OBr_4$, durch Stehenlassen von feuchtem *vic. Oxyesitylendibromid* mit Br gewonnen. Verfilzte Nadelchen aus Lg.; F. 152 bis 152,5°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln; wl. in h. Lg.; unl. in wss. Alkali. — Verb. $C_{11}H_{14}O_3Br_2$ entsteht durch Kochen der vorigen Verb. mit Methylalkohol. Nadelchen; F. 63—64°; ll. in allen Mitteln, desgleichen in Laugen. — Tetrabrom-*p*-oxybenzylbromid, $C_7H_8OBr_5$, bildet sich durch Kochen von *vic. Oxyesitylendibromid* mit feuchtem Br unter Abspaltung der beiden *o*-ständigen Seitenketten. Krystalle aus Lg.; F. 179—181,5° (nach ZINCKE u. WIEDERHOLD 182°). — Manche Phenole, in denen auch in *o*-Stellung leicht Substitution erfolgt, liefern oft ein Gemisch schwer zu trennender Derivate. Wird z. B. das *s. m*-Xylenol nach LEDERER-MANASSE behandelt, so erhält man durch Aufarbeitung des schmierigen Reaktionsprod.: *o,o*-Dimethyl-*p*-oxybenzylalkohol, $C_9H_{12}O_3$, Nadeln aus Essigester, bezw. rhombische Tafeln aus Aceton; F. 174—175°; ll. in w. W. u. Aceton; swl. in Ä. und Chlf.; fast unl. in Lg. u. Bzl. — Dialkohol des *symm. m*-Xylenols, $C_{10}H_{14}O_3$, Prismen und Blättchen aus viel sd. Bzl.; beginnt zu schm. bei 133° unter Zers., bei 138° klar geschmolzen; wl. in A. — Ein drittes Prod. schm. im nicht ganz reinen Zustande bei 190°. — Beim Behandeln mit Br lieferte es ein Diphenylmethan-derivat, $C_6(CH_3)_2(CH_2Br) \cdot (Br)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6(CH_3)_2(CH_2Br)(Br)(OH)$. Sternförmig verwachsene Nadelchen aus h. Eg.; F. 232—234°; ll. in Bzl.; l. in Lg.; wl. in Eg. Wird durch $FeCl_3$ schmutzig grün gefärbt. — Weitere Substanzen konnten noch nicht isoliert werden. — Vf. hat obige Angaben teils aus Arbeiten von F. Jescheck u. Th. Markovits entnommen, teils sind die Unterss. gemeinsam mit C. Roever und O. Schröter ausgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2524—37. 8/6. [17/5.] Greifswald. Chem. Inst.)

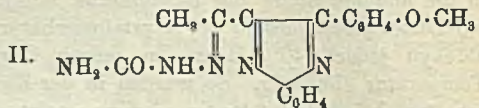
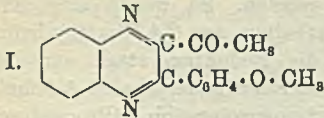
STELZNER.

Herbert Drake Law, *Elektrolytische Reduktion*. III. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 89. 1520; C. 1907. I. 340.) In alkal. Lsg. sind die Reduktionsprodd. der aromatischen Aldehyde im allgemeinen vom Hydrobenzointypus, doch wird die Rk. vollständig verändert, wenn eine Methylgruppe in o- oder m-Stellung in den Benzolkern eintritt. Dann werden nämlich meist harzige, nicht isolierbare Verbb. erhalten. Der verharzende Einfluß kann jedoch durch Einführung einer 2. Gruppe in die analoge Stelle des Benzolkerns aufgehoben werden. So wurde z. B. mit *3,5-Dimethylbenzaldehyd* ein kristallisierbarer Stoff erhalten, aus *2,4-Dimethylbenzaldehyd* jedoch 40% Harz. In sauren Lsgg. ist die Reduktion stark von der Temperatur abhängig. So wurden in der Kälte in guter Ausbeute primäre Alkohole erhalten, bei 40° entstanden jedoch meist die Hydrobenzoinverb. (Proceedings Chem. Soc. 23. 73. [7/3.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 748—60. April. Borough Polytechnic London S.E.) SACKUR.

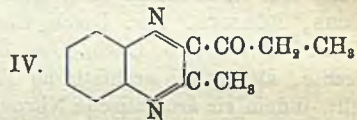
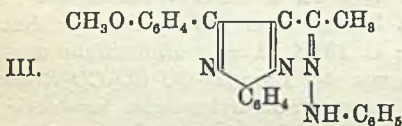
Franz Sachs u. Victor Herold, *Über Triketone*. IV. Vor einiger Zeit haben SACHS und BARSCHALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3047; C. 1901. II. 1044; vgl. SACHS, RÖHMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3307; C. 1902. II. 1108; SACHS, WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3221; C. 1903. II. 939) aliphatische und gemischte, aliphatisch-aromatische Triketone von der Form R·CO·CO·CO·R dargestellt, indem sie aromatische Nitroverb. mit „sauren“ Methylenverb. kondensierten und die erhaltenen Azomethine mittels Mineralsäuren spalteten. Das auf diesem Wege gewonnene Triketopentan und Phenyltriketobutan waren hygroskopische Öle, die kristallinische Hydrate bildeten, und sich durch ihr Reduktionsvermögen auszeichneten. Die Vff. haben nach dem gleichen Verf. das *o-Methoxyphenyltriketobutan* und das *o,p-Dimethoxyphenyltriketobutan* dargestellt, welche im Gegensatz zu den oben erwähnten Verbb. kristallisieren, keine Hydrate geben, sich gegen HCl indifferent verhalten und mit NH₃ reagieren. Die Methoxyverb. gibt mit NH₃ das *Methylsalicylamid* und mit KOH die *Methyläthersalicylsäure*. Die Dimethoxyverb. liefert nach dem E. FISCHERSchen Verf. ein Diäthylacetal, in dem die mittlere CO-Gruppe acetalisiert ist, da es mit Phenylendiamin kein Chinoxalin, sondern das *Diäthylacetal des 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan-o-aminophenylimids* liefert.

Experimenteller Teil. I. *o-Methoxyphenyltriketobutan*. Der *Salicylsäuredimethylester*, CH₃·O·C₆H₄·CO₂·CH₃, wird aus salicylsaurem Na, Dimethylsulfat und NaOH erhalten; Kp. 252°. — Aus dem Ester entsteht in absol., alkoh. Lsg. durch Aceton und Na und Zerlegen des erhaltenen Na-Salzes in wes. Lsg. mittels CO₂ das *o-Methoxybenzoylacetone*, CH₃·O·C₆H₄·CO·CH₂·CO·CH₃; gelbliche Prismen aus verd. A., F. 37°, gibt ein Cu-Salz; die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ bordeauxrot. — Das Diketon (in NaOH-Lsg.) gibt mit NaNO₂ + verd. H₂SO₄ das *o-Methoxyphenyltriketobutanoxim*, CH₃·CO·C(:N·OH)·CO·C₆H₄·O·CH₃; Blättchen aus h. W., sintert bei 159°, schm. bei 163,5°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — Aus dem Diketon in verd. NaOH wird durch eine Lsg. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid das *p-Nitrobenzoloazo-o-methoxybenzoylacetone* (*o-Methoxyphenyltriketobutan-p-nitrophenylhydraxon*), CH₃·O·C₆H₄·CO·CH(:N:N·C₆H₄·NO₂)·CO·CH₃ (resp. tautomere Form), erhalten; rotgelbe Prismen aus verd. A., F. 150°; ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in Lg. — Durch Kondensieren des Diketons mit p-Nitrosodimethylanilin in sd. A. in Ggw. von NaOH (D. 1,36) entsteht *4-Dimethylaminophenyl-o-methoxybenzoyl-acetylazomethin*, CH₃·O·C₆H₄·CO·C(CO·CH₃):N·C₆H₄·N(CH₃)₂; rote Nadeln aus A., F. 125°; ll. außer in Lg. u. PAe. — Beim Schütteln der äth. Lsg. des Azomethins mit verd. H₂SO₄ entsteht das *o-Methoxyphenyltriketobutan*, CH₃·O·C₆H₄·CO·CO·CO·CH₃; strohgelbe Würfel aus Essigester, F. 78°, zers. sich bei ca. 220°, l. außer in W.; reduziert FEHLINGSche Lsg., Cu-Acetat- und CuSO₄-Lsg. — Unterschichtet man seine Lsg. in thiophenhaltigem Bzl. mit konz. H₂SO₄, so tritt an der Berührungs-

stelle ein dunkelroter Ring auf. — Das Triketon gibt in alkoh. Lsg. mit o-Phenylendiaminchlorhydrat in Na-Acetatlg. das *o-Methoxyphenylacetochinoxalin* (I); Nadeln; F. 136—137° unter Zers., l. außer in W. — *Semicarbazon des Triketons*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 188,5°, ll. in Eg., wl. in A., unl. in Lg., PAe., W. — Das Semicarbazon gibt mit o-Phenylendiamin die *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_6$ (II); Schuppen aus Eg.-Methylalkohol, F. 247—248°



unter Zers., wl. außer in Eg. — *Phenylhydrazon des Triketons*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; rotgelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 146,5°; l. außer in PAe., Lg. und W. — Kocht man das Phenylhydrazon in Eg. mit o-Phenylendiamin in Na-Acetat, so erhält man die *Verb.* $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ (III), die auch aus dem

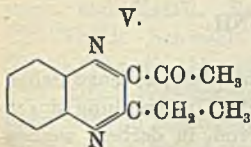


oben beschriebenen o-Methoxyphenylacetochinoxalin und Phenylhydrazin entsteht; gelbe Nadeln aus A.; F. 131°, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — Das Triketon gibt mit p-Nitrobenzylcyanid in wenig A. in Ggw. von Piperidin unter Kühlung die *Verb.* $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$; Blättchen aus Aceton, wl. in Bzl., A., Ä., unl. in PAe., Lg. und W.; reduziert CuSO_4 -Lsg. beim Kochen. — Leitet man in die Bzl.-Lsg. des Triketons trockenes NH_3 ein, so scheidet sich das *Methylsalicylamid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ab.

II. 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan. Der *Resacetophenondimethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wird aus Resorcindimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 durch AlCl_3 u. Zers. des Reaktionsprod. mit W. erhalten. — *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{NOH}$. Längliche Säulen, F. 125°; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in h. W. — Der Ester gibt mit Essigester und Na in Ä. das 2,4-Dimethoxybenzoylaceton, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; rhombische Tafeln aus verd. A., F. 58,5°; l. außer in W. — *Dimethoxyphenyltriketobutanoxim*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(: \text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus dem Diketon in alkal. Lsg. durch NaNO_2 + verd. H_2SO_4 erhalten. Blättchen aus h. W., F. 144,5°, unl. in Lg. u. PAe., sonst ll. — *p-Nitrobenzolazo-2,4-dimethoxybenzoylaceton* (*Dimethoxyphenyltriketobutan-p-nitrophenylhydrazon*), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Gelbbraune Nadeln aus sd. A., F. 161°; ll. außer in Lg. und PAe. — Durch Kondensation des Diketons mit p-Nitrosodimethylanilin in sd. A. in Ggw. von NaOH entsteht neben dem Na-Salz der 2,4-Dimethoxybenzoesäure das 4-Dimethylaminophenylacetyl-2,4-dimethoxybenzoylazomethin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; rote Prismen aus A., F. 183°. — Beim Schütteln des Azomethins in Ä. mit verd. H_2SO_4 wird das 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erhalten; gelbe, prismatische Tafeln, F. 97°, gibt in thiophenhaltigem Bzl. mit konz. H_2SO_4 an der Berührungsstelle einen kirschroten Ring. — 2,4-Dimethoxyphenylacetochinoxalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 116°; unl. in W.; swl. in Lg., PAe.; sonst ll. — *Semicarbazon des Triketons*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$. Nadeln aus Eg.-Methylalkohol, F. 191°, wl. außer in Eg. — Aus dem Triketon wird durch 1%ig. alkoh. HCl ein rotbraunes, nicht kristallisierendes Öl erhalten, das in alkoh. Lsg. mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Na-Acetat das Di-

äthylacetal des 2,4-Dimethoxyphenyltriketobutan-o-aminophenylimids, $C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gibt; hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 181°; gibt mit konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung.

III. 2,3,4-Triketohexan (mit Paul Alsleben). Das Reaktionsprodukt, das aus β, δ -Diketohexan durch Nitrosodimethylanilin u. NaOH in sd. A. erhalten wird, gibt in äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4 das *Triketohexan*; rubinrotes Öl, Kp_{15} . 70°; wl. in k. W., ll. in A.; besitzt einen intensiv bitteren Geschmack; färbt die Haut braun-gelb; reduziert Kupfersalze. Das Triketon konnte nicht in wasserfreiem Zustande



isoliert werden; die analytischen Werte liegen zwischen dem Triketon, $C_6H_8O_3$, u. seinem Hydrat, $C_6H_8O_3 + H_2O$. — Mit o-Phenylendiamin setzt sich das Triketon zu dem

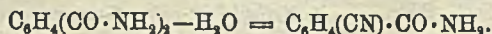
Methylpropionylchinoxalin (*Äthylacetylchinoxalin* IV., bezw. V.) um; hellgelbe, rhombische Tafeln aus PAe., F. 56° ll. außer in PAe. — Triketopentan. *Bismethylphenylhydr-azon*, $CO[C(CH_3)_2 \cdot N \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_6H_5]_2$. Gelbe Rhomben, schm.

bei 126° unter Zers., wl. in A., unl. in PAe. u. W., sonst ll. — *Bis-p-bromphenylhydr-azon*, $C_{17}H_{16}ON_4Br_2$. Braungelbe, rhomboedrische Prismen aus absol. A., F. 145° unter Zers., ll. in Ä., wl. in A., Eg., Bzl., unl. in PAe. u. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2714—30. 8/6. [22/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Oechsner de Coninck, *Untersuchung über das p-oxybenzoesaure Calcium*. (Forts. von S. 48.) Die l. c. angegebene Löslichkeit des Salzes in W. bezieht sich auf das Monohydrat; für das wasserfreie Salz berechnet sich der Wert zu 1,03. In Berührung mit wenig W. von 15° geht das Salz in das Monohydrat über, welches zu einer krystallinischen M. erstarrt. Läßt man unter starkem Rühren einen Überschuß von W. bei 18° auf das Salz einwirken, so beobachtet man, daß eine Lsg. nur allmählich eintritt, und daß die letzten Blättchen in dem Augenblick, wo sie sich lösen wollen, infolge einer Triboluminescenzerscheinung aufleuchten. Bei der Herst. einer 3%ig. Lsg. von 17° entstand zunächst eine trübe Lsg., die dann aber völlig klar wurde; über Nacht hatte sich die untere Schicht der Lsg. infolge der B. eines Perhydrates getrübt, während die obere Schicht klar geblieben war u. das Monohydrat enthält. Die klaren, verd., wss. Lsgg. des Salzes scheiden mit der Zeit einen flockigen, unl. Nd. ab, in dem ein Gemisch mehrerer Hydrate eines allotropen Salzes, in der Hauptsache anscheinend ein Trihydrat, vorliegt. D^{18} . der 0,5%ig. Lsg. 0,9930, der 0,8% Lsg. 0,9973, D^{18} . der 1%ig. Lsg. 1,0024, D^{18} . der 1,5%ig. Lsg. 1,0065, D^{18} . der 2%ig. Lsg. 1,0138, der 2,5%ig. Lsg. 1,0156.

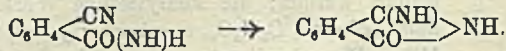
Die anfangs trüben Lsgg. in 95%ig. A. klären sich allmählich; D^{16} . der 0,5%ig. Lsg. 0,8128, D^{16} . der 1%ig. Lsg. 1,0147. Während sich das Salz mit reinem Holzgeist selbst in Ggw. eines großen Überschusses dieses Alkohols verbindet, trat eine Verb. zwischen dem Salz und Äthylalkohol nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1118—19. [21/5.]) DÜSTERBEHN.

A. Braun und J. Tscherniac, *Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid*. Durch Kochen von Phthalamid mit Acetanhydrid entstehen mehrere Prodd.; von diesen krystallisiert o-Cyanbenzamid direkt aus, während aus der Mutterlauge durch Extraktion mit verschiedenen Solvenzien sich Acetylphthalamid, Phthalonitrid und Phthalamid isolieren lassen. — *o-Cyanbenzamid*, $C_6H_4(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht durch teilweise Entwässerung des Phthalamids:

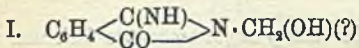


Krystalle aus 4—5 Teilen Eg. oder 125 Teilen Essigester; schm. bei 172—173°, erstarrt sofort wieder und schm. dann über 200°. Erweist sich wegen dieses Ver-

haltens identisch mit dem von POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1693; C. 97. II. 410) aus *o*-Cyanbenzalechlorid u. Hydroxylamin erhaltenen „*o*-Cyanbenzaldoxim“. Auf Grund der neuen B. muß letzterer Körper als das nunmehr leicht zugängliche *o*-Cyanbenzamid aufgefaßt werden. — Wie POSNER bereits beobachtete, geht der Körper beim Schmelzen in eine isomere Substanz über, die bald erstarrt, um erst bei 203° wieder zu schmelzen. Während POSNER dieses Prod. „*o*-Cyanbenzamid“ nennt, hält Vf. es für geboten, dasselbe als *Imidophthalimid* oder kürzer als *Phthalimimid* aufzufassen:



Beim Schm. größerer Mengen ist die Umwandlung nicht glatt; es entweichen W. u. NH₃ unter B. von etwas Phthalimid. Besser gelingt die Umwandlung durch Einw. von Alkali oder NH₃. Auf diese Art erhält man das Prod. in derben, weißen Krystallen vom F. 203°. — *Oxymethylphthalimimid* (I.). Kugelige Warzen aus A.; F. 145–146° unter bald folgender Zers. Durch Kochen mit W. entweicht Formaldehyd, und Phthalimid bleibt zurück. — Durch Einw. von alkal. Hypochlorit auf *o*-Cyanbenzamid wurde nicht, wie erwartet, *o*-Cyananilin erhalten, sondern *Phthalimchlorimid* (II.). Daß dem Prod. diese Konstitution zukommt, folgt aus seiner B.



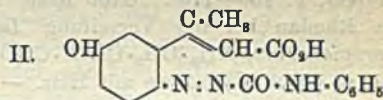
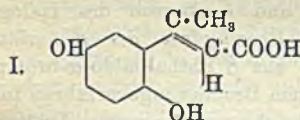
durch Einw. von Hypochlorit auf Phthalimimid. Nadeln aus Eg.; F. 222–223°. Wird durch NaOH entchlort unter B. von *o*-Benzoylenharnstoff. Krystalle aus Eg.; F. ca. 345°. Dieser läßt sich in Dichlorchinazolin, F. 117–118°, überführen. — *o*-Cyanbenzoesäure bildet sich leicht aus *o*-Cyanbenzamid, NaHCO₃ und Na-Hypochlorit in W. Nadeln aus A. Zeigt beim Erhitzen das bekannte Verhalten der *o*-Cyanbenzoesäure, schm. bei 187–188° u. wird dann fest, um über 220° wieder zu schm. Das *o*-Cyanderivat ist eine stärkere Säure als Benzoesäure: es wird aus seinen alkal. Lsgg. durch Essigsäure nicht ausgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2709–14. 8/6. [21/5.])

STELZNER.

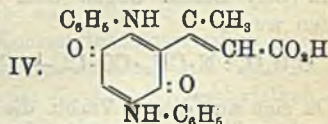
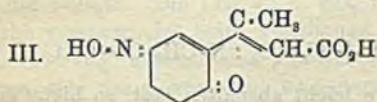
W. Borsche, *Über 4-Methyl-6-oxycumarin und β-Chinoylcrotonsäure*. Nach Beobachtungen v. PECHMANNs verläuft die *Synthese β-substituierter Cumarine aus β-Ketosäureestern und Phenolen* besonders glatt bei solchen Phenolen, welche zwei OH-Gruppen in Metastellung haben, während die übrigen Phenole wenig oder gar kein Cumarin liefern. Tatsächlich ist auch das 4-Methyl-6-oxycumarin, das nach der v. PECHMANN-DUISBERG'schen Synthese aus *Acetessigester* und *Hydrochinon* entstehen müßte, bisher anscheinend noch nicht erhalten worden. — Da jedoch Hydrochinon sich mit Äpfelsäure u. mit Oxallessigester zu Cumarinen kondensieren läßt, hat Vf. die Darst. des 4-Methyl-6-oxycumarins nach obiger Synthese nochmals versucht und festgestellt, daß die Kondensation, wider Erwarten, sehr leicht gelingt. — *4-Methyl-6-oxycumarin*, C₁₀H₈O₃, aus Hydrochinon, Acetessigester und H₂SO₄. Schwach gelbliche Kryställchen aus 50%ig. A.; F. 243°. — *4-Methyl-6-acetoxycumarinacetat*, CH₃·CO·O·C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{array} \right\rangle$, durch Kochen von Methyloxycumarin mit Acetanhydrid. Nadeln aus verd. A.; F. 137–138°. — *4-Methyl-6-oxo-5,7-dibromcumarin*, C₁₀H₆O₃Br₂, aus Methyloxycumarin, Na-Acetat und Br in Eg. Krystalle aus verd. A.; F. 202–203°. — *4-Methyl-7(?)nitro-6-oxycumarin*, C₁₀H₇O₃N, aus Methyloxycumarin in konz. H₂SO₄ durch Hinzutropfen von HNO₃ (die Reinigung geschieht über das *Benzoat*, Nadeln aus h. A.; F. 166–167°). Gelbliche Nadelchen aus verd. A.; färben sich dunkel oberhalb 200°; bei 210° Zers. unter Aufschäumen.

— 4-Methyl-5,7-dinitro-6-oxycumarin, $C_{10}H_6O_7N_2$, entsteht neben der Mononitroverb., namentlich bei Verwendung von mehr HNO_3 u. bei geringerer Kühlung. Orangegelbe Nadeln aus w. Essigsäure; F. 219°; swl. in h. A.; zll. in Essigsäure. In ätzenden und kohlen-sauren Alkalien l. mit blauvioletter Farbe. — Nicht so gut wie mit Acetessigester reagiert Hydrochinon mit α -Methylacetessigester. Es entsteht 3,4-Dimethyl-6-oxycumarin, $C_{11}H_{10}O_3$, Blättchen aus verd. A.; F. 235—236° unter Dunkelfärbung. — Benzoylessigester lieferte kein Cumarin.

Die Überführung des 4-Methyl-6-oxycumarins in die zugehörige Cumarinsäure gelingt nicht durch Kochen mit Na-Äthylat, wohl aber durch Erwärmen mit Zinkstaub und NaOH. Es entsteht β -Methyl-2,5-dioxyzimtsäure, $(OH)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Schwach bräunliche, rundliche Krystallaggregate aus der 10-fachen Menge W.; F. 155—156° unter lebhaftem Aufschäumen. Da die Substanz sich nicht unter Wasserabspaltung in das Anhydrid zurückverwandelt und beim Aufbewahren im Exsiccator, sowie beim Kochen mit Acetanhydrid nicht das oben beschriebene Acetat des 4-Methyl-6-oxycumarins liefert, dürfte in ihr die der Cumarinsäure entsprechende Modifikation der Formel I. vorliegen. — β -Chinoylcrotonsäure, $C_{10}H_8O_4$, durch Oxydation der schwefelsauren Lsg. von β -Methyl-2,5-dioxyzimtsäure mit Natriumbichromat. Orangefarbene Nadelchen aus sd. Bzl.; F. 167—168° unter Dunkelfärbung; ll. in den meisten Lösungsmitteln, sowie in kaustischem u. kohlen-saurem Alkali. Die Lsgg. werden meist schnell zers. Beim Erwärmen mit wss. SO_2 bildet sich zunächst blauschwarzes Chinhydron, dann β -Methyl-2,5-dioxyzimtsäure. — Phenylcarbaminsäurehydrazon, $C_{17}H_{15}O_4N_3$ (II.), aus β -Chinoylcrotonsäure



und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat in A. Ziegelrotes Krystallpulver aus verd. A.; F. ca. 150° unter Gasentw. — β -Oximidochinoylcrotonsäure, $C_{10}H_8O_4N$ (III.), aus dem Chinon u. Hydroxylaminchlorhydrat in verd. A. Gelbliche Nadelchen aus verd. A.; werden beim Erhitzen dunkel und zers. bei 179—180° unter Aufschäumen. — β -Dianilidochinoylcrotonsäure (IV.), aus β -Chinoylcrotonsäure und



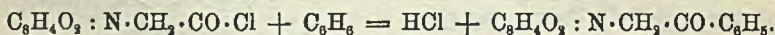
Anilin in A. Dunkelfarbige, bläulichrot schimmernde Nadelchen, l. in Eg.; zers. sich bei 232°; in verd. KOH mit dunkelroter Farbe l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2731—36. 8/6. [29/5.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Schroeter, Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure (Nachtrag.) Vf. hatte kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1619; C. 1907. I. 1629) das Benzolsulfonanthranoylanthranilsäureanhydrid vom F. 214—215° beschrieben, das durch Erwärmen mit Alkali wieder Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure, F. 222°, lieferte. — Von HELLER darauf aufmerksam gemacht, daß diese Prodd. vielleicht identisch seien mit dem von ihm selbst erhaltenen Benzolsulfondianthranil, F. 211—212°, u. der daraus gewonnenen S. vom F. 223° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4184; C. 1904. I. 278), hat Vf. in Gemeinschaft mit O. Eisleb Vergleiche angestellt und nachgewiesen, daß die Stoffe tatsächlich identisch sind. Das HELLERSche Benzolsulfondianthranil ist demnach Benzolsulfonanthranoylanthranilsäureanhydrid, dessen B.

aus Anthranil und Benzolsulfochlorid Vf. durch Zerlegung des Vorganges in drei Phasen zu veranschaulichen sucht. — Weiter hat PAWLEWSKI darauf hingewiesen, daß eine von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1684; C. 1905. I. 1540) aus Anthranilsäure und Benzolsulfochlorid erhaltene *N-Phenylsulfonylanthranilsäure*, F. 214 bis 215°, jedenfalls identisch mit der vom Vf. beschriebenen *Benzolsulfonylanthranilsäure* sei. Es zeigte sich denn auch, daß Vf. den F. nur infolge einer Verwechslung zu 223° statt zu 214° angegeben hatte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2628—30. 8/6. [22/5.])

STELZNER.

S. Gabriel, *Über einige synthetisch verwertbare Derivate des Glycins und seiner Homologen*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei Gelegenheit der Darst. des Isocysteins, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$, aus β -Aminopropionsäure, wies Vf. darauf hin, daß die β -Phthalimidopropionsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, für die gleiche Rk. nicht zu verwerthen war, weil ihre Bromierung damals nicht gelang. Inzwischen hat sich gezeigt, daß diese, sowie andere Phthalimidofettsäuren sich sehr bequem bromieren lassen durch Anwendung von Br und rotem P nach der HELL-VOLHARD-ZELINSKY'schen Methode. So liefert die noch nicht beschriebene γ -Phthalimidobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die von E. FISCHER auf anderem Wege erhaltene γ -Phthalimido- α -brombuttersäure, F. 154—156°. Eingehendere Angaben hierüber behält sich Vf. in Gemeinschaft mit J. COLMAN vor. — β -Phthalimido- α -brompropionsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, durch 4—5-stündiges Erwärmen von β -Phthalylalanin mit rotem P und Br. Aus quadratischen Tafeln bestehendes Krystallpulver, F. 169—170°. Gibt nach Veresterung und Austausch des Halogens gegen Rhodan bei der Verseifung *Isocystein*. — *Bromhydrat der β -Amino- α -brompropionsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, entsteht aus β -Phthalimido- α -brompropionsäure durch Hydrolyse mit HBr. — Da bei diesem Bromierungsverfahren intermediär Säurebromide auftreten, so hat Vf. mit Rücksicht auf die guten Ausbeuten die Phthalimidosäuren selber in ihre Halogenide verwandelt. — *Phthalylglycylchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, aus Phthalylglycin und PCl_5 . Zu Drusen vereinigte Nadeln aus h. Lg., F. 84—85°; ll. in Bzl. Gibt durch Auflösen in A. den von C. GOEDECKEMEYER beschriebenen Phthalylglycinester, F. 112—113°. Bildet, analog dem Acetylchlorid, mit AlCl_3 u. Bzl. *Phenacylphthalimid* vom F. 155°, das von GOEDECKEMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2685; C. 88. 1334) aus α -Bromacetophenon erhalten wurde:



Da sich aus diesen Verbb. die Phthalsäure leicht abspalten läßt, so bietet sich ein Weg, den Rest: $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ — an C zu knüpfen; auch werden sich so, da die Rk. bei den leicht erhältlichen höheren Homologen des Phthalylglycinechlorids ähnlich verläuft, *Aminoketone* verschiedenster Art gewinnen lassen. Mit Verss. hierüber ist Vf. beschäftigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2647—50. 8/6. [30/5.] Berlin. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

F. Straus und **F. Caspari**, *Über Dicinnamenchlorcarbinole*. (II. Mitteilung über *Dibenzalaceton* und *Triphenylmethan*.) (Vgl. STRAUS, ECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2977; C. 1906. II. 1427.) Die Ketochloride der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}_2$, geben mit Ag_2O in äth. Lsg. die *Dicinnamenchlorcarbinole*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl} \cdot \text{OH}$. Diese Verbb., von denen bereits früher Derivate, wie Äther, beschrieben wurden, sind jetzt krystallisiert erhalten worden, spalten selbst unter der Einw. energisch wirkender Reagenzien intramolekular keine HCl ab und gehen durch Erhitzen über ihren F. unter H_2O -Abspaltung in die bereits früher beschriebenen Anhydride $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CCl}]_2\text{O}$ über. Im übrigen

zeigen die Carbinole ein analoges Verhalten mit dem Triphenylcarbinol, z. B. durch die Ätherbildung, ihr Verhalten gegen HCl, konz. H_2SO_4 und gegen fl. SO_2 . — Durch HCl werden die Carbinole in Bzl.-Lsg. in die Ketodichloride, in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (A., Eg.) in das Keton übergeführt. Unter den gleichen Bedingungen wurde früher die B. von Keton aus den Methyläthern der Carbinole beobachtet und durch primäre Verseifung zu den bisher noch unbekanntem, unbeständigen Carbinolen erklärt. Diese Annahme ist durch die Darst. der Carbinole hinfällig geworden, Als Zwischenprod. bei der Ketonbildung ist vielleicht die B. eines labilen, nicht faßbaren Additionsprod. der S. an den ätherartig gebundenen Sauerstoff des aus dem Carbinol zunächst gebildeten Äthers anzunehmen. Dieses Additionsprod. könnte dann, unter der Voraussetzung, daß in ihm ein wesentlicher Unterschied in der Bindungsfestigkeit der zweiten Cl-Atome und der das typische Cl-Atom ersetzenden Gruppe nicht mehr besteht, je nach der Natur des Lösungsmittels das Dichlorid oder das Keton selbst liefern.

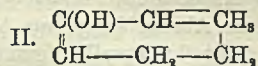
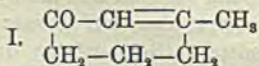
Experimenteller Teil. Das *Dicinnamethylchlorcarbinol*, $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CCl \cdot OH$, wird aus dem Dicinnamylchlormethan in Ä. durch feuchtes Ag_2O , das mit Infusorienerde innig verrieben ist, dargestellt; Nadeln aus Bzl. oder CS_2 und PAe., F. 56°; ll. außer in PAe.; zers. sich beim Aufbewahren allmählich. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blauviolett mit rotviolettem Dichroismus. Den gleichen Farbton zeigt eine hinreichend verd. Lsg. in fl. SO_2 . — Beim Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. oder beim Hinzufügen von Acetylchlorid zu dieser Lsg. entsteht das *Ketochlorid*. — Beim Kochen des Carbinols in alkoh. Lsg. mit alkoh. HCl entsteht das *Dibenzalacetone*. Die gleiche Umwandlung tritt beim Erwärmen mit Eg. oder Eg. + Na-Acetat ein. — Erwärmt man das Carbinol mit $AgNO_3$ + A. oder Bzl., mit Na-Acetat + A., mit methylalkoh. KOH, oder läßt man auf dasselbe Pyridin einwirken, so tritt eine nur unbedeutende oder gar keine HCl-Abspaltung ein. — Durch Erhitzen des Carbinols im Vakuum auf 60° oder unter gewöhnlichem Druck auf 70–75° wird ein Gemisch der bereits früher beschriebenen *Anhydride*, $C_{14}H_{18}OCl_2$, erhalten, in dem das höher schm. überwiegt. Die B. erheblicher Mengen von Dibenzalacetone ist bei dieser Rk. ausgeschlossen. — Durch Lösen in wenig Methylalkohol geht das Carbinol in den *Methyläther*, $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CCl(O \cdot CH_3)$ über; Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol, F. 54–55°; ll. außer in PAe. und k. A.; zers. sich beim Aufbewahren, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe unter B. des Sulfats. Die Lsg. in fl. SO_2 ist braungelb und zeigt rote Fluorescenz; die Farbe verschwindet beim Verdünnen. — Beim Kochen des Äthers mit methylalkoh. HCl oder Eg. entsteht das Dibenzalacetone. — Bei Abwesenheit von freier Mineralsäure wird der Äther nicht verändert; so tritt beim Kochen der methylalkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ keine Abscheidung von $AgCl$ ein, sofort aber auf Zusatz von wenig HNO_3 . — In nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (Bzl.) erfolgt durch HCl im wesentlichen der Ersatz der Methoxygruppe durch Cl; es entsteht neben geringen Mengen Dibenzalacetone das Ketochlorid als Hauptprod.

Die gleichen Umwandlungen wurden bei dem *Methyläther des Di-p-chlorcinnamethylchlorcarbinols* festgestellt, nur keine B. von Keton beobachtet. — Das analog dem oben beschriebenen Carbinol erhaltene *Di-p-chlorcinnamethylchlorcarbinol*, $(C_6H_4Cl \cdot CH : CH)_2CCl \cdot OH$, krystallisiert aus Bzl. in Nadeln; schm. bei 101–102° unter Gasentw., scheint Krystallbenzol zu enthalten; löst sich in konz. H_2SO_4 oder fl. SO_2 mit indigoblauer Farbe und roter Fluorescenz. Auch alle übrigen Rkk. sind denen des Dicinnamethylchlorcarbinols analog. So entsteht mit HCl oder Acetylchlorid in Bzl.-Lsg. das *Ketochlorid*, durch HCl in alkoh. Lsg. oder durch Eg. das *Keton*. — Abspaltungsverss. von HCl verliefen ergebnislos. — Der aus dem Carbinol und Methylalkohol erhaltene *Methyläther* (F. 94°) ist identisch mit dem früher beschriebenen Reaktionsprod. aus Na-Methylmethylat und Chlorid. — Beim Erhitzen

des Carbinols auf 95—100° wird ein Gemisch der *Anhydride des Di-p-chlorcinna-*
menylchlorcarbinols, $[(C_6H_4Cl \cdot CH : CH)_2CCl]_2O$ erhalten, die nach dem früher ange-
gebenen Verf. auf mechanischem Wege getrennt wurden. Es entsteht bei dieser
Rk. vorwiegend das hochschm. Prod. (F. 168—169°), das sich aus dem Ketochlorid
und W. nur in untergeordneter Menge bildet. — Bei der Einw. von Ag_2O auf
Benzophenonchlorid in Ä. entsteht *Benzophenon* zu 78% der Theorie. (Ber. Dtsch.
Chem. Ges. 40. 2689—2709. 8/6. [15/5.] Straßburg i. E. Chem. Inst. der Univ.)
SCHMIDT.

G. Darzens, *Glycidsynthese der hydroaromatischen Ketone*. (Vgl. DARZENS u.
LEFÉBURE, C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 714; C. 1906. I. 1423.) Das Cyclo-
hexanon und die 3 isomeren Methylcyclohexanone kondensieren sich in Ggw. von
Na-Äthylat mit α -Chlorpropionsäureäthylester zu den korrespondierenden trisubsti-
tuirten Glycidestern. Die diesen Estern entsprechenden freien SS. zerfallen bei
der Dest. im Vakuum in CO_2 u. Hexahydroacetophenon, bezw. dessen Homologe.
— *Glycidester aus Cyclohexanon* (nebenstehend), farblose, ölige Fl. von schwach
fruchtartigem, mehr unangenehmem Geruch, Kp_{40} . 154—156°. — *Hexahydroacetophenon*, $C_6H_{11} \cdot CO \cdot$
 CH_3 , farblose Fl. von sehr unangenehmem Ge-
ruch, Kp_{18} . 74—76°, Kp . 179—180°; F. des Semi-
carbazons 177°. — *Glycidester aus o-Methylcyclo-*
hexanon, Kp_{15} . 127—129°. — *o-Methylhexahydroacetophenon*, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot CH_3$,
 Kp_{18} . 77—80°, verbindet sich leicht mit Na-Disulfid; F. des Semicarbazons 172 bis
173°. — *Glycidester aus m-Methylcyclohexanon*, K_{21} . 143—144°. — *m-Methylhexa-*
hydroacetophenon, Fl., Kp_{33} . 99—100°, verbindet sich nicht mit Na-Disulfid; F. des
Semicarbazons 174—175°. — *Glycidester aus p-Methylcyclohexanon*, Kp_{18} . 129—130°.
— *p-Methylhexahydroacetophenon*, Kp_{14} . 75—76°, verbindet sich leicht mit Na-Di-
sulfid; F. des Semicarbazons 158—159°. — Menthon u. Pulegon bilden keine Glycid-
ester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1123—24. [21/5.*]) DÜSTERBEHN.

Paul Rabe, *Über die isomeren Formen des 3-Methylcyclohexanons*. Das 3-*Me-*
thylcyclohexen-(2)-on-(1) (I.) ist von HAGEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 886; C.
93. I. 930) aus Methylcyclohexanoncarbonsäureester, von KNOEVENAGEL (LIEBIGS
Ann. 281. 97; C. 94. II. 659; LIEBIGS Ann. 297. 142; C. 97. II. 696) aus rohem
Methylenbisacetessigester und vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1672; C. 1904.
I. 1606) aus Methylcyclohexanolndicarbonsäureester dargestellt worden; die Prodd.
waren jedoch nicht identisch: die von HAGEMANN und dem Vf. mischten sich in



jedem Verhältnis mit W., während die KNOEVENAGEL'schen aus einem mischbaren
und einem wl. Teil bestanden. — Bei der Nachprüfung dieser Tatsachen in Ge-
meinschaft mit Ehrenstein hat Vf. im wesentlichen die gleichen Resultate erhalten.
Das Methylcyclohexanon existiert also in zwei isomeren Formen; Vf.
nannte der Kürze halber die mit W. mischbare α -, die wl. β -Verb. Je nach Dar-
stellungsweise erhält man α oder ein Gemenge von α und β . KNOEVENAGEL er-
klärt das Auftreten der beiden Formen durch Desmotropie, entsprechend den
Formeln I. (β) und II. (α), wobei er sich auf die Verss. seines Mitarbeiters JACKSON
stützt. Dieser hatte bei seinen Präparaten festgestellt, daß sie im Kp. überein-
stimmten, in Wasserlöslichkeit, D. u. Brechungsvermögen aber sich unterschieden.
Die gefundenen Mol.-Refr. lagen dicht bei den für Enol- u. Ketoform berechneten
Werten. — Vf. hat, ebenfalls gemeinsam mit Ehrenstein, sich eingehend mit

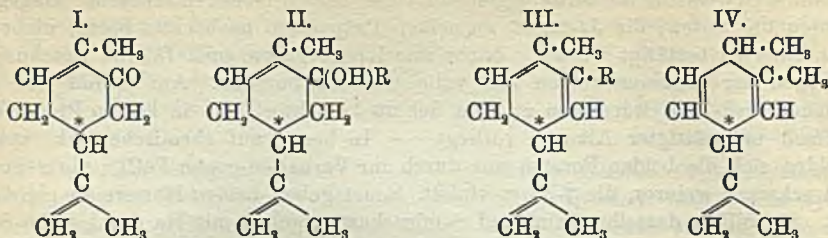
diesen Fragen beschäftigt und durch Best. der Molekulargröße, sowie durch oxydativen Abbau zur γ -Acetobuttersäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, den noch fehlenden Beweis für die Strukturgleichheit der beiden Isomeren erbracht. Dagegen konnten die Daten, die JACKSON an seinen Präparaten beobachtet hatte, nicht in allen Punkten bestätigt werden. Nicht nur Kp., sondern auch D. und Brechungsvermögen der Isomeren zeigen fast volle Übereinstimmung. Auf Grund der gefundenen Mol.-Refr. wäre man zu dem Schluß berechtigt, daß in beiden Prodd. ein zweifach ungesättigter Alkohol vorliegt. — In bezug auf chemische Rkk. unterscheiden sich die beiden Formen nur durch ihr Verhalten gegen FeCl_3 ; die α -Form wird schwach weinrot, die β -Form violett. Sonst geben beiden Isomere die gleichen Rkk. Sie bilden dasselbe Oxim und Semicarbazon; geben mit Na das gleiche Salz u. mit NaHSO_3 das gleiche Additionsprod. Da man aus den beiden letzten Verbb. nur stets das α -Isomere erhält, so scheint es, daß auf chemischem Wege nur die einseitige Umlagerung von β in α gelingt. Eine früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1673; C. 1904. I. 1606) mitgeteilte Beobachtung deutet indessen darauf hin, daß sich auch der umgekehrte Vorgang verwirklichen läßt. — Vf. ist der Ansicht, daß das bisher vorliegende Tatsachenmaterial noch nicht hinreicht, um die Frage nach der Ursache der Isomerie endgültig zu beantworten. Die Aufklärung gestaltet sich um so schwieriger, da WALLACH und KNOEVENAGEL bei α,β -ungesättigten Ketonen, zu denen doch das Methylcyclohexanon gehört, häufig feststellten, daß diese sich chemisch wie Ketone, optisch wie zweifach ungesättigte Alkohole verhalten. Mit Rücksicht auf die chemischen Rkk. dieser in fl. Form auftretenden Isomeren wirft Vf. die Frage auf, ob es sich nicht vielleicht um ein allelotropes Gemisch der desmotropen Formen handeln könnte.

α -Methylcyclohexanon. Darst. nach RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1678) (mit einer Abänderung) durch $\frac{1}{2}$ stdg. Einw. von 10%_{ig}. H_2SO_4 auf Methylcyclohexanolndicarbonsäureester. Kp_{760} . 200—202°; D^{20}_4 . 0,9693; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4938$; Mol.-Refr. 32,94. — Das nach HAGEMANN aus Methylcyclohexanoncarbonsäureester hergestellte α -Keton gab folgende Daten: Kp_{769} . 200—202°; D^{20}_4 . 0,9703; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4929$; Mol.-Refr. 32,94. Mit W. in jedem Verhältnis mischbar; doch bleibt die Lsg. nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung klar. Es tritt Opalescenz ein, die auch durch weiteres Verdünnen nicht verschwindet. — *β -Methylcyclohexanon*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, aus den Mutterlängen, die bei der Umlagerung des Methylenbisacetessigesters in Methylcyclohexanolndicarbonsäureester hinterbleiben. Kp_{744} . 200—202°; D^{20}_4 . 0,9669; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4905$; Mol.-Refr. 32,86. Wl. in W. (1:64). — *Oxim des Methylcyclohexenons*, F. 88—89°. — Chlorhydrat des Oxims, F. 158°. — *Semicarbazon des Methylcyclohexenons*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_3$, Nadelchen; F. 199°. — Na-Salz des Methylcyclohexenons aus α - oder β -Keton u. Na in Ä; schmutzigweiße M. — Beide Ketone liefern beim Behandeln mit alkal. KMnO_4 : γ -Acetobuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$, Nadeln; F. 36°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2482—89. 8/6. [17/5.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

August Klages, *Über Menthatriene; ein Beitrag zur Ermittlung der Konstitution auf optischem Wege.* Die von RUPE und LIECHTENHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1119; C. 1906. I. 1344), sowie von KLAGES und SOMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2307; C. 1906. II. 515) gleichzeitig beschriebenen *Menthatriene*, die sich vom Menthan durch Eintritt von 3 Doppelbindungen ableiten, gehen durch Bindungsverschiebung leicht in Benzolderivate über, unterscheiden sich jedoch von letzteren scharf durch optische Aktivität, Geruch und Verhalten gegen KMnO_4 , Br und gegen H_2SO_4 . In Kp., D., sowie Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zeigen dagegen beide Körperklassen größte Übereinstimmung. — Das zuerst dargestellte 2-Methylmenthatrien wird gewonnen durch Einw. von Mg-Alkylhalogeniden auf Carvon (I), und zwar entweder durch Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Carveol (II)

oder direkt durch Zers. der Grignardlsgg. mit verd. H_2SO_4 oder Essigsäure. Aus dem Carveol entstehen die Menthatriene, denen Vf. früher Formel III. zuschrieb,



durch Austritt der Hydroxylgruppe zusammen mit dem benachbarten cyclischen H-Atom. Die Möglichkeit, daß ein H-Atom aus der Seitenkette austritt, hat RUPE erwogen. Ein Pentamethylen-, sowie der Trimethylenring sind wegen der optischen Eigenschaften ausgeschlossen, zumal da im letzteren Falle die Asymmetrie des C-Atoms in 4 zerstört werden würde. — Die in Formel III. vorhandene, konjugierte Doppelbindung müßte eine Erhöhung der Mol.-Refr. herbeiführen. Genaue, an einer ganzen homologen Reihe vorgenommene Bestat. zeigten in der Tat das Vorhandensein einer solchen Erhöhung, doch wurde auch bei den isomeren Cymolen, die doch neutral konjugierte Doppelbindungen besitzen, genau die gleiche Beobachtung gemacht. Die nun zur Klarstellung herangezogene *molekulare Dispersion* lehrte jedoch, daß eine solche Erhöhung in Wirklichkeit nicht vorliegt. Die Unterss. führten zu dem Schluß, daß in den Menthatrienen drei isolierte Doppelbindungen vorhanden sein müssen. — Systeme mit aktuell konjugierten Doppelbindungen, wie $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-m-xylo und das symm. $\Delta^{1,3}$ -Dihydroäthyl-m-xylo, die eigens für die Messung bereitet wurden, zeigen Exaltationen, die erheblich größer sind als die bei den Menthatrienen beobachteten Erhöhungen. — Da nun die in sämtlichen bisher in Betracht gezogenen Formeln vorhandenen Doppelbindungen mit dem spektrochemischen Verhalten der Körper nicht zu vereinen sind, andere Formeln sich aber durch Wasserabspaltung aus den Carveolen direkt nicht ableiten lassen, so bleibt nur die Möglichkeit, eine Lagenänderung der Doppelbindungen anzunehmen. Für diese Änderung kann nur die Doppelbindung in Δ^0 in Betracht kommen, da eine Verschiebung einer der beiden anderen die Asymmetrie des C-Atoms in 4 stören und zudem eine starke spektrochemische Exaltation die alsdann konjugierten Doppelbindungen kennzeichnen müßte. Aus diesen Gründen ist IV. die einzig mögliche Formel, da sie allein dem Verhalten des KW-stoffs gegen polarisiertes und gegen gebrochenes Licht Rechnung trägt. — Somit wäre auf rein optischem Wege die Konstitution der alkylierten Menthatriene festgestellt. Weit schwieriger dürfte die Aufklärung der Konstitution auf chemischem Wege sich gestalten, da hier schon der bloße Nachweis von drei Doppelbindungen, ohne Rücksicht auf ihre Stellung, Schwierigkeiten bietet.

Das *Phenylmenthatrien* geht derart leicht in *Phenylcymol* über, daß es bisher nicht rein dargestellt werden konnte. Während man bei der Darst. der alkylierten Menthatriene stets Prodd. von fast gleicher Drehung bekommt, zeigte das Phenylmenthatrien, trotz einheitlichem Kp., bezüglich der Drehung große Schwankungen. Selbst bei schnellem und sorgfältigem Arbeiten läßt sich scheinbar die Umlagerung nicht vermeiden, da im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Menthatrienen die Tendenz zur Umwandlung in das Benzolderivat eine stark ausgeprägte ist. — Das Phenylmenthatrien zeigt eine Exaltation, höher als diejenige, welche infolge von Konjugation eines Benzolkerns mit einer cyclischen Äthenoidbindung entsteht; andererseits aber ist sie kleiner als die Exaltationen, welche auftreten, wenn ein

Benzolkern mit einem konjugierten cyclischen System in direkter Verb. steht. Doppelbindungen, die dem Phenylrest nicht benachbart sind, zeigen normale Refraktion und Dispersion. Da das Phenylmenthatrien nicht im reinen Zustande vorlag, ließ sich keine Entscheidung treffen darüber, ob der Körper der $\Delta^{3,6}$ - oder, wie die alkylierten Menthatriene, der $\Delta^{3,6}$ -Reihe angehört. — Phenylmenthatrien ist durch Na u. A. reduzierbar — eine Eigenschaft von cyclischen, ungesättigten KW-stoffen, deren Doppelbindung einer Phenylgruppe benachbart ist, vorausgesetzt, daß diese Doppelbindung noch ein H-Atom trägt. Falls dieses durch Alkyle ersetzt ist, tritt keine Reduktion ein. Die Reduktionsprod. verhalten sich in bezug auf Refraktion und Dispersion wie Benzolderivate. — Das durch Umlagerung von Phenylmenthatrien entstandene, als 2,4-Methylisopropyldiphenyl zu betrachtende Prod. verhält sich in der Tat optisch wie Diphenyl. Tritt eine Methylengruppe zwischen die beiden Phenylreste des Diphenyls, so zeigt das entstandene 2,4-Methylisopropyldiphenylmethan die normale Refraktion und Dispersion der Benzole.

Experimenteller Teil. *2-Methylmenthatrien*. D^{15}_4 , 0,8776; $[\alpha]_D^{21} = +69,12^\circ$. — *2-Methylcymol*. D^{15}_4 , 0,8740; $[\alpha]_D = 0^\circ$. — *2-Äthyl-p-cymol*, nach der FITTIGSchen Rk. gewonnen, ist identisch mit dem aus Carvon gewonnenen. $K_{P_{17}}$, 100° ; D^{15}_4 , 0,8706. — *Sulfanilid*, F. 150—151°. — *2-Äthylmenthatrien*. D^{15}_4 , 0,8880; $[\alpha]_D^{18} = +86,19^\circ$. — *2-Propyl- $\Delta^{3,6(9)}$ -menthadienol-2*, $C_{13}H_{22}O$, nach GRIGNARD aus Mg-Propylbromid u. Carvon. Farbloses Öl von schwachem Geruch; $K_{P_{18}}$, 125° ; D^{15}_4 , 0,9178; $n_D^{21} = 1,4885$. — *2-Propyl- $\Delta^{3,5,8(9)}$ -menthatrien*, $C_{13}H_{20}$, durch Hineingeben des Reaktionsprod. aus Mg, Propylbromid und Carvon in Ä. in ein Gemisch von Eg. und Acetanhydrid. Dünfl. Öl; $K_{P_{18}}$, 107—108°; D^{15}_4 , 0,8804; $[\alpha]_D^{22} = +86,20^\circ$. Entfärbt Br momentan. — *2-Propylcymol*, $C_{15}H_{20}$, durch 4-stdg. Erwärmen von Propylmenthatrien mit einer 3%ig. Lsg. von HCl in Eg. $K_{P_{18}}$, 106—107,5°; $K_{P_{788}}$, 226° ; D^{15}_4 , 0,8685; ll. in schwach rauchender H_2SO_4 ; addiert in der Kälte kein Br. — *Sulfosäure*, Nadeln; F. 69—71°. — Sulfochlorid, rhombische Tafeln aus Lg.; F. 61°. — *Anilid der Sulfosäure*, $C_{14}H_{20}O_2S$, Täfelchen aus h. A.; F. 138°. — *Pentabromtoluol* aus Br, $AlBr_3$ und Propylcymol in der Kälte; F. 283°. — *2-Phenylmenthatrien* (nicht rein), D^{15}_4 , 0,9752. — *2-Phenylcymol*, $K_{P_{14}}$, 143° ; D^{15}_4 , 0,9776. — *Phenylmolsulfosäure* durch Lösen von Phenylcymol in rauchender H_2SO_4 . Hydrat, Krystalle; F. 109—115°. — Na-Salz, voluminöse Massen. — Chlorid der Sulfosäure, Blättchen aus Aceton; F. 173°. — *Anilid*, $C_{22}H_{28}O_2NS$, Tafeln aus A.; F. 209°. — *o-Methyloctobromdiphenyl*, $C_{18}H_4Br_8$, aus Phenylcymol, Br und $AlBr_3$. Schwach gelbliche Nadeln aus Xylol; F. 345—350°. — *2-Benzylcymol*, $C_{17}H_{20}$, durch Umlagerung des 2-Benzylidenmenthadiens. Besitzt schwach diphenylmethanartigen Geruch; $K_{P_{17}}$, 176—177°; $K_{P_{748}}$, 296—297°; D^{15}_4 , 0,9690; optisch-inaktiv; indifferent gegen Br. — *Sulfosäure*, Blättchen; F. 71—72°. — *Sulfochlorid*, Krystalle aus Lg.; F. 134°. — *Sulfanilid*, $C_{22}H_{28}O_2NS$, federartige Krystalle; F. unscharf zwischen 88 und 103°. — *o-Methylnonobromdiphenylmethan*, $C_8Br_6 \cdot CH_3 \cdot C_8Br_4 \cdot CH_3$, entsteht durch Behandeln von Benzylcymol mit Br und $AlBr_3$, wobei sich die Isopropylgruppe abspaltet, und sämtliche H-Atome der beiden Benzolkerne durch Halogen ersetzt werden. Nadelchen aus h. Bzl.; F. 281°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2360—73. 8/6. [29/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

STELZNER.

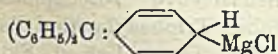
Ossian Aschan, *Über zwei neue Terpene*. Sättigt man amerikanisches Rohpinen mit HCl und zerlegt das hierbei abfallende fl. Gemisch von Hydrochloriden mit Basen bei höherer Temperatur, so kann man aus dem Prod. durch längeres Fraktionieren ein bei 145—150° übergehendes Terpen ($\alpha_D = +0,35^\circ$) isolieren, dessen Geruch an den durch Schmelzen von Na-Ricinolat mit Alkalien entstehenden Octylalkohol erinnert. Das neue Terpen $C_{10}H_{16}$ (D^{20} , 0,8599; $n_D = 1,45768$; Mol. Refrakt. 43,20, ber. für $C_{10}H_{16}$, 43,53; $[\alpha]_D = +1,63^\circ$) hat den Namen *Pinolen*

erhalten; die optischen Konstanten lassen es als einen bicyclischen KW-stoff mit 1 Doppelbindung erscheinen. Mit HCl in Ä. von -10° liefert es ein *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$; paraffinähnliche, menthol- und zugleich scharf campherartig riechende M., die, aus sehr wenig niedrigsd. Petroläther oder Bzl. umgelöst, bei 38° schm., all. ist und bald HCl verliert; $[\alpha]_D^{20}$ in Bzl. = $+9,78^{\circ}$. — Pinolen nimmt in Chlf. 1 Mol. Brom auf, liefert hierbei aber kein einheitliches Prod.; auch gibt es kein festes Nitrosochlorid, Nitrosit oder Nitrosat; durch mehrstündiges Kochen mit 20%ig. Oxalsäure oder 10%ig. HCl wird es nicht verändert; sodaalkal. $KMnO_4$ greift es schwerer als Pinen an unter B. von Essigsäure und kleiner Mengen eines nach Campher, resp. Borneol riechenden, leicht flüchtigen Öles; als Hauptprod. entsteht eine sirupöse, in W. zwl. S.; später scheiden sich Krystalle einer festen, bei etwa 200° schm. S. aus. — Die Hydratation des Pinolens mit Egn. + 50%iger H_2SO_4 ergibt das *Acetat eines Alkohols*, $C_{10}H_{17}\cdot OH$ (Kp. 202—203°); harte Krystalle; riecht mentholartig und zugleich nach Fuselöl. — Bei der Oxydation entsteht aus diesem Alkohol ein *Keton* $C_{10}H_{16}O$ vom Kp. ca. 200° ; dessen Semicarbazon krystallisiert in großen, etwas schiefen Blättern und schm., je nach der Fraktion des ursprünglichen KW-stoffes, aus der es hergestellt wurde, etwas verschieden: am höchsten, bei $224-225^{\circ}$ bei Anwendung der Vorfraction vom Kp. $140-145^{\circ}$, aber schon etwas unter 220° bei Benutzung der Hauptfraktion vom Kp. $145-147^{\circ}$; in letzterem Falle enthielten die Mutterlaugen ein zweites, in Nadeln krystallisierendes Semicarbazon. — Mit Anilin reagiert das Hydrochlorid unter freiwilliger Erwärmung und B. eines dem Pinen in seinen physikalischen Konstanten sehr ähnlichen KW-stoffs, $C_{10}H_{16}$, von nicht unangenehmem Geruch. Dieses „*Isopinene*“ ist ebenfalls ein bicyclisches Terpen mit einer Dppelbindung; Fraktion vom Kp. $154-155^{\circ}$: D^{20}_4 , 0,8648; $[\alpha]_D^{20} = +5,46^{\circ}$; Fraktion vom Kp. $155-156^{\circ}$: D^{20}_4 , 0,8660, $[\alpha]_D^{20} = +6,46^{\circ}$; scheidet bei -15° kein Camphen ab; $n_D^{20,8} = 1,47055$; Mol.-Refrakt. 43,77; entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol.-Gew. Brom und addiert in Ä. 1 Mol.-Gew. HCl. Das sich hierbei bildende *Hydrochlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ (Krystallm.; F. $36-37^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = +9,18^{\circ}$) ist wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen identisch; das gleiche gilt für den durch Wasseranlagerung erhältlichen *Alkohol* $C_{10}H_{17}\cdot OH$ (Kp. 202—203°) und das aus diesem bei der Oxydation hervorgehende fl., mentholartig riechende und bei 200° sd. *Keton* $C_{10}H_{16}O$. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{19}ON_3$, des letzteren scheidet sich aus Ä. in glasglänzenden, viereckigen, ebenfalls etwas schiefen Blättern ab, die bei $217-218^{\circ}$ und nach 3maligem Umkrystallisieren bei 221° schmolzen. — Pinolen und Isopinene gehören wahrscheinlich, wie Fenchen, Camphen u. Bornylene, zu jenen bicyclischen KW-stoffen, die einen aus 2 Fünfringen bestehenden Doppelkern enthalten; der Übergang vom Pinolen zum Isopinene über das Hydrochlorid ist schon oben erwähnt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2750—55. 8/6. [21/5.] Helsingfors. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Julius Schmidlin, *Zur Konstitution des Triphenylmethyls*. Bezüglich der Frage bzgl. der Natur des Triphenylmethyls ist in erster Linie experimentell festzulegen, ob chinoide Konstitution vorliegt oder nicht. Vf. diskutiert die letzter Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen chinoiden Formeln u. erklärt dann, daß er sich auf Grund seiner neueren Unters., der von TSCITSCHIBABIN und HANTZSCH, bedingungsweise auch von GOMBERG (S. 57), vertretenen Auffassung anschließe, nach welcher ein leicht in 2 Mol. Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ zerfallendes Hexaphenyläthan vorliegen dürfte. Ausschlaggebend hierfür ist die Beobachtung, daß die von ihm (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4185; C. 1907. I. 255) beschriebene normale β -Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans, $(C_6H_5)_3C\cdot MgCl$ mit Triphenylchlormethan lebhaft reagiert unter Abscheidung von $MgCl_2$ und B. von Triphenylmethyl: $(C_6H_5)_3C\cdot MgCl + Cl\cdot C(C_6H_5)_3 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3C \dots \dots C(C_6H_5)_3$.

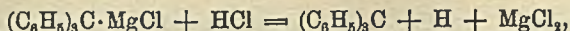
Auch die α -Mg-Verb., welcher wegen ihres Verhaltens gegen Benzaldehyd eine chinoider Struktur zukommen muß, scheint ebenso zu reagieren, so daß der Unterschied der beiden isomeren Verb., die sie in ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd zeigen, bei dieser Rk. verschwindet. Mit Benzaldehyd liefert die β -Mg-Verb. nur β -Benzpinakolin; es gelang nicht, bei dieser Rk. das Auftreten des mit β -Benzpinakolin isomeren *p*-Benzoyltriphenylmethans nachzuweisen, welches von der α -Mg-Verb. unter gleichen Verhältnissen ausschließlich gebildet wird. In den beiden Benzoylverb.: $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$, bezeichnet die Benzoylgruppe die Stellung, welche die MgCl-Gruppe inne hatte. Wegen der B. der α -Verb. aus *p*-Chlortriphenylmethan ist jedoch die Formulierung: $(C_6H_5)_2CH \cdot CH \cdot C_6H_4MgCl$ ausgeschlossen.



Dann bliebe für die α -Verb. nur noch eine Auffassung, die der nebenstehenden chinoiden Formel des Triphenylchlormethans von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I. 44) entspricht.

Zwecks Feststellung der Beziehungen der beiden Isomeren zum Triphenylmethyl wurden die Lagg. in Ä. oder Bzl., die man beim Zers. der α -Mg-Verb. mit S. erhält, untersucht u. gefunden, daß dieselben immer Triphenylmethyl enthalten, wohingegen die β -Verb. reines Triphenylmethan liefert. Weitere Verss. lehrten, daß das Triphenylmethyl nicht etwa der α -Verb. beigemischt ist, auch nicht im Moment der Zers. entsteht, sondern seine B. ausschließlich der Einw. von Mg-Verb. auf unverändertes Triphenylchlormethan verdankt. — Über die Beständigkeit des Triphenylmethyls angestellte Versuche haben keine Beweiskraft, da sich die Versuchsbedingungen nicht genau identisch einhalten lassen. — Wofür keine nachträgliche Umlagerung stattfindet, müßte das durch Einw. von Triphenylchlormethan auf die chinoider α -Mg-Verb. erhaltene Triphenylmethyl in seiner Struktur der JACOBSONSchen Formel entsprechen. Die in gleicher Weise reagierende β -Mg-Verb., von normaler Struktur, liefert dagegen ein Triphenylmethyl, wie es sich GOMBERG, TSCHITSCHIBABIN u. HANTZSCH vorstellen. Da jede der beiden isomeren Mg-Verb. mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl bildet, so wäre zu erwarten, daß sich die durch Einw. von Benzaldehyd zeigende Strukturverschiedenheit auch auf die Triphenylmethyl übertragen wird. Die Feststellung der Tatsache, daß derselbe Körper, der mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl liefert, auch mit Benzaldehyd zur B. von β -Benzpinakon führt, gelang für die β -Verb. durch sukzessives Zuzugeben von Triphenylchlormethan und Benzaldehyd zu der Mg-Verb. Wurde erst Triphenylchlormethan zugegeben, so resultierte nur Triphenylmethyl; bei umgekehrter Reihenfolge dagegen ergab sich neben Spuren von Triphenylmethyl hauptsächlich *Tetraphenyläthylen*, durch W.-Abspaltung aus Benzpinakolinalkohol entstanden. — Der gleiche Nachweis für die α -Verb. ließ sich nicht durchführen. In diesem Falle scheint das erst entstehende Triphenylmethyl durch Benzaldehyd tiefgreifend verändert zu werden, so daß sich eine Verschiedenheit der beiden Triphenylmethyl vermuten läßt. Um Klarheit zu schaffen, müßten zunächst die Mg-Verb. isoliert und rein dargestellt werden. — Die neue Darst.-Methode des Triphenylmethyls dürfte auch für die Gewinnung von homologen und substituierten Triphenylmethylen geeignet sein.

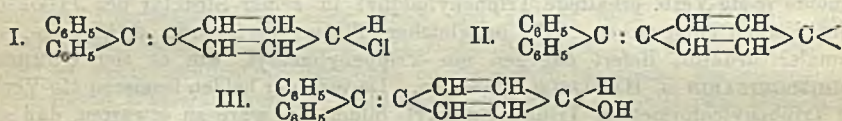
p-Benzoyltriphenylmethan. *p*-Tolylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Einw. von $AlCl_3$ auf Benzoylchlorid und Toluol gewonnen, wurde in das *Dibromid* übergeführt (F. 82°). Dieses lieferte dann mit Bzl. u. $AlCl_3$ das *p*-Benzoyltriphenylmethan, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle aus Bzl. u. A.; F. 162,5—163°; löst sich in k. H_2SO_4 und fällt beim Verd. unverändert aus. Ist identisch mit dem Körper aus Benzaldehyd u. der α -Mg-Verb. — Um die Vermutung zu widerlegen, daß das Triphenylmethyl aus der α -Mg-Verb. unter H-Abspaltung hervorgeht:



wurde durch Ausführung der Zers. im Meßrohr festgestellt, daß kein H sich bildet. — Vf. schildert eingehend den Rk.-Verlauf bei Entstehung der α -Mg-Verb. unter gleichzeitiger B. von *Triphenylmethyl*. Die Ausbeute an Triphenylmethyl steigt mit der Konzentration der Triphenylmethanlsg. und mit der Lebhaftigkeit des Siedens des Ä. Weitere Versuchsreihen lehren, daß die Ausbeute an Triphenylmethyl ihr Maximum erreicht in dem Moment, wo die Menge des unveränderten Triphenylchlormethans stark abnimmt, und die Menge der Mg-Verb. zugleich stark ansteigt. — Durch mehrere, unter wechselnden Bedingungen ausgeführte Verss. wurde festgestellt, daß Triphenylchlormethan bei der Einw. sowohl auf seine α - wie auf seine β -Mg-Verb. *Triphenylmethyl* liefert. — Zum Schluß führt Vf. den experimentellen Nachweis, daß dieselbe β -Mg-Verb. mit Benzaldehyd β -Benzpinakolin bezw. Tetraphenyläthylen, mit Triphenylchlormethan aber Triphenylmethyl liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2316—29. 8/6. [10/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Eidgen. Polytechn.)

STELZNER.

F. Kehrman und F. Wentzel, *Bemerkungen zur Mitteilung Gombergs: Tautomerie in der Triphenylmethanreihe*. Nach Ansicht der Vf. bringt GOMBERGS *Theorie der Chinocarboniumbasen und -salze* (S. 57) im Vergleich zu ihrer älteren Hypothese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I. 44) der tautomeren Carbinolsalze nichts wesentlich Neues; denn, wie man sich den Salmiak aus $NH_3 + HCl$ oder aber aus $(NH_4)OH + HCl - H_2O$ entstanden denken kann, so vermag das dem $NH_3 \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle$ vergleichbare Chlorid I. aus dem ungesättigten Rest II. durch Addition von HCl und aus dem Chinol III. durch Austausch von OH gegen Cl



hervorzugehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2755—56. 8/6. [26/5.] Genf. Univ.-Lab.)

STELZNER.

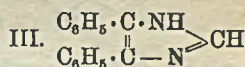
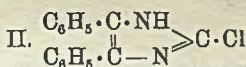
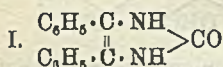
Hans Meyer, *Zur Phenolphthaleinfrage*. Nach der Ansicht des Vf. haben die Arbeiten von GREEN u. KING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2365; C. 1906. II. 250) und von R. MEYER u. MARX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1437; C. 1907. I. 1414), die kritisch besprochen werden, keine Klärung hinsichtlich der Konstitution der Phenolphthaleinsalze u. der chinoid angesehenen Derivate dieser Substanz gebracht. — Die *Lactondialkyläther des Tetrabromphenylphthaleins* werden durch Schütteln einer kaliakal. Lsg. von Tetrabromphenolphthalein mit Dimethylsulfat bezw. Diäthylsulfat erhalten. — *Dimethyläther*. Farblose Krystalle aus Eg.; F. 205—206°; wl. in A., ll. in Eg. — Bei der Alkoxybest. nach ZEISEL erfordern diese Verb. die Zugabe von Acetanhydrid oder Eg. zu der HJ, um bei der Schwerlöslichkeit ein zuverlässiges Resultat zu erhalten. — Der Vf. diskutiert die Formeln, welche R. MEYER u. GILKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1454; C. 1907. I. 1417) für das Reduktionsprod. des Phenolphthaleinoxims aufgestellt haben, und weist darauf hin, daß er für dieses Produkt bereits vor mehreren Jahren durch Synthese die Zus. $C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ $\left(\begin{array}{c} CO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \end{array} \right)$ (Monatshefte f. Chemie 20. 337; C. 99. H. 763) ermittelt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2430—33. 8/6. [8/5.] Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.)

SCHMIDT.

J. Popovici, *Über o-(2,2')-Dinitrobenzoin*. Während die Kondensation des

Benzaldehyd zu Benzoin nach ZINCKE (LIEBIGS Ann. 198. 150) sehr leicht erfolgt, läßt sich die gleiche Rk. bei Substitutionsprodd. dieses Aldehyds oft nur unter bestimmten Bedingungen erreichen; vgl. z. B. die Beobachtungen von BÜSLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 323) bei der Darstellung des Cuminoins und Auisoins, denen sich nunmehr die Erfahrungen des Vfs. beim *o*-Nitrobenzaldehyd anreihen. — Durch Nitrieren des Benzils erhielt ZAGUMENNY zwei Dinitrobenzile von den FF. 131, bzw. 147°. Vf. glaubt, daß das von ihm aus *o*-Dinitrobenzoin dargestellte *o*-Dinitrobenzil, F. 151°, mit dem vom F. 147° eventuell identisch ist. — *o*-(2,2')-Dinitrobenzoin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von *o*-Nitrobenzaldehyd und KCN in 50%ig. A. gewonnen. Blaßgelbe Nadeln aus A.; F. 155,5°; ll. in Eg. und Chlf.; l. in A. (1:50); unl. in Ä., PAe. und W. — Das *o*-(2,2')-Dinitrobenzil entstand bei der Oxydation von *o*-Dinitrobenzoin mit Chromsäure in Eg. Farblose Stäbe aus A.; F. 151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2562—63. 8/6. [6/5.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Biltz, *Über Diphenylimidazol und Diphenyl- μ -chlorimidazol*. Will man das Diphenylimidazol (III.) durch Reduktion des leicht zugänglichen (BILTZ, LIEBIGS Ann. 339. 265; C. 1905. II. 45) Diphenylimidazolons (I.) gewinnen, so gelingt dies nur auf dem Umwege über das Diphenyl- μ -chlorimidazol (II.), welches man mit Phosphoroxchlorid darstellen und dann direkt reduzieren kann. — Die Verss. wurden von H. Edlefsen ausgeführt.

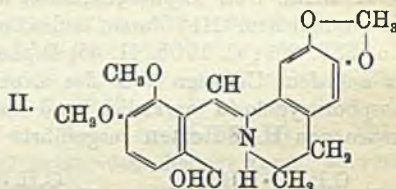
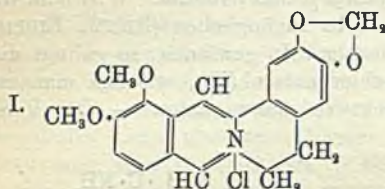


Diphenyl- μ -chlorimidazol (II.) entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von Diphenylimidazol (III.) mit Phosphoroxchlorid im Rohr auf 135—140°. Nadeln aus Eg. + W. oder aus A.; F. 217,5°; ll. in A., Eg., Aceton und Essigester; wl. in Bzl. und Ä.; swl. in Chlf. und Lg. — Eine Rückverwandlung in Diphenylimidazol gelang auf keine Weise. Durch Einw. von 10%ig. HNO_3 entsteht quantitativ Benzil, F. 95°; in Lsg. konnte Harnstoff nachgewiesen werden. — *N*-Acetylverb. des Diphenyl- μ -chlorimidazols, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus Diphenyl- μ -chlorimidazol und Acetanhydrid. Krystalle aus Acetanhydrid; F. 185°. Spaltet sich schon teilweise mit W. oder A., ganz mit alkoh. KOH bei Zimmertemperatur. — HCl-Salz des Diphenyl- μ -chlorimidazols, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$. Nadeln; F. 167—168°; sl. in A. und Chlf.; sonst wl. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus verd. H_2SO_4 ; F. 123—124° unter lebhafter Zers.; wird durch W. und durch feuchte Luft hydrolytisch gespalten. — *Diphenylimidazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$, durch Reduktion von Diphenyl- μ -chlorimidazol mit Zn u. HCl erhalten. Krystalle aus A. + wenig W.; F. 230°; ll. in A., Chlf., Aceton, Essigester; l. in Ä., Bzl., Lg.; unl. in W. — $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Zu Büscheln vereinigte Prismen; ll. in A., Essigsäure; l. in Chlf., Bzl.; wl. in Essigester; swl. in Ä. u. Lg.; ll. in W.; wl. in mit HCl angesäuertem W. F. ist nicht zu bestimmen, da das Salz schon bei 140° HCl verliert. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, bräunliche Krystallblättchen. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, Krystalle; trübt sich oberhalb 150° unter Dunkelfärbung. — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$, Prismen aus W.; zers. sich bei 164°; wl. in A. und Eg.; swl. in Bzl. und Aceton; sonst unl. Kann, da in k. W. fast unl., zur Fällung von HNO_3 benutzt werden. — Oxalat, $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Blättchen aus viel A.; zers. sich bei 244°; sl. in Eg., wl. in A.; sonst fast unl. — Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, abgestumpfte Prismen; F. 135°; ll. in A., Eg.; wl. in Essigester; swl. in W. und Chlf.; fast unl. in Ä., Bzl. und Lg. — *Acetylverb. des Diphenylimidazols*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, aus Diphenylimidazol u. Acetanhydrid. Büschelförmig gruppierte Nadeln aus A. oder Acetanhydrid; F. 149,5°; l. in Lg.; ll. in Ä.; sonst sl. Setzt sich mit W. langsam

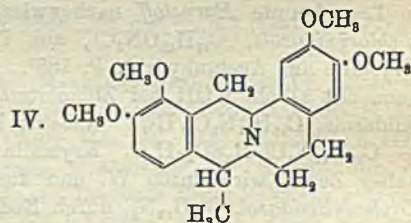
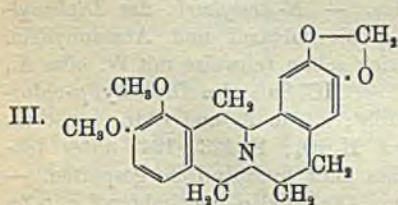
zum wasserlöslichen Acetat um. — Durch Oxydation des Diphenylimidazols mit KMnO_4 konnte nur *Dibenzoylharnstoff*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$, erhalten werden. Fächerförmig ausgefaserte Nadelbüschel aus A. oder Eg.; F. 203°; bei stärkerem Erhitzen tritt Zers. unter B. von *Benzonitril* ein. Ll. in A., Eg., Aceton; l. in Chlf., Essigester, Bzl.; wl. in Ä., swl. in Lg. — *Additionsprod. von Diphenylimidazol und Diphenyloxytriazin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ON}_3$, in Essigester dargestellt. Hellgelbe Nadelchen aus Chlf.; F. 184—185°. — Auch *Diphenylimidazol* vereinigt sich mit *Diphenyloxytriazin* zu einem gelben Prod. vom F. 258—259°, das durch Erwärmen mit Eg. gespalten wird. Diese Körper sind wohl als salzartige Stoffe aufzufassen, in denen das Diphenyloxytriazin der saure Bestandteil ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2630—36. 8/6. [25/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

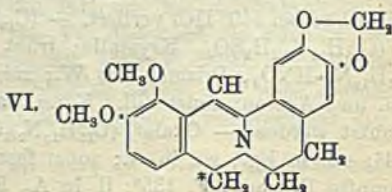
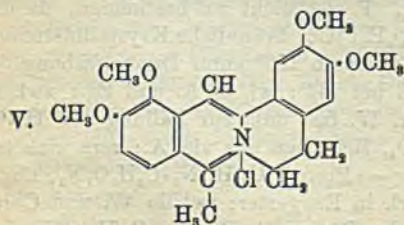
Martin Freund u. Fritz Mayer, Über Homologe des Berberins und Canadins. Nach GADAMER sind die *Berberinsalze* als Isochinolinammoniumverb. (I.) aufzufassen, während das Alkaloid selbst einen Aldehyd II., das *Berberinal*, darstellt,



der mit SS. unter Ringschließung die ursprünglichen Ammoniumsalze zurückliefert. Das in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* vorkommende *Canadin* ist ein Tetrahydroberberin III., das durch Reduktion von I. künstlich dargestellt u. durch Oxydation wieder in Berberin zurückverwandelt werden kann. In demselben Verhältnis wie Canadin zum Berberin steht das in der Wurzel von *Corydalis cava* aufgefundenene *Corydalin* (IV.) zum *Dehydrocorydalin* (V.). — Die Reduktion von I. und V. kann

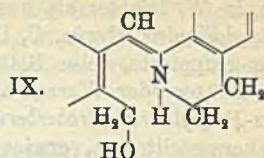
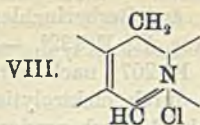
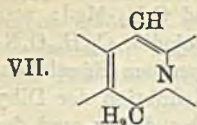


sich jedoch theoretisch in 2 Phasen vollziehen, deren erste darin besteht, daß unter Addition von H_2 eine Doppelbindung gelöst wird; je nachdem dies nun die Bin-

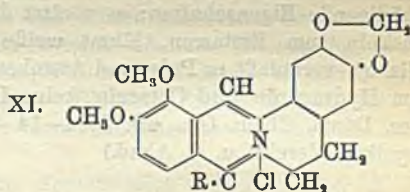
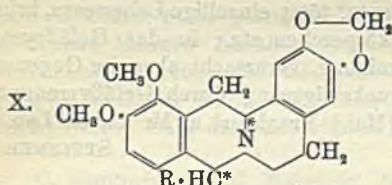


dung N(1),6 oder 2,3 ist, können Isomere mit den Komplexen VII. oder VIII. entstehen. In der Berberinreihe ist die erste dieser beiden Formen von GADAMER

durch Behandeln des Alkaloids mit KOH gewonnen worden; hierbei ergibt der Aldehyd im Sinne der CANNIZZAROSchen Rk. neben der zugehörigen S. den Alkohol IX., der alsbald unter Wasserabspaltung in Dihydroberberin (VI.) übergeht. An

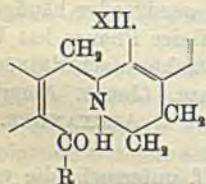


dem mit * bezeichneten C-Atome alkylierte Homologe dieser Base lassen sich nach FREUND und BECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4673; C. 1905. I. 383) aus Berberinal oder Berberinsalzen mittels der Alkylmagnesiumverbh. gewinnen. Es war nun zu erwarten, daß diese Basen bei der Reduktion H_2 aufnehmen u. in Homologe des Canadins übergehen würden, die 2 asymm. C-Atome (in Formel X. durch * kenntlich gemacht) enthalten und dementsprechend in 2 räumlich isomeren Racemformen existieren müssen. In der Tat gelang es, aus dem Propyldihydroberberin zwei verschiedene Propyltetrahydroberberine darzustellen, deren Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten bisher allerdings nicht möglich war. — In ähnlicher Weise wie diese Homologen des Canadins und nahen Verwandten des Corydalins sind auch die durch Entziehung von 2 Atomen H aus den Alkyldihydroberberinen erhältlichen Homologen XI. des Berberins von Interesse; die letzteren Salzen ent-



sprechenden Basen, die Ketone vom Typus XII., waren nicht in krystallisierte Form zu bringen.

α -Methyltetrahydroberberinhydrochlorid, $C_{31}H_{34}O_4NCl$, wurde durch Lösen der Base (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2652; C. 1905. II. 637) durch Lösen der Base in A. und Fällen mit verd. HCl dargestellt; Nadeln aus verd. A.; F. 264° nach vorhergehendem Erweichen; leichter in h. A., schwerer in w. W. l. — Durch 3-stdg. Erhitzen mit Jod in A. oder, besser, durch Oxydieren mit Brom in Eg. geht das Salz in α -Methyldihydroberberin über, dessen Jodhydrat, $C_{31}H_{30}O_4NJ$, aus viel verd. A. in goldgelben, verfilzten Nadeln krystallisiert; bei 110° getrocknet, zers. diese sich bei 255–260°. — Nitrat, $C_{31}H_{30}O_4N \cdot NO_3$, aus der wss.-alkoh. Lsg. des Jodids + $AgNO_3$; hellgelbe, in W. leichter l. Nadeln, die, längere Zeit bei 140° getrocknet, sich bei 240–250° zers. —



— α -Äthyldihydroberberin, aus Berberinchlorhydrat + $C_2H_5 \cdot MgJ$ durch mehrstdg. Erhitzen in Ä. u. Zers. des Prod. mit W. + HCl gewonnen; Blätter aus A.; F. 164 bis 165°. — Jodhydrat, $C_{33}H_{38}O_4N \cdot HJ$. Braungelbe Blättchen aus verd. A.; F. 223°. — α -Äthyltetrahydroberberin, $C_{33}H_{38}O_4N$, entstand durch elektrolitische Reduktion des α -Äthyldihydroberberins an Bleikathoden in eisgekühltem A. + 30%ig. H_2SO_4 . Blättchen oder Säulen aus A.; F. 151–152°. — Chlorhydrat, $C_{33}H_{38}O_4N \cdot HCl$. Verfilzte Blättchen aus verd. A., die bei 220° erweichen und bei 245° unter Zers. schm. — Das α -Äthylberberin wurde wie das Methylderivat durch Oxydation der

dihydrirten Base mit Brom oder Jod erhalten; es bildet eine amorphe, in Bzl., A., Ä. ll., dunkelbraune M. — Jodhydrat, $C_{23}H_{22}O_4NJ$. Goldgelbe Nadeln aus verd. A., die sich bei 230° dunkel färben und bei 248° zers. — Nitrat, $C_{23}H_{22}O_4N \cdot NO_3$. Gelbe, in W. leichter als das Jodid l. Nadeln, deren Zers. bei 240° beginnt. — α -Propyldihydroberberin, $C_{23}H_{26}O_4N$, aus Berberinchlorid und $C_3H_7 \cdot MgJ$; warzenförmig gruppierte, gelbe Blättchen aus A.; F. 132° . — Hydrojodid, $C_{23}H_{26}O_4N \cdot HJ$. Gelbe Blätter oder Warzen aus A.; F. 207° nach voraufgehendem Erweichen. — Das α -Propyltetrahydroberberin, das durch elektrolytische Reduktion der Dihydroverb. hergestellt war, erwies sich als Gemisch zweier Verb., der α - und der *ps*-Base, die sich auf Grund der Tatsache — allerdings nur schwierig — trennen ließen, daß das Nitrat der *ps*-Verb. in A. etwas schwerer l. ist. — α -Propyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$. Flache, schwach grüngelb fluorescierende Säulen aus A.; F. 111 — 114° . — Nitrat. In h., verd. A. l. Nadeln; Zers.-Punkt 203 — 212° . — Hydrochlorid. In h., verd. A. ll., sich bei 230 — 240° zers. Nadeln. — *pseudo*- α -Propyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$, flache Tafeln aus A. + Bzl.; F. 177 — 179° . — Nitrat. Kleine, in h., verd. A. zwl. Warzen vom Zers.-Punkt 200° . — Hydrochlorid. Rechteckige, in h., verd. A. etwas schwerer l. Blättchen; Zers.-Punkt ca. 245° . — Die Oxydation der Dihydrobase zum α -Propylberberin gelang nur mit Brom in Eg. — Jodhydrat, $C_{23}H_{24}O_4NJ$. Goldgelbe Nadeln aus verd. A., die sich bei 230° bräunen, bei 240° sintern und sich bei 246° zers. — Das wl. α -Methyltetrahydroberberinchlorid ist nach H. MEYER u. HEINTZ physiologisch fast wirkungslos, das entsprechende Salz des α -Äthyldihydroberberins zeigte ausgeprägte, lokal schädigende Eigenschaften: es verätzt die Cornea, tötet einzellige Lebewesen, bringt Muskeln zum Erstarren, lähmt weiße Blutkörperchen etc.; in das Gefäßsystem injiziert, veranlaßt es Puls- und Atembeschleunigung, verursacht aber, im Gegensatz zum Hydrastinin und Cotarnin keine Blutdrucksteigerung durch Gefäßverengung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2604—14. 8/6. [Mai.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

C. E. Bradley, *Das Vorkommen von Cumarin in Achlys triphylla*. Achlys triphylla ist eine in den Nadelwäldern der Cascade Mountains von British Columbia bis Kalifornien häufig vorkommende Berberidee, die „elk weed“ oder häufiger, ihres Geruches wegen, „wild vanilla“ genannt wird. Aus dieser Pflanze hat Vf. Cumarin isoliert. Die Ausbeute beim Ausschütteln des wss. Extraktes nach REINSCH (Jahresber. 1867. 439) betrug $0,20\%$ der lufttrocknen Pflanze. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 606—7. April. Corvallis, Oregon.)

ALEXANDER.

Arthur George Perkin, *Eine indigoliefernde Pflanze*. Vf. untersucht die von den Eingeborenen der Sierra Leona und des westlichen Sudan zur Bereitung eines Farbstoffs benutzte „Gara-Pflanze“ (Lonchocarpus cyanescens) eine Papilionacee, und findet, daß sich aus derselben mit Natriumhydrosulfitsg. und Natronlauge Indigotin extrahieren läßt, und zwar aus 250 g des rohen getrockneten Materials 1,65 g. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 389—90. 30/4. [18/3.*])

POSNER.

P. Carles, *Fluor in den Schalen der nichtmarinen Mollusken*. Seinen früheren Verss. über den Fluorgehalt der Meermolluskenschalen (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 437; C. 1907. I. 1141) schließt Vf. Bestst. des Fluorgehaltes der Schalen von in fließendem oder stehendem Süßwasser und in freier Luft lebenden Mollusken an. In allen untersuchten Fällen ist Fluor, an Erdalkali gebunden, zugegen, aber

beträchtlich weniger als bei den Meermollusken (0,002—0,004%, gegen 0,012%). Das Fluor ist in Flußwasser und Sümpfen weit verbreiteter, als man angenommen, und findet sich auch in den Blättern, die den Schnecken zur Nahrung dienen. Die Fluorverbb. scheinen eine allgemeine Funktion für die B. und Festigkeit aller tierischen Skelette zu besitzen. Untersucht wurden Muscheln des Tarnflusses, Teichschnecken, Tellerschnecken (Planorbis), Landschnecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1240. [3/6.*])
LÖB.

J. Wohlgemuth, *Untersuchungen über den Pankreassaft des Menschen. 4. Mitteilung. Über ein in ihm enthaltenes komplexes Hämolyisin und über die Darstellung des Lecithids.* Im Pankreassaft des Menschen findet sich ein Hämolyisin (und zwar ein Autohämolyisin), das durch die Ggw. von Lecithin aktiviert wird. Mit dem Lecithin ist es imstande, sich zu einem hämolytisch wirkenden Toxolecithid zu verbinden. Letzteres ist unl. in Ä., sl. in W. und A., ist kochbeständig und bewirkt, mit Blut zusammengebracht, fast komplette Hämolyse. Der gefundene Parallelismus zwischen Umfang der Lipolyse und der Hämolyse in den einzelnen Saftportionen, ferner die Aktivierung beider Rkk. durch Mangansulfat sprechen vielleicht für einen Zusammenhang zwischen beiden. (Biochem. Ztschr. 4. 271—80. 6/6. [20/4.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

Leo Langstein u. Carl Neuberg, *Zur Kenntnis der Beschaffenheit des Harns von Kälbern in den ersten Lebenstagen.* Aus den Unterss. geht hervor, daß beim Kalb in einem nicht geringen Prozentsatz von Fällen am ersten Lebenstage beträchtliche Mengen Lävulose ausgeschieden werden können. Namentlich wurde reichliches Auftreten von Lävulose in jenen Fällen beobachtet, in denen große Mengen Allantoin zur Ausscheidung gelangen. (Biochem. Ztschr. 4. 292—98. 6/6. [26/4.] Berlin. Lab. der Rinderklinik u. der chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

C. Neuberg und C. Reicher, *Lipolyse, Agglutination und Hämolyse. 2. Mitteilung.* Aus den Unterss. der Vf. geht hervor, daß ein Parallelismus zwischen Fettspaltung und Hämolyse auch bei den Magen- und Pankreasfermenten besteht (vgl. C. NEUBERG und E. ROSENBERG, Berl. klin. Wchschr. Januar 1907), und daß bakterizide Sera sowie ein antitoxisches Serum fettspaltend wirken und zugleich auch hämolytisch sein können. (Biochem. Ztschr. 4. 281—91. 6/6. [20/4.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

S. W. Otolski, *Das Lecithin des Knochenmarkes.* Die Unterss. des Vf. ergaben, daß im Knochenmark Lecithin enthalten ist. Während das BERGELLSche Verf. zur D. des Lecithins aus dem Knochenmark sich als nicht geeignet erwies, war die folgende Methode am vorteilhaftesten: Extraktion des Knochenmarkes mit 96%igem A. beim Erwärmen, Bearbeitung des Alkoholextraktes mit Ä. und Entfernung der abgeschiedenen Substanzen durch Dekantation, Eindampfen der äther.-alkoh. Lsg. bis zum trockenen Rückstand, Lösen des letzteren durch Ä., aus dem das Lecithin mit Aceton gefällt wird. Das in der Alkohollsg. befindliche Lecithin scheidet sich durch Abkühlung der Lsg. durch flüssige Luft ab, was man, falls das Lecithin in der Lsg. sich in reinem Zustande befindet, zu seiner Ausfällung benutzen kann. (Biochem. Ztschr. 4. 124—53. 6/6. [4/4.] St. Petersburg. Chem. Abt. des kais. Inst. für exper. Medizin.)
RONA.

W. Glikin, *Über den Lecithingehalt des Knochenmarks bei Tieren und beim Menschen.* Vf. führte die quantitative Best. des Lecithingehaltes im Knochenmark des Menschen u. verschiedener Tiere aus. Die Resultate der Unters. sind in Tabellen
24*

wiedergegeben. Die Mittelwerte des Lecithingehaltes differieren für erwachsene Individuen nicht wesentlich voneinander (ca. 2,45—3,0%), nur beim Pferd war der Wert bedeutend niedriger (1,45%). Bei neugeborenen Tieren ist das Mark besonders reich an Lecithin (31—37,7%); dieser Gehalt sinkt im Verlauf der ersten 5 Wochen auf die Hälfte (18,66%), nach 10 Wochen auf ein Viertel (9,52%). Im Kindermark wurde bei einem 13 $\frac{1}{2}$ Monate alten Kinde 29,24%, bei einem 16monatlichen 24,93%, bei einem 2jährigen 13,38% gefunden. Mit zunehmendem Alter der Tiere und des Menschen beobachtet man eine stetige Abnahme des Lecithins. (Biochem. Ztschr. 4. 235—43. 6/6. [29/4.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.)
RONA.

Preston Kyes, Über die Lecithide des Schlangengiftes. Die Unterss. des Vfs. führen zu dem Schluß (bezüglich der zahlreichen experimentellen Einzelheiten cf. Original), daß es sich bei der B. der *Schlangengiftlecithide* um einen synthetischen Prozeß handelt; das Lecithin ist in dem wirksamen Prod. nicht mehr als solches, sondern als Monofettsäurelecithin enthalten. Man muß bei der Synthese von Kobramboceptor und Lecithin vier verschiedene Typen der Reaktionsprodd. unterscheiden: 1. Die kompletten Lecithide, 1. in A., durch Lecithin nicht verstärkbar und dem Antivenin gegenüber nicht reaktionsfähig. Sie sind ein Gemisch von Lecithiden, von denen das eine das hämolytische Prinzip ist. 2. Inkomplette Lecithide, alkoholunl., durch Antivenin nicht neutralisierbar, aber verstärkbar durch Lecithin. 3. Inkomplette Lecithide, die eine mehr oder weniger starke oder auch gar keine hämolytische Wrkg. bei Lecithinzusatz besitzen. 4. Das gereinigte hämolytische Prinzip, das vielleicht den nativen Kobramboceptor darstellt, vielleicht aber auch ein extremes inkomplettes Lecithid, durch Lecithin verstärkbar, alkoholunl. und neutralisierbar durch das Antivenin. (Biochem. Ztschr. 4. 99—123. 6/6. [19/3.] Frankfurt a. M. K. Inst. für exper. Therapie.)
RONA.

J. Morgenroth und U. Carpi, Über Toxolecithide. 1. Mitteilung. Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit seien folgende hervorgehoben: Das hämolytische Prolecithid des Cobragiftes verliert nach kurz dauernder Einwrkg. von Pepsin in salzsaurer (nicht in neutraler) Lsg. bei 37—40° seine Wirksamkeit. Im Gegensatz zu dem Prolecithid ist das isolierte hämolytische Toxolecithid des Cobragiftes dem Pepsin gegenüber in hohem Grade resistent. Diese Resistenz zeigt auch das nicht isolierte Lecithid, das bei Vereinigung einer wss. Lsg. von Cobragift u. einer wss. Suspension von Lecithin entsteht. Wegen dieses Verhaltens, wie auch der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des Toxo- u. des Prolecithids ist man jedoch kaum berechtigt, dem Prolecithid die Eiweißnatur abzusprechen (vgl. MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztschr. 4. 11; C. 1907. I. 1634). Die Wrkg. des Pepsins auf das Prolecithid wird durch das Pferdeserum gehemmt. Trypsin in neutraler Lsg. (die alkal. ist nicht anwendbar) zeigt ähnliche, aber weit weniger ausgeprägte Differenz wie das Pepsin. Papain greift wenigstens bei kurz dauernder Einwrkg. weder das Pro-, noch das Toxolecithid an. Weitere Verss. zeigen, daß die B. eines Toxolecithids des ursprünglichen Neurotoxins des Cobragiftes (mit sehr geringer Ausbeute) anzunehmen ist. (Biochem. Ztschr. 4. 248—67. 6/6. [1/5.] Berlin. Patholog. Inst. der Univ.)
RONA.

J. Tissot, Einige Ergebnisse bei vollständiger Erfüllung der physiologischen Bedingungen, welchen die Respirationsapparate ohne Gefahr für den Aufenthalt und die Arbeit in nicht respirablen Atmosphären genügen müssen. Vf. betont die Notwendigkeit nasaler Atmung, des normalen Druckes der Inspirations- und Expirationsluft, der sicheren Kohlensäureabsorption aus der letzteren, besonders bei

Muskularbeit, dichter Verschlüsse, genügender Sauerstoffzufuhr etc. und beschreibt einige Versuchsergebnisse, die in einem nicht näher angegebenen, aber den Anforderungen genügenden App. erhalten wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1172—75. [27/5.*]) LÖB.

W. Ustjanzew, *Zur Physiologie des Blinddarmes bei den Pflanzenfressern*. Die Verss. zeigen, daß die Verdaulichkeit der Rohfaser und Pentosane durch die Ausschaltung des Blinddarmes der Kaninchen stark verringert wird, besonders bei der Verfütterung des Hafers. Auch die Ausnutzung der Mineralstoffe und der N-freien Extraktstoffe wird durch den Blinddarm merklich verbessert. Bei Kaninchen muß demnach dem Blinddarm eine nützliche Rolle für die Ausnutzung cellulosehaltiger Substanzen zugeschrieben werden. (Biochem. Ztschr. 4. 154—71. 6/6. [2/4.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochschule u. Landwirtsch. Akad. zu Nowo-Alexandria, Rußland.) BONA.

A. Mouneyrat, *Einfluß der schnellen Luftverdrängung im Automobil auf den Stoffwechsel*. Infolge der starken Luftbewegung im schnellen Automobil wird bei Normalen, Anämischen und Neurasthenikern die Zahl der roten Blutkörperchen und der Hämoglobingehalt erhöht; die Urinalysen weisen auf stark gesteigerten Stoffwechsel. Der Schlaf wird günstig beeinflusst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1241—42. [3/6.*]) LÖB.

Katharina Kowalewski u. M. Markewicz, *Über das Schicksal des Ammoniaks im Organismus des Hundes bei intravenöser Injektion von kohlenstoffsaurem Ammoniak*. Wie die Verss. zeigen, verschwindet das ins Blut von Hunden eingeführte kohlenstoffsaure Ammoniak schnell aus ihm, u. der NH_3 -Gehalt des Blutes kehrt schnell zur Norm zurück. Das ins Blut eingeführte und aus ihm verschwundene überschüssige NH_3 wird zuerst in den Organen deponiert, wo es lockere Verbb. eingeht. In allen Verss. mit Einführung von NH_3 ins Blut von Hunden wurde der NH_3 -Gehalt der Organe erhöht gefunden. Der Organismus befreit sich von NH_3 , indem er dasselbe in Harnstoff verwandelt oder in Form von Ammoniaksalzen mit dem Harn absondert. (Biochem. Ztschr. 4. 196—209. 6/6. [10/4.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. d. med. Hochschule f. Frauen.) BONA.

S. Ssalaskin u. Katharina Kowalewski, *Über das Schicksal des Phenylharnstoffs und der Oxanilsäure im Organismus des Hundes*. Nach Darreichung von Phenylharnstoff an einen Hund (im Verlaufe von 2 Tagen je 5 g) wird im Harn *p*-Aminophenol in Form der Ätherschwefelsäure ausgeschieden. Oxanilsäure wird hingegen als solche ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 4. 210—14. 6/6. [10/4.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. der med. Hochschule für Frauen.) BONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Zoffmann, *Die Qualität der Margarine und ihre Mikroorganismen*. Vf. weist auf die verschiedenen Verhältnisse hin, unter denen in den einzelnen Gegenden die Margarinefabrikation betrieben werden muß. In den Rheingegenden wird der größte Teil der Margarine aus ungesäuerter Milch gekirnt. U. Mk. zeigte gute Margarine, sowohl frisch gekirnt, als auch 2—4 Wochen alt, hauptsächlich Milchsäurebakterien der Diplokokkenform, doch ist diese Margarine ebenso haltbar wie die nördlicher Länder. Man wird, wie bei der Herst. von Naturbutter, immer dafür sorgen müssen, daß die zu benutzende Milch und Buttermilch die Milchsäure-

bakterien überwiegend als Diplokokken haben müssen. Läßt man die Milch zu sauer werden, wodurch sich überwiegend lange Streptokokken entwickeln, bekommt man nie eine feinschmeckende Margarine. Vf. berichtet noch, daß in Kopenhagen eine Margarine entdeckt wurde, der Hühnererei zugesetzt waren, wodurch sie natürlich schnell verdarb, einen widerlichen Geruch annahm und u. Mk. eine Unzahl von Fäulnisbakterien zeigte. In einem andern Falle hatte die in Pappschachteln aufbewahrte Margarine sich beim Lagern so ausgedehnt, daß die Schachteln zerbrachen. Die Ursache war, daß man zu dem W. in die Mischmaschine Glucose gesetzt hatte (Glucose erhöht das Wasseraufnahmevermögen der Margarine); durch die vorhandenen Gärpilze wurde eine Gärung unter CO_2 -Entw. hervorgerufen. Je größer der Wassergehalt ist, um so weniger haltbar ist die Margarine; als Höchstgrenze wäre für Butter wie für Margarine 14% anzunehmen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 132—33. Juni. Kopenhagen.)
ROTH-Cöthen.

W. Seifert, *Ergebnisse neuerer Studien über die Bildung und den Ausbau des Weines. (Über die Entstehung der höheren einwertigen Alkohole und über die Säureabnahme im Wein.)* 1. Die Entstehung der Fuselöle. Mit Reinhefe vergorener Wein enthält beträchtliche Mengen Fuselöl (in einem Falle nach 4 Wochen 0,067% vom A., nach RÖSE bestimmt); der Fuselölgehalt steigt beim Lagern (nach 10 Wochen 0,172%) und wird auch durch die Ggw. von Bakterien während der Gärung (von 0,172 auf 212%) sowie durch nachträglichen Zusatz von Bakterien nach vollendeter Gärung (von 0,086 auf 0,234%) erhöht. Das beträchtliche Anwachsen des Fuselölgehaltes bei der Lagerung nach der Gärung dürfte auf die Tätigkeit proteolytischer Enzyme und die Spaltung der dadurch gebildeten Aminosäuren nach F. EHRlich zurückzuführen sein. *Önanthäter* entsteht ebenfalls auch bei der Gärung mit reiner Hefe; da er besonders beim Kochen der Hefe an das Destillat in größerer Menge abgegeben wird, und da er ferner nicht nur aus Estern des Äthylalkohols, sondern auch von höheren Alkoholen, namentlich Amylalkohol besteht, so dürften auch die Fuselöle, ebenso wie der Äthylalkohol im Innern der Zelle gebildet werden.

2. Die Säureabnahme im Wein ist nur zum geringen Teil auf das Ausfallen von *Weinstein* zurückzuführen; der dadurch veranlaßte Rückgang wird selten mehr als 1,3% betragen. Die Hauptursache sind vielmehr bestimmte Mikrokokken, welche die *Äpfelsäure* des Weines in Milchsäure und CO_2 spalten (SEIFERT, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 4. 980; 6. 567; C. 1901. II. 1133; 1903. II. 257). Bei längerem Verbleiben des Weines auf der Hefe vermag auch diese, aber viel weniger energisch, Äpfelsäure zu zerstören, ob unter B. von Milchsäure, bleibt noch zu entscheiden. MEISSNER (II. Bericht der Versuchsanstalt Weinsberg, 1905. 74) hat gezeigt, daß manche Heferassen auch ganz beträchtliche Mengen von Milchsäure zum Verschwinden bringen können. Verss. des Vf. nach dieser Richtung ergaben ebenfalls bei verschiedenen Hefearten eine Verminderung der Milchsäure, aber in viel geringerem Maße, es wurden höchstens etwa 10% der zugesetzten Milchsäure zerstört; in anderen Fällen fand überhaupt keine Änderung des Gehaltes an Milchsäure statt. (Klosterneuburg. 7/6. 27 Seiten. Sep. vom Verfasser.)

MEISENHEIMER.

Josef Trummer, *Veränderungen der Weine beim Aufbewahren in Metallgefäßen.* Entsprechend der verschiedenen Zus. ist Wein einer stärkeren, schädigenden Einw. durch Metalle unterworfen als Bier. Rotwein, 5 Wochen im verzinnnten Eisenfaß im Keller gelagert, nahm einen metallischen Geschmack und widerlichen Geruch an u. war stark getrübt. Der Säuregehalt war von 5,5 auf 4,9% zurückgegangen; der Wein enthielt H_2S und in der Trübung auch Zinn. Die Trübung bestand bei mkr. Unters. aus kokkenähnlichen Kügelchen; indessen bot auch ein mit 0,25 g Salicylsäure pro Liter, einer als Antisepticum sicherlich genügenden Menge, ver-

setzter über Zinn gelagerter Rotwein dieselben Erscheinungen und dasselbe Bild. Weißwein verhielt sich ebenso. Verzinnte Eisenfässer sind also zur Lagerung von Weinen unbrauchbar. Aluminium bewirkt keine nennenswerte Veränderung, dagegen natürlich sehr große Störungen das Kupfer, Messing, Nickel, Eisen, Blei u. Zink. Most scheint durch die Ggw. von Zinn weniger zu leiden als Wein. (Mitteilung aus dem chem. Versuchs- u. Hefereinzuchtslab. der K. K. höheren Lehranstalt für Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg. Sep. d. Vf. 4 Seiten. 5/6. 1907.)

MEISENHEIMER.

Oskar Lobeck, *Wermutweine*. Nach § 3, Abs. 5 des Weingesetzes vom 24/5. 1901 ist die Verwendung von Essenzen, Weinstein, Weinsäure, künstlichen Moststoffen und Bouquets bei der Herst. von Wermutwein verboten. Es dürfen demnach nur Kräuter und Kräuterextrakte benutzt werden; die Grundlage muß aber stets ein Naturwein sein, wie dies jetzt auch im neuen italienischen Weingesetze vom 11./7. 1904 bestimmt worden ist. Die Darst. der Wermutweine erfolgt auf dreierlei Art. Entweder werden 1. zum Naturweine die Tinkturen der benutzten Drogen gegeben, oder 2. die zerkleinerten Drogen werden mit Spiritus oder Kognak ausgezogen, und dieser Auszug wird dem Weine zugefügt, oder 3. die zerkleinerten Drogen werden mit dem Weine selbst maceriert, abgepreßt und filtriert. Außer Wermutkraut werden noch verwendet Alant- u. Angelikawurzel, Benediktinerkraut, Kalmus, Enzian, Galgant, Gewürznelken, Ingwer, Muskatnuß u. a. m.; manche Fabrikanten benutzen wohl auch die in den eben genannten Pflanzenteilen enthaltenen ätherischen Öle; schließlich wird der Wein noch mit Zuckerlsig. gesüßt u. gespritet.

Vf. hat nun 26 selbst eingekaufte Wermutweine, teils importierte italienische Originalweine, teils solche, die in Deutschland auf Flaschen gefüllt oder vollständig hier hergestellt wurden, untersucht, um festzustellen, ob es möglich wäre, Grenzzahlen für die Zus. dieser Weine zu gewinnen. Die Ergebnisse dieser Unterss., auf deren tabellarische Zusammenstellung verwiesen sei, sind, daß dies nicht möglich ist, da, wie zu erwarten war, die Zus. zu sehr schwankt. Zur Beurteilung dieser Weine ist demnach in erster Linie die Frage zu beantworten, ob die Grundlage ein Naturwein ist, oder nicht, u. man findet einen Anhalt für die Beurteilung der Qualität darin, daß Wermutweine, die Südweine als Grundlage haben, die nicht zu stark gespritet und gezuckert oder verdünnt sind, als besser bezeichnet werden müssen als Wermutweine aus anderen Naturweinen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 184—89. 30/5. [18/5.] Leipzig. Lab. v. Dr. S. KÜTTNER u. CHR. ULRICH.) RÜHLE.

K. Fischer und O. Gruenert, *Über Zwiebacksüßpräparate*. Die Verwendung von Seife zu Gebäck ist nach den Vff. in Holland nicht selten, und es wird dort eine fast reine Natronseife als „Seife für Bäcker“ öffentlich feilgehalten. In Deutschland konnten Vff. ein solches Verf. nicht direkt nachweisen, dagegen gelang es ihnen, 16 verschiedene Süßpräparate zu erhalten, die in den Bäckereien als Zusatz zu Zwieback benutzt werden sollen. Eines derselben war gelbgefärbter Stärkesirup, ein zweites ein Malzpräparat, die anderen stellten Gemische aus Stärkesirup, Fett und Alkalicarbonat dar, von denen zwei auch Weinsäure, bzw. Tartrate enthielten. Als Fett diente in einigen Fällen Schmalz allein, meist waren aber pflanzliche u. tierische Fette zugleich verwendet worden, u. es schwankte der Fettgehalt zwischen 6,52% und 46,31%. Mehrere Präparate waren gefärbt; in neun Präparaten konnte Seife in Mengen von 0,148—2,241% nachgewiesen werden. Da die Seife in den Präparaten indes eine allmähliche Zers. erleidet, so sind diese Werte nur angenähert richtig. Hinsichtlich der quantitativen Zus. der einzelnen Präparate ist das Original nachzulesen.

Zur Best. der Seife verrieben Vff. 10 g des Präparates mit 50 g W. und schüttelten dann die M. sechsmal mit Ä. aus, zweimal mit je 50 ccm und viermal

mit je 30 ccm. Die äth. Auszüge wurden dann sechsmal mit W. gewaschen, filtriert, der Ä. abdestilliert, der Rückstand in neutralem Äther-Alkohol gelöst u. mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert. Die mit Ä. ausgezogene wss. Lsg. des Extraktes wurde dann mit HCl versetzt, genau wie eben angegeben mit Ä. ausgezogen und der Rückstand titriert. Aus dem Fettsäuregehalt der saueren Ausschüttlung läßt sich die vorhandene Seife berechnen. Vff. legen hierbei das mittlere Mol.-Gew. einer Natronseife zu 296 zugrunde. Die erste Ausschüttlung enthält die aus der zerlegten Seife stammenden Fettsäuren, sowie die kleineren oder größeren Mengen der in den angewandten Fetten enthaltenen freien Fettsäuren.

Der Zweck des Zusatzes von Seife zu Backwerk scheint zu sein, das Gebäck lockerer zu machen und eine bessere Bindung des Fettes und des Sirups zu bewirken. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 692—97. 1/6. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Katharine I. Williams, *Die chemische Zusammensetzung gekochter vegetabilischer Nahrungsmittel. II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 244; C. 1904. I. 1225.) In der vorliegenden Abhandlung wird über die *Zus. cerealischer Nahrungsmittel* berichtet, die in der Weise zubereitet worden waren, wie sie genossen zu werden pflegen:

	W. %	Asche %	Protein (N \times 6,25) %	Fett %	Faser %	Rohstärke %	In % der wasserfreien Substanz		
							N	S	P
Grieß	90,17	0,13	1,93	0,08	0,04	7,25	3,16	0,27	—
Sago	89,00	0,08	1,38	0,04	0,01	9,37	2,08	0,48	0,18
Oswego ¹⁾	87,32	0,14	2,88	0,02	0,01	8,68	3,64	0,39	0,30
Fadennudeln	87,14	0,13	2,44	0,01	0,07	10,82	3,04	0,19	0,38
Hominy ¹⁾	86,63	0,08	2,81	0,09	0,16	9,87	3,38	0,36	0,33
Arrowroot	93,41	0,02	0,30	Spur	0,01	6,10	0,75	0,18	0,40
Bengers Food ²⁾ (mit Milch gekocht)	88,30	0,57	2,15	2,57	0,23	8,17	2,95	0,41	0,37
Quaker Oats	92,48	0,24	1,65	0,32	0,09	6,24	3,53	0,42	0,50
Provost Oats	88,44	0,24	2,00	0,36	0,16	9,00	2,78	0,42	0,47
Mothers Oats	89,72	0,18	1,92	0,45	0,15	8,70	2,01	0,33	0,09
Farola fein ²⁾	90,24	0,06	1,84	0,02	0,06	7,83	3,02	0,35	0,07
Farola mittel	89,15	0,14	1,91	0,01	0,06	8,89	2,83	0,51	0,26
Farola grob	86,08	0,07	2,39	0,01	0,15	11,06	2,75	1,04	0,25
Florador grob ²⁾	89,45	0,10	1,80	0,01	0,08	8,67	2,74	0,44	0,26
Granola ²⁾	67,40	0,18	2,52	0,03	0,10	9,42	3,21	0,25	0,05
Perlgrauen	85,01	0,24	2,91	0,07	0,10	12,98	2,59	0,35	0,69
Grape Nuts ²⁾	7,53	2,07	17,26	0,60	2,20	73,08	2,99	0,30	0,12

¹⁾ Maispräparate. — ²⁾ Weizenpräparate. „Bengers Food“ ist aus dem Weizenendosperm hergestellt und enthält Pankreasextrakt. „Grape Nuts“ ist ein malzhaltiges, vorverdautes Präparat, das roh genossen wird.

Aus den erhaltenen Daten wurden die Nährwertsverhältnisse berechnet, d. h. das Verhältnis des Proteingehaltes zu dem Gehalte an anderen Nährstoffen. Dabei wurde Fett mit 2,25 multipliziert und zu der Kohlehydratmenge addiert und diese Summe mit der Proteinmenge dividiert. Nach ATWATER müssen die Nährwertverhältnisse betragen: 1 : 5,5 (bei einer Frau mit leichter körperlicher Arbeit) bis 1 : 5,8 (bei einem Manne mit mäßiger körperlicher Arbeit). Bei den von der Verfasserin untersuchten Nahrungsmitteln schwankt das Nährwertsverhältnis zwischen 1 : 3,4—1 : 6,5 (außer Arrowroot). Bei Arrowroot ist es 1 : 20,3, woraus

der vorwiegende Stärkegehalt ersichtlich ist. Bei der als Substitut für Arrowroot empfohlenen, weit billigeren, feinkörnigen Farola ist das Nährwertverhältnis 1 : 4,3. Farola ist deshalb für Krankenkost weit besser geeignet, als Arrowroot. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 574—82. April. Bristol. Univ. Coll.) ALEXANDER.

S. Avery, *Mitteilungen zur Chemie des Bleichens von Mehl*. Für das Bleichen von Mehl sind Methoden angegeben worden, die auf der Anwendung von Chlor, nascierendem O₃, Ozon, NO₂ und elektrisierter Luft beruhen. Bei den in Amerika technisch angewandten Methoden kommt nur auf chemischem oder elektrischem Wege erzeugtes NO₂ in Betracht. Nach Verss. des Vf. übt NO₂ den stärksten bleichenden Effekt aus, während O₃ u. O₂ überhaupt nicht bleichen. Beim Sauerstoff wird die ihm zugeschriebene bleichende Wrkg. durch die Ggw. von geringen Mengen Chlor, beim Ozon durch die Ggw. von NO₂ veranlaßt. Die färbende Substanz ist in so geringer Menge im Mehl enthalten, daß nach der Einw. von NO₂ außer der Bleichwirkung und der Ggw. von Spuren von Nitriten keinerlei Veränderung des Mehles festgestellt werden kann. Die große Empfindlichkeit der färbenden Substanz gegen salpetrige Säure spricht dafür, daß die Färbung durch eine NH₂-Verb. hervorgerufen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 571—74. April.) ALEXANDER.

A. Beythien u. P. Atenstädt, *Über die Veränderungen der Eierteigwaren bei längerer Aufbewahrung und ihren Einfluß auf die Ermittlung des Eigehaltes*. Den Anstoß zu den Einwendungen gegen die Zuverlässigkeit des Verf. von JUCKENACK gab die Arbeit von JAECKLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 513; C. 1904. I. 1664), nach der er bei Eiernudeln nach Verlauf einiger Monate einen starken Rückgang der Lecithin-P₂O₅ beobachtet hatte. Seit der Zeit haben auch andere Vff. nach dieser Richtung hin Verss. angestellt, und zwar SENDNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 101; C. 1904. II. 736), BAIER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 109), LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 337 und 10. 153; C. 1904. II. 1345 und 1905. II. 1127), RÖHRIG, LUDWIG und HAUPT (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 35), LEPÈRE (Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 250 und 12. 226; C. 1905. II. 792 u. 1906. II. 544) u. MATTHES (Chem.-Ztg. 30. 250; C. 1906. I. 1511). Die Ergebnisse dieser Unterss. sind, daß in der Tat eine Abnahme der Lecithin-P₂O₅ stattfindet, und es warnt aus diesem Grunde insbesondere LEPÈRE (a. a. O.) vor der ausschließlichen Verwertung der Lecithin-P₂O₅ zur Beurteilung der Teigwaren.

Die Vff. treten mit den Befunden ihrer, zum Teil um Jahre zurückliegenden Unterss. erst jetzt hervor, da die Einwendungen JAECKELS nur an Hand eines umfangreichen analytischen Materiales auf ihre Berechtigung geprüft werden können. Zur Best. der Lecithin-P₂O₅ benutzten Vff. das von JUCKENACK angegebene Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 3. 1; C. 1900. I. 520); von den verschiedenen Ursachen, die den Rückgang der Lecithin-P₂O₅ beeinflussen können, verdient besonders die Form, in der die zur Nachuntersuchung bestimmten Proben aufbewahrt werden, besondere Beachtung. Die Best. der Gesamt-P₂O₅ ist wegen der großen Schwankungen, denen sie in den Mehlen und Grießen unterliegt, fast belanglos, sie wird aber äußerst wichtig für die Beantwortung der Frage nach dem Verbleibe der verschwundenen Lecithin-P₂O₅. Die Ergebnisse der Unterss. der Vff. sind nun kurz — hinsichtlich der analytischen Unterlagen muß auf das Original verwiesen werden — die folgenden: 1. der Gehalt an Lecithin P₂O₅ ist während einer 8—16 Monate dauernden Aufbewahrung in Eierteigwaren mit 34—60 mg Lecithin-P₂O₅ praktisch unverändert geblieben. — 2. Bei höheren Gehalten ist ein erheblicher Rückgang bis zu 45 mg eingetreten. — 3. Ein grundsätzlicher Unter-

schied in dem Verhalten gepulverter und unzerkleinerter Proben beim Lagern hat nicht festgestellt werden können. — 4. Die Gesamt-P₂O₅ hat während des Lagerns keine Abnahme erlitten; der Rückgang der Lecithin-P₂O₅ ist also nicht auf ein Entweichen flüchtiger P-Verbb. zurückzuführen. — 5. Der Fettgehalt hat sich als unabhängig von dem Alter der Teigwaren erwiesen. — 6. Die Jodzahl des Fettes ist mit der Zeit erheblich zurückgegangen.

Hieraus ist zu schließen, daß die Lecithin-P₂O₅ allein allerdings nicht immer einen Schluß auf den Eiagehalt von Teigwaren zuläßt, u. daß stets die Best. des Fettgehaltes mit hinzugezogen werden muß, dem bei widerstreitenden Ergebnissen sogar die ausschlaggebende Bedeutung zufällt. Für die Praxis scheinen diese Schlüsse aber weniger bedeutungsvoll zu werden, da diejenigen Erzeugnisse, die zu meist zu beurteilen sind, nämlich diejenigen mit geringem Eiagehalte, eine verhältnismäßig hohe Beständigkeit zeigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 681—92. 1/6. [März.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Rich. Kržízan, *Einige weitere Untersuchungen gelagerter Himbeersäfte*. Als Fortsetzung früherer Unterss. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 323; C. 1906. II. 1282) hat Vf. durch Verss. an 15 Himbeersäften des Jahres 1906 festgestellt, daß diese nach wie früher erfolgter Sterilisierung durch ca. 8monatiges Lagern in, durch einen paraffinierten Korkstopfen luftdicht verschlossenen Flaschen in ihrer Zus. nur geringe Veränderungen gegenüber den frischen Säften erleiden; bei allen war ein Ansteigen der flüchtigen S. zu bemerken, doch betrug die Differenzen nur Hundertel-% mit Ausnahme zweier Säfte, die ein Mehr von 0,44 und 0,26% zeigten; bei diesen beiden Säften entstand die meiste Essigsäure aus dem vorhandenen A. und nur ein kleiner Teil durch Bakterientätigkeit aus der Zitronensäure. Im allgemeinen ist auf Grund der älteren und neueren Verss. zu sagen, daß es möglich ist, Himbeersäfte nach Abschluß der Gärung ohne jedes Konservierungsmittel mehrere Monate aufzubewahren, ohne daß sie sich in ihrer Zus. erheblich ändern. Eine Sterilisierung bei 80° genügt, wenn für einwandfreien Verschluß des Aufbewahrungsgefäßes gesorgt wird. Der Umschlag der roten Farbe frischer Säfte beim Lagern in Braun, der zuweilen stattfindet, ist kein Anhalt dafür, daß die Säfte auch ihr Aroma eingebüßt hätten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 181—84. 30/5. [13/5.] Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Virgil Coblentz, *Geschichte und Anwendung von Campher in Pharmazie und Medizin*. Vf. macht einige geschichtliche Angaben über Campher und erörtert sodann kurz seine Anwendung in der Pharmazie und besonders in der Medizin. Die Hauptwrkg. des Camphers erstreckt sich auf das Nervensystem. Bei innerlicher Darreichung wird Campher als Camphoglucuronsäure ausgeschieden; in übergroßen Mengen dem Organismus einverleibt, bewirkt er Schwäche, Schwindel, Kopfschmerz, Delirium, Gefühlosigkeit und Lähmung.

Campher beeinträchtigt das Wachstum von Sporen in gleichem Maße wie Salicyl- und Benzoesäure. Bemerkenswert ist, daß noch sehr kleine Mengen Campher, nämlich 0,005 mg in 1 l Luft, durch den Geruch wahrnehmbar sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 382—83. 30/4. [15/2.*] New-York.) HELLE.

A. Desmoulières und A. Chatin, *Untersuchungen über die Wirkung schwefelhaltiger Wasser auf die Quecksilberkur*. Die Tatsache, daß Kranke bei gleichzeitiger

Schwefelkur das 4—5-fache an Quecksilber vertragen, wie ohne Schwefelzufuhr, veranlaßt Vf. zu den Vers., deren Ergebnisse die folgenden sind.

In einer Lsg. von Natriummonosulfid löst sich Sublimat unter Färbung, NaCl-Zusatz veranlaßt Fällung. In Blutsrum tritt auch trotz Kochsalzgegenwart keine Fällung ein. Ndd. von Hg-Eiweißverb. werden durch schwefelhaltige Wässer leicht gel., um so leichter, je niedriger die Oxydationsstufe der S-Verb. ist. Am besten wirkt demnach — die klinische Erfahrung bestätigt das — H_2S . Die S-Quellen schaffen also nicht swl. Sulfide, sondern erhöhen das Lösungsvermögen des Blutsrums für Hg-Albinate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1177—80. [27/5.*]) LÖB.

Bruno Bloch, *Die Herkunft der Harnsäure im Blute bei Gicht*. Unters. an einem Gichtfall zeigen, daß bei der Gicht sowohl im exogenen als im endogenen Harnsäurestoffwechsel Störungen auftreten. Die exogene Harnsäure wird zum Teil im Körper zurückgehalten, zum Teil viel langsamer und unregelmäßiger ausgeschieden als beim Gesunden und kann, wenn reichlich vorhanden, einen typischen Gichtanfall auslösen. Die endogene Harnsäureausscheidung ist im allgemeinen geringer und unregelmäßiger als beim Gesunden; sie ist am niedrigsten kurz vor, am höchsten während des Anfalles. Die Harnsäureüberladung des Blutes kann (im vorliegenden Falle) nicht auf Retention der exogenen Harnsäure beruhen, sondern sie ist der Ausdruck einer Störung des endogenen Purinstoffwechsels. Möglicherweise liegt bei Gicht eine abnorme Hemmung im fermentativen Abbau der Harnsäure vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 472—77. 29/5. [8/4.] Basel. Medizin. Klinik.) RONA.

A. Th. Genken, *Zur Frage von dem gegenseitigen Verhalten der Ehrlichschen Diazoreaktion, der Bakteriämie und der Widalschen Reaktion bei Unterleibstypus*. (Vorläufige Mitteilung.) Diazork. und Bakteriämie verlaufen in den Fällen von Unterleibstypus, die mit für die Äußerung der Diazork. im Harn indifferenten Arzneimitteln behandelt werden, parallel. Die Diazork. tritt nur in jener Periode des Typus auf, in welcher der EBERTHSche Bacillus im lebensfähigen Zustande im Blut enthalten ist. Die Elimination der Bazillen aus dem Blute oder die derselben wenigstens voraufgehende vollständige Agglutination führen zur Abnahme der Intensität der Diazork. und völligem Verschwinden derselben, trotzdem das Fieber anhält und bei den Kranken stark ausgeprägter status typhosus zu konstatieren ist. Dementsprechend wächst die WIDALSche Rk. (der Antagonist der Bakteriämie) jäh an. In Typhusfällen, die mit Salol, Hg_2Cl_2 und Tannalbin behandelt waren, konnte der erwähnte Parallelismus keimnal beobachtet werden, denn bei vorhandener Bakteriämie fehlte eine typische Diazork. (Münch. med. Wehschr. 54. 875—76. 30/4. St. Petersburg. OBUCHOWSches Männerkrankenb.) PROSKAUER.


Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Tiodin* wird von V. BOLLENSTERN als chemische Verb. des Jodäthyls mit Thiosinamin bezeichnet; weiße Krystalle, F. 68° , l. in W. in allen Verhältnissen, schwerer l. in A., enthält 46,49% organisch gebundenen Jods. — *Tuberkulinin* ist eine unmittelbar aus Tuberkelbazillen hergestellte, in mkr. Nadeln krystallisierende Substanz mit Alkaloidcharakter, die mit Mineralsäuren Salze bildet und mit organischen SS. haltbare Lsgg. liefert. Gibt in äth. Lsg. auf Zusatz von HNO_3 -haltiger H_2SO_4 eine rote, später in Violett übergehende Färbung. Ausbeute 0,06—0,1%. 0,0006 g töten ge-

sunde Meerschweinchen in 8—15 Tagen, tuberkulöse Tiere in 12—18 Stdn. Diese Giftwrkg. ist paralyzierbar durch Injektionen von *Antituberkulinin*, welches durch Oxydation von Tuberkulinin mit Calciumpermanganat gewonnen wird. — *Metramin* wird ein durch Umkrystallisieren besonders gereinigtes Hexamethylentetramin genannt. — *Radiosal* ist radioaktives Badesalz. — *Valisfluid* ist ein auf k. Wege hergestelltes Baldrianfluidextrakt, *Valinervin* brausendes Baldrianbromid. — *Escalin*, ein Mittel zur Stillung von Magendarmblutungen, ist eine Verreibung von 2 Tln. feinst gepulvertem Al und 1 Tl. Glycerin. — *Eston* ist basisch essigsäure Tonerde, $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{aq}$, *Formeston* basisch essigameisensäure Tonerde, $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + \text{aq}$, weiße, licht- und luftbeständige, in W. swl. Pulver von schwach säuerlichem Geruch, welche sich in Berührung mit W. oder wss. Fl. langsam und andauernd in ihre Komponenten spalten. — *Vinopyrin* ist nach Angabe der Fabrikanten das primäre Tartrat des p-Phenetidins, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COONH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, Blättchen, F. ca. 168°, ll. in W., während nach AUFRECHT das Präparat als ein Gemisch von Weinsäure u. Phenetidin zu betrachten ist. — *Corrosol* ist eine Kombination von Hydrarg. succinicum, Hydrarg. kakodylic. u. Novocain, bezw. Eucain. — *Paralysol* ist eine Alkalikresolverb., weiße Krystalle, F. 146°, die 8,3% K und 91,7% Kresol enthalten. — *Sapalcol* ist eine salbenartige Spiritusschneise, *Velopural* eine mit Hilfe von Olivenöl zu einer salbenartigen M. verarbeitete Seife. — *Per-glutyl* ist eine nach dem Verf. des D.R.P. Nr. 185597 dargestellte feste Form des H_2O_2 . — *Helgotanum bromatum* ist eine Bromtannin-Methylenverb. — *Suptol* ist ein Bakterienpräparat zur Bekämpfung der akuten u. chronischen Schweineseuche. — *Canceroidin* wird nach dem D.R.P. Nr. 170680 (C. 1906. II. 734) aus Reinkulturen eines aus menschlichen Carcinomen gezüchteten *Mucor* dargestellt u. in Form von Injektionen zu diagnostischen Zwecken angewandt. (Pharmaz. Ztg. 52. 332—33. 20/4. 363. 1/5. 407. 15/5. 428—29. 22/5. 459. 1/6. 469. 5/6. 499. 15/6. 512. 19/6.)

DÜSTERBEHN.

A. Brissemoret, Über eine Farbenreaktion der Tannoide. Vf. hat, freilich nicht immer mit Erfolg, die im Mol. der Tannoide enthaltenen Kerne mit Hilfe des KILIANischen Digitalisreagens zu charakterisieren versucht. Einige der gewonnenen Resultate können indessen die Grundlage zur Identifizierung einiger Drogen und der aus ihnen dargestellten Präparate bilden. Zur Ausführung der Rk. löst man einige mg des Tannins in möglichst wenig 60%ig. A. oder Essigester, vermischt die Lsg. mit 3 ccm Eg., welcher pro 100 ccm 1 ccm einer 5%ig. Ferrisulfatlsg. enthält, und unterschichtet die Fl. vorsichtig mit 3 ccm konz., ebenfalls ferrisulfathaltiger H_2SO_4 . Die betreffende Färbung entwickelt sich bisweilen an der Berührungsfäche der beiden Fl., am häufigsten jedoch im oberen Teil der H_2SO_4 , unterhalb einer mehr oder weniger tiefbraun gefärbten Zone.

I. Gallussäuretannoide: Liefern bei der trocknen Dest. Pyrogallol, bei der Hydrolyse Gallussäure, häufig auch Ellagsäure. Gallussäure gibt keine Färbung, Pyrogallol eine rosa, in Grün übergehende, Ellagsäure, sowie die Psidi-, Granato- und Nucigerbsäure eine grünlichgelbe, Hamamelistannin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_9$, und Nuphargerbsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_{27}$, eine rote, Kinogerbsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$, eine rosa, Geranigerbsäure und das Tannin der chinesischen Galläpfel, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{13}$, eine gelbe Färbung. Diese gelbe Färbung des gereinigten Tannins wird auch von einer Reihe von Körpern gegeben, welche wie das Alizarin gelb A, das Galloflavin, die Ellagsäure, Cocogerbsäure, Kastaneogerbsäure, bei der Zers. Pyrogallol liefern und sämtlich die Gruppe —CO enthalten.

II. Kaffeesäuretannoide: Liefern bei der trocknen Dest. Brenzcatechin, bei der Einw. von schm. KOH Protocatechusäure und Essigsäure und bei der Hydrolyse Glucose und Kaffeesäure. Protocatechusäure gibt mit dem KILIANischen

Reagens keine Färbung, Brenzcatechin eine violette, über Blau in Grün übergehende, Kaffeesäure eine scharlachrote Färbung. Die Rk. der Kaffeesäure beruht auf der Ggw. des Vinylbrenzcatechinkernes im Mol.; daher zeigen Isoferulasäure, Hesperidin, Isoeugenol, Isosafrol u. Kaffeegerbsäure, $C_{21}H_{23}O_{14}$, eine analoge Färbung. Bei den beiden letzteren Verbb. färbt sich die Eg.-Schicht violett, die H_2SO_4 -Schicht scharlachrot. Iami-, Callu- u. Chinagerbsäure, sowie Chinarot, $C_{33}H_{23}O_{14}$, u. Kakao-rot, $C_{17}H_{23}O_{10}$, geben eine scharlach-, bezw. dunkelrote Färbung.

III. Phloroglucintannoide: Liefern bei der trocknen Dest. Brenzcatechin und zerfallen bei der Kalischmelze in Protocatechusäure, Phloroglucin und häufig auch in Fettsäuren. Phloroglucin gibt mit dem KILIANISCHEN Reagens eine gelbe, Quebrachogerbsäure, $C_{28}H_{37}O_{10}$, Eichengerbsäure, $C_{18}H_{18}O_9$, eine dunkelrote, Filix- und Sorbungerbsäure eine scharlachrote, Äsculigerbsäure, $C_{13}H_{12}O_8$, eine rotviolette, Tormentilgerbsäure, $C_{26}H_{22}O_{11}$, Ratanhiasäure, $C_{30}H_{30}O_9$, Arecagerbsäure und das Tannoid von Rhus triphyllum eine bordeauxrote, Cachougerbsäure, $C_{16}H_{12}O_8$, Kolatannin, Guaranagerbsäure, Catechin, $C_{15}H_{14}O_8 \cdot 4 H_2O$, u. Cedrelagerbsäure, $C_{17}H_{20}O_{11}$, eine derjenigen des Digitalium verum analoge Purpurfärbung. Ein aus einer Aramontraube gewonnenes Önotannin gab mit dem KILIANISCHEN Reagens keine Färbung. Viele der aus getrockneten Pflanzen extrahierbaren Phloroglucotannoide bestehen nur aus Pflanzenrot. Quercetin und Maclurin geben eine gelbe Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 474—83. 5/5.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Eugene C. Sullivan, *Die Wechselwirkung zwischen Mineralien und wässerigen Lösungen mit besonderer Bezugnahme auf geologische Erscheinungen*. Das feine Mineralpulver wurde unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Tage in gut verschlossener Flasche mit der doppelten Gewichtsmenge einer gewählten Lsg. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wurde filtriert und das Filtrat analysiert. Die Hauptzahl der Verss. erstreckten sich auf eine große Zahl von Mineralien, die mit Kupfersulfatlg. und auf Orthoklas, der mit den Lsgg. vieler Metallsalze behandelt wurde. Es ergab sich, daß die natürlichen Silicate die Metalle aus ihren Salzlgg. ausfällen, u. daß dabei von den Basen der Silicate den gefällten Metallen nahezu entsprechende Mengen abgespalten werden. Gewöhnlich ersetzen bei diesen Prozessen als Basen K, Na, Mg und Ca die Metalle. Die Resultate können durch die Löslichkeit des Minerals in reinem W. oder durch das Ausfallen basischer Salze beeinflußt werden. Die Metalle werden als Hydroxyde oder als basische Salze mit mehr oder weniger Metallsilicat gefällt (beim Kupfersulfat z. B. als basisches Kupfersulfat ähnlich dem Brochantit oder Langit). Adsorption scheint höchstens Cu durch Kaolin zurückzuhalten, vielleicht aber spielt sie überhaupt keinerlei Rolle. Unter den Versuchsbedingungen fallen Orthoklas u. Pyrite gleiche Kupfermengen. Eine verd. Salzlg. greift den Orthoklas in demselben Grade an wie eine gesättigte Lsg. von CO_2 , beide Reagenzien wirken viel stärker als W. Orthoklas beschleunigt die Oxydation des Fe-Oxyduls durch den O der Luft. Ein ähnlicher Einfluß darf bei den Oxydationsvorgängen vorausgesetzt werden, die eher in der Ggw. von Alkalien als in der von S. vor sich gehen. Wird Cu aus einer Lsg. ausgefällt, so tritt das Fe der Eisenoxydulsilicate nicht an seine Stelle. Im übrigen sei auf das Original verwiesen. (U. St. Geological Survey. Bulletin Nr. 312. 69 SS. Washington 1907. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Franz Kretschmer, *Mineralien, Eisenerze und Kontaktgebilde auf dem Schalteinzuge Sternberg-Bennisch*. (Vergl. Zentralblatt f. Mineral. u. Geol. 1905. 195;)

1906. 293; C. 1905. I. 1427; 1906. II. 152.) Bei Christdorf hat in den klüftigen Magnetitthuringiten eine B. von Zeolithen (Natrolith) stattgefunden, der dort reichlichere Pyrit gibt durch seine Zers. Anlaß zur Entstehung jüngster Neubildungen (Glaskopf, Brauneisenerz, Eisenocker etc.), unter denen der Gips besonders häufig ist. Die pyritreichen Graphitlager von Mähr.-Altstadt und Goldenstein, welche in Lagen, Linsen und Trümmern mit krystallinem Kalkstein verwachsen sind, oxydieren so rasch unter B. von Limonit u. Gips, daß sie auf den Halden zu Breccien zusammenbacken, welche nach 20 Jahren bereits gesprengt werden müssen. — Bezüglich der Genesis kommt Vf. zu Folgendem: In den tonig-dolomitischen Kalksteinen fand an den durch Faltungen und Brüche postdevonischen Alters gelockerten Stellen durch aus Diabasmaterial zugeführte Eisencarbonat- u. -silicatlagg. Thuringitbildung statt, und zwar so langsam, daß die Kalksteinstruktur zum Teil erhalten blieb (Entstehung von Moravit), durch weitere Oxydation ohne Hydratation bildeten sich der Magnetit und schließlich durch Weg- oder Zuführung von CO_2 , H_2O u. O alle übrigen Mineralien bis zum jüngsten dem Gips. Die Lagerstätten sind also nicht als syngenetisch zu betrachten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1907. 321—28. 1/6. Sternberg.) HAZARD.

E. Gourdon, *Ein von der antarktischen Expedition des Dr. Charcot aus Grahamland mitgebrachter Alkalimikrogranit*. Das phonolithähnlich klingende, graugrüne Gestein hat Einsprenglinge von Orthoklas, Quarz, Ägirinaugit und monoklinem Natronamphibol (oft mit gleich orientierter blauer Riebeckitumrandung) in einer aus Quarz, Orthoklas, Albit, Ägirinaugit und Riebeckit bestehenden Grundmasse. Es hat Ähnlichkeit mit dem von LACROIX beschriebenen Gesteine von Gouré (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 22; C. 1905. I. 764), unterscheidet sich von demselben aber durch die nadelige Ausbildung der Krystalle. PISANIS Analyse weist gegenüber denen verwandter Gesteine (das von Gouré, Paisanit, Pantellerit, Rhyolith) reichliches Na auf.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Glühverl.	Summe
73,25	12,60	0,34	2,65	0,51	Sp.	5,37	3,95	Sp.	0,75	99,42

(C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1224—26. [3/6.*])

HAZARD.

Kenneth S. Howard, *Der Elmcreek-Aerolith*. Der nahe bei Admire am 10/5. 1906 gefundene Stein ist außen stark oxydiert, wiegt 7075 g, besteht nach MERRILL wesentlich aus Olivin, Enstatit, verwillingtem monoklinem Pyroxen und ist dicht durchspickt von metallischem Eisen und zahlreichen kugeligen, glasigen oder krystallinen Chondren. Er dürfte zu Allegan, Michigan, San Emigdio, California, Warrenton, Missouri (Ornansit [CcO] Brezinas) gehören, von denen ihn nur seine feste Beschaffenheit unterscheidet. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 379 bis 381. Mai.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Allerton S. Cushman und Prevost Hubbard, *Verteilung feiner Pulver durch Luft*. Alle bisher angegebenen Methoden zur Verteilung feiner Pulver beruhen auf dem Schlämmen mit Wasser. Die Schlammmethoden haben unter anderem den Nachteil, daß die feinsten Teilchen nicht abgeschieden werden können, auch sind sie bei Materialien, die durch W. zers. werden, nicht anwendbar. Vff. beschreiben eine Methode zur Verteilung feiner Pulver mittels trockener Luft. Die dazu nötige Apparatur ist im Original abgebildet. Es wird auf die Bedeutung hingewiesen,

welche diese Methode für Unterss. von Portlandzement und anderen hydraulischen Zementen u. für die Bewertung trockener Düngemittel besitzt. Vf. sind mit Unterss. über den Einfluß des Feinheitsgrades auf die *Zersetzungsgeschwindigkeit von Felspulvern* beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 589—97. April. Office of Public Roads. U. S. Dep. of Agr.) ALEXANDER.

Wilhelm Biltz, *Eine neue Reaktion zum Nachweis von Feuchtigkeitsspuren*. Farbloses *Kaliumbleijodid* zerfällt nach SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 9. 57; 10. 467; C. 92. I. 772; II. 1064) in Berührung mit W. zum Teil unter Abscheidung von gelbem Bleijodid. Da sich die Zers. durch den Farbumschlag sehr deutlich markiert, so kann man darauf eine scharfe *Probe auf Wasserdampf oder gelöstes Wasser* gründen, da das Salz in Aceton sehr leicht löslich ist und beim Ausfällen der Lsg. mit Ä. oder besser beim Verdunsten der Lsg. auf Filtrierpapier oder Seide in äußerst fein verteiltem Zustand, gegen die geringste Wassermenge empfindlich, sich abscheidet. — Man verfährt so: Man vermischt eine filtrierte, warme Lsg. von 4 g $Pb(NO_3)_2$ in 15 ccm W. mit einer warmen Lsg. von 15 g KJ in 15 ccm H_2O . Zunächst fällt PbJ_2 , beim Erkalten verschwindet der gelbe Nd. mehr und mehr, u. die ganze M. gesteht zu einem Brei fast weißer Nadelchen der Doppelverb. Man saugt scharf ab, löst in 15—20 ccm Aceton, filtriert die Lsg. u. kann das Reagens entweder als solches verwenden oder den Körper mit dem doppelten Volumen Ä. füllen; man erhält so einen fast weißen, amorphen Nd., der mit Ä. gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Beim Aufbewahren färbt sich das Salz schwach gelb.

Mit dem Reagens wies der Vf. nach, daß ein mit der Lsg. getränktes, bei 100 bis 110° von W. befreites Filter durch einen mit 98%ig. H_2SO_4 entwässerten Luftstrom nicht, durch einen mit 78%ig. H_2SO_4 entwässerten (Wasserdampfension bei 18° 0,3 mm) nach einer Stunde vollständig gelb wurde. Zur Prüfung organischer Fll. auf W. stellt man sich Reagenspapier her, indem man ein getrocknetes Filter in einem getrockneten, verschlossenen u. mit Tropftrichter versehenen Erlenmeyerkolben durch Eintropfen der Lsg. tränkt, in einem durch konz. H_2SO_4 gewaschenen Luftstrom von Aceton befreit und dann die zu prüfende Lsg. aus einem zweiten, im Stopfen des Kolbens angebrachten Tropftrichter einfüllt. So erwies sich Ä., der 8 Tage lang über Na-Draht gestanden hatte, als indifferent, gewöhnlicher Ä. färbt fast augenblicklich gelb, später werden Papier und Ä. braungelb (Aufnahme von $Jod?$). *Absoluter Alkohol*, der auf entwässertes $CuSO_4$ nach einer Stunde keine Einw. hatte, färbte sofort stark gelb, ebenso A., der 4 Stunden über Kalk gekocht u. destilliert war. — Zur Prüfung der Fll. läßt sich bequemer, aber vielleicht nicht ganz so exakt, auch das ausgefällte, feste Salz, möglicherweise läßt sich das Salz auch zur Herst. völlig wasserfreier Fll. verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2182—84. 8/6. [19/4.] Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakademie.) BLOCH.

W. Edgar Sims, *Die maßanalytische Bestimmung freier Säuren bei Gegenwart von Kupfer und anderen Metallsalzen*. Nach kurzer Besprechung einiger Verff. zur Best. freier S. bei Ggw. von Cu-, Ni-, Fe-, Zn-Salzen etc. (z. B. in Lsgg., wie sie in der Galvanoplastik vorkommen), die aber alle infolge des Fehlens eines geeigneten Indicators entweder zeitraubend sind oder der Genauigkeit ermangeln, gibt Vf. ein Verf. an, das frei von diesen Einwänden ist. Es beruht darauf, daß 1. die Dicarbonate dieser Metalle zwar wenig, aber für den Zweck, die Lsg. klar zu erhalten, ausreichend l. sind u. gegen Methylorange neutral reagieren, während $NaHCO_3$ hiergegen stark alkal. wirkt. — 2. Daß die rote Farbe einer sauren Lsg. von Methylorange und die blaue Farbe einer Lsg. von $CuSO_4$, wenn beide in geeignetem Verhältnisse gemischt werden, eine fast farblose Lsg. geben. So erzeugen z. B. 100 ccm



einer 3%ig. CuSO_4 -Lsg. mit 4 Tropfen einer Methylorangelsg. einen gelblichgrünen Farbenton, der nach Zusatz von etwa 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 praktisch farblos wird. Ein weiterer Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. S. gibt eine deutliche, blaßrote Färbung, während ein Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 eine deutlich grüne Färbung gibt.

Dieser scharfe Umschlag aus farblos in rot oder grün liefert nun einen ausgezeichneten Anhalt bei der Titration freier SS. in Metallsalzlsgg. Die Ausführung des Verf. ist folgende: 3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder eine dieser Menge etwa entsprechende Anzahl ccm der zu prüfenden Lsg. werden in 100 ccm W. gelöst u. mit 4 Tropfen einer Methylorangelsg. versetzt. Ist die Farbe der Lsg. dann rot, so muß mit $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 titriert werden, bis Farblosigkeit eingetreten ist, und der Betrag an freier S. ist gleich der Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 + 0,1 ccm. Ist dagegen die Farbe der Lsg. grün, dann kann höchstens eine 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaHCO_3 äquivalente Menge S. darin enthalten sein. Es wird dann mit $\frac{1}{2}$ -n. Säure bis zur Farblosigkeit titriert, und der Betrag an freier S. ist gleich der Differenz von 0,1 minus der Zahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ -n. S. Das Verf. ist genau auf 0,04% freie S., bezogen auf das Gewicht des angewandten Sulfats, und der Endpunkt der Titration ist noch scharf in 5%ig. Lsgg. zu erkennen. (Chem. News 95. 253. 31/5.)

RÜHLE.

H. Beckmann, *Antimonbestimmung im Hartblei*. Die Kurve der EE. einer Legierung von Pb und Sb verläuft bei einem Gehalte von 0—13% Sb von 326°, E. des Pb, fallend nach 228°, E. der Mischung aus 83% Pb und 13% Sb; von da an steigt sie stetig bis zu 632°, E. des reinen Sb. Da nun das in der Technik meist gebräuchliche Hartblei einen Sb-Gehalt unter 13% hat, so kommt hierfür nur der erste, fallende Teil der Kurve in Betracht. Vf. hat nun auf die Best. des E. ein Verf. begründet, das schnell, einfach und für technische Zwecke hinreichend genau den Sb-Gehalt einer zu prüfenden Hartbleiprobe in der Gießerei selbst festzustellen gestattet. Er benutzt dazu ein eigens angefertigtes Thermometer, bei dem links von der Capillare die Gradzahlen, rechts die zugehörigen Prozentzahlen für Sb aufgetragen sind. Da nach obigem für je 1% Sb etwa 7,5° zur Verfügung stehen, so lassen sich 0,1% noch leicht ablesen. Die Best. geschieht einfach in der Weise, daß man das Thermometer, das natürlich von guter Konstruktion und aus Jenaer Glas hergestellt sein und sorgfältig behandelt werden muß, einige cm tief in die fl. Legierung eingetaucht und nun unter Umrühren abwartet, bis diese zu erstarren beginnt. Dieser Zeitpunkt ist für die hier in Frage kommenden % Sb bei einiger Übung mit genügender Genauigkeit zu erkennen. Es reicht für die Messung ein kleiner Porzellantiegel voll Hartblei aus, besser sind aber größere Gefäße, Gießlöffel u. dgl. Ein einzelner Vers. ist in weniger als 5 Min. auszuführen. Die Thermometer sind aus praktischen Gründen nur von 0—10% Sb geteilt, da die Kurve bei 13% die Wendung nach oben ausführt, u. es sich somit z. B. nicht entscheiden ließe, ob ein Hartblei 12 oder 14% Sb enthält; außerdem sind aber auch die EE. mit steigendem Sb-Gehalte immer weniger genau zu bestimmen. Ein wesentlicher Vorteil des Verf. ist der, daß bei ihm die lästige Störung durch die Saigerung wegfällt, da diese zur Zeit der Messung noch nicht eingetreten ist. Die Genauigkeit des Verf. ist bei kleinen %-Gehalten sehr groß; sie fällt mit wachsendem Sb-Gehalte; die Abweichung vom wahren Werte steigt von etwa 0,1% bei geringem Sb-Gehalte auf 0,4% bei einem Gehalte des Hartbleies von 10% Sb, eine Differenz, die noch verhältnismäßig gering ist und für alle praktischen Messungen zu vernachlässigen ist. Die Thermometer sind von Dr. SIEBERT & KÜHN in Kassel zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 997—98. 14/6. [12/4.] Hagen i. W.)

RÜHLE.

Hans Aron, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Calciums in organischen Substanzen*. Das Verf. beruht darauf, daß man die organische Substanz in dem

frischen oder getrockneten Untersuchungsmaterial nach A. NEUMANN mit Salpeterschwefelsäure zerstört, das Calciumsulfat, das man in der Lsg. hat, als solches durch A. abscheidet u. bestimmt. — Ausführung: Eine bekannte ca. 0,01—0,1 g CaO entsprechende Menge Substanz wird in einem Rundkolben aus hartem Glas mit einem Gemisch von gleichen Teilen HNO_3 u. H_2SO_4 übergossen, nach Ablauf der stürmischen Rk. auf dem Baboblech mit kleiner Flamme erwärmt und weiter tropfenweise mit dem Säuregemisch versetzt, bis die Fl. sich beim Erwärmen nicht mehr dunkel färbt. (Man braucht ca. 100—150 ccm Säuregemisch.) Nach dem Erkalten verd. man mit W., verjagt die HNO_3 durch kurzes Aufkochen, spült in ein Becherglas, gibt unter Umrühren das 4—5fache Volumen A. zu der Fl. und erwärmt auf dem Wasserbade. Man sammelt den Nd. am besten im Goochtiigel und trocknet bei 105° . (Biochem. Ztschr. 4. 268—70. 6/6. [7/5.] Berlin. Physiol. Inst. d. K. Tierärztl. Hochschule.)

RONA.

O. Lutz, *Über eine neue Eisenreaktion. Protocatechusäure* liefert mit nicht zu sauren Ferrisalzlsgg. bläulichgrüne, mit schwach alkal. rote Färbungen, die bei Überschuß von H^- oder OH^- -Ionen verblasen. Ferroionen geben nur in schwach alkal. Lsg. mit dem Reagens die gleiche rote Färbung wie die Ferriionen. Die Empfindlichkeit der Rk. ist sehr groß: in neutraler oder schwach saurer Lsg. tritt noch bei einer Verdünnung 1:4200000 eine schwach grünliche und in alkal. Lsg. bei einer Verdünnung 1:10000000 eine schwachrosa Färbung ein. Das Reagens gestattet also in alkal. Lsg. den Nachweis von zwei- und dreiwertigen Eisenionen gleichzeitig; da es schwierig ist, jedesmal die der höchsten Empfindlichkeit entsprechende Menge Alkali hinzuzufügen, so benutzt man besser Na_2CO_3 , von dem auch ein größerer Überschuß die Rk. nicht schädigt. Sie wird ausgeführt, indem man zur sauren Eisenlsg. einige Tropfen Protocatechusäurelsg. und dann annähernd n. Na_2CO_3 -Lsg. im Überschusse setzt. Vorhandene Schwermetalle fallen hierbei aus und stören nicht, wenn die Ndd. nicht oder nur wenig gefärbt sind; gefärbte Ndd. werden abfiltriert und die Rotfärbung im Filtrat beobachtet. Verschiedene Stoffe, wie HgCl_2 , H_3PO_4 , NH_4Cl , organische SS. etc., die das Eintreten einiger anderer Eisenrkk. stören, üben auf die besprochene Rk. in alkal. Lsg. keine ersichtliche Wrkg. aus; meistens hindern sie aber deren Eintritt in saurer Lsg. (Chem.-Ztg. 31. 570. 5/6.)

RÜHLE.

George T. Dougherty, *Die schnelle Bestimmung des Nickels in Stahl*. Das Verf. beruht auf dem Ausfällen des Fe durch NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl , wobei unter gewissen Bedingungen keine Spur Ni mit in den Fe-Nd. übergeht, und hat wegen der Schnelligkeit seiner Ausführbarkeit einen Vorzug vor dem bisher gebräuchlichen Ätherverf. Die Ausführung ist die folgende: 1 g des zu untersuchenden Stahls wird in 15 ccm HNO_3 (D. 1,20) gelöst und aufgeköcht. Die Lsg. wird dann zu 270 ccm einer NH_4Cl -Lsg., die 75 g des Salzes enthält, gefügt und mit so viel HCl , als zum Aufhellen nötig ist, versetzt. Nun wird vorsichtig NH_3 zugefügt, bis die Lsg., obgleich noch klar, doch so dunkel gefärbt erscheint, daß man beim Betrachten im durchfallenden Lichte nicht hindurchsehen kann. Diese Neutralisierung ist das wesentliche des Verf., da ein wenig über- oder unterneutralisiert niedrigere Ergebnisse liefern kann. Das Gefäß mit der Fl. ist nun schnell abzukühlen und unter Nachwaschen in eine 500 ccm Meßflasche überzuführen; hierin werden 50 ccm NH_3 (D. 0,90) auf einmal zugefügt, umgeschüttelt und zur Marke aufgefüllt. Nach sorgfältigem Mischen der Fl. wird filtriert und 250 ccm des Filtrats (entsprechend 0,5 g der angewandten Probe) unter Verwendung von Lackmuspapier annähernd neutralisiert, so daß höchstens 1 ccm NH_3 im Überschusse ist. Hierauf werden 5 ccm AgNO_3 -Lsg. (enthaltend 0,10 g in 200 ccm W.) und darauf 5 ccm einer 2%ig. Lsg. von KJ hinzugefügt und mit KCN -Lsg. (enthaltend

24 g in 2 l, 1 cem = 0,0025 g Ni) titriert bis die weiße Trübung verschwunden u. die Lsg. wieder völlig klar geworden ist. Die KCN-Lsg. wird gegen eine Ni-Lsg., die 2,004 g Ni in 2 l als Nitrat enthält, eingestellt.

Handelt es sich um Cu-haltigen Nickelstahl, so wird nach dem Auflösen der Substanz das Cu mit H_2S gefällt, und nach dem Filtrieren und Vertreiben des überschüssigen H_2S durch Kochen wie oben angegeben weiter verfahren. (Iron Age 1907. 25/4.; Chem. News 95. 261—62. 31/5. 268—69. 7/6. Chicago.) RÜHLE.

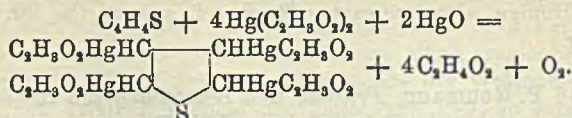
P. W. Robertson, *Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers*. Das Verf. beruht auf der B. eines unl. Doppelsalzes der Formel $ZnHg(CNS)_4$, wenn ein Hg-Salz bei Ggw. eines Überschusses von $ZnSO_4$ mit $NH_4 \cdot CNS$ gefällt wird. Der Überschub des letzteren wird dann durch eine genügende Menge $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ gefällt und der Überschub dieses wie üblich mit $\frac{1}{10}$ -n. $NH_4 \cdot CNS$ zurücktitriert. Zur Ausführung des Verf. wird eine Lsg. von 0,04 g eines Hg-Salzes (Chloride sind natürlich ausgeschlossen) mit 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. $NH_4 \cdot CNS$ versetzt und dann eine Lsg. von $ZnSO_4$ im Überschusse hinzugefügt; der Nd. wird nach dem Filtrieren mit $ZnSO_4$ -Lsg. gewaschen, das Filtrat mit 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ versetzt und der Überschub davon zurücktitriert. 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. $NH_4 \cdot CNS$ entspricht 0,005 g Hg gemäß der oben angegebenen Formel. Das Verf. ist genau; ein Überschub von HNO_3 beeinträchtigt das Ergebnis nicht. (Chem. News 95. 253—54. 31/5. Oxford. Balliol and Trinity College Lab.) RÜHLE.

John W. Cobb, *Die Prüfung glasierter Tonwaren*. Die Frostbeständigkeit glasierter Tonwaren läßt sich durch die sogenannte Krystallisationsprobe — abwechselndes Vollaugenlassen mit h. konz. Natriumthiosulfatlsg. und Abkühlen — feststellen. Die Porosität wird durch Wägen der aufgesogenen Wassermenge bestimmt. Die Neigung zur Efflorescenz wird durch die Best. der vorhandenen l. Salze festgestellt. Die Neigung der Glasur zur Mißfärbung durch Eindringenlassen von Schmutz wird durch Einsaugenlassen von Tinte geprüft, was gleichzeitig mit der Krystallisationsprobe geschehen kann. Die Wetterbeständigkeit wird geprüft, indem man die Beständigkeit der Glasur gegen HCl-Dämpfe untersucht. Schließlich wird noch die Widerstandsfähigkeit gegen Druck, Temperaturwechsel, Stoß und gegen Abscheuern der Glasur geprüft. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original u. die dort gegebenen Abbildungen verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 390—94. 30/4. [25/2.*].) POSNER.

E. J. Parry und C. T. Bennett, *Verfälschung von Sandelholzöl*. Vf. untersuchten zwei Sandelholzöle mit folgenden Eigenschaften: D_{16}^4 0,976 und 0,9755; $\alpha_D = -10^\circ$ u. $-9^\circ 30'$; $n_D = 1,5070$ u. 1,5068; Gehalt an Santalolestern (Acetat) 5,7 und 5%; Gesamt-Santalolgehalt 82,2 und 83%; lösl. in 6 Vol. 70%ig. A. Sie nehmen an, daß diese Öle mit westindischem Sandelholzöl oder fraktioniertem Öl, dem die weniger löslichen Anteile entzogen wurden, verfälscht worden sind. Beim Zerlegen der Öle in zehn gleichmäßige Fraktionen zeigte sich deutlich, daß ihnen ein rechtsdrehendes Öl zugesetzt sein mußte, denn das Drehungsvermögen der Fraktionen war weit geringer, als es bei solchen aus normalen Ölen der Fall ist. Bei diesen ist der Unterschied im Drehungsvermögen nur gering, und in keinem Falle sinkt er unter -14° . (The Chemist and Druggist 71. 19—20. 6/7.) HELLE.

Vincenzo Paolini, *Über die Bestimmung von Thiophen*. Im Anschluß an die Unterss. von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 628. 781), DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 758; C. 99. I. 936), LIEBERMANN und PLEUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2467; C. 1904. II. 368), sowie SCHWALBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

38. 2208; C. 1905. II. 335) hat Vf. eine gesättigte, wss. Mercuriacetatlg. auf reines Thiophen einwirken gelassen und eine Verb. $C_4H_4S(HgC_2H_5O_2)_4$ erhalten, deren Menge von der des angewandten Thiophens abhängt. Die in der Kälte in 2—3 Stdn. vollendete Rk. vollzieht sich nach dem Schema:



Experimenteller Teil. Reines *Thiophen*, C_4H_4S — die S-Best. in ihm u. den anderen Verb. geschah teils nach CARIUS, teils nach der elektrolytischen Methode von GASPARINI —, wurde (1 g) mit 15,15 g Mercuriacetat in 60 g W. durchgeschüttelt. Die abgeschiedene Verb., weißes Krystallpulver, bei 270° sich schwärend, unl. in allen neutralen Solvenzien, l. in sd. Essigsäure, zeigte die Eigenschaften des von DIMROTH (l. c.) beschriebenen Körpers, entsprach aber nicht der von diesem angenommenen Formel $C_4H_4S(HgOCOCH_3)HgOH$, sondern der Zus. $C_4H_4S(HgC_2H_5O_2)_4$. Beim 3—4-stdg. Kochen dieser Acetquecksilberverb. (5 g) in 50—60 g W. mit in W. gel. NaCl (1 g) entsteht die entsprechende *Chlorquecksilberverb.*, $C_4H_4S(HgCl)_4$, weißes, mikrokristallinisches Pulver, F. über 270° , am Licht sich langsam unter Gelbfärbung zers., unl. in Solvenzien. Die entsprechende *Bromverb.*, $C_4H_4S(HgBr)_4$, bildet ein ähnliches weißes und die *Jodverb.* ein gelbes Pulver. All die beschriebenen Verb. geben mit Isatin u. H_2SO_4 die Blaufärbung des Indophenins u. bei der Reduktion mit Zn u. NaOH Thiophen. Beim Kochen mit wss. Alkalien liefert die Chlorquecksilberverb. die entsprechende *Hydroxyverb.*, $C_4H_4S(HgOH)_4$, braunes Pulver von basischem Verhalten, das beim Erhitzen explodiert unter B. eines Hg-Spiegels. (Gaz. chim. ital. 37. I. 58—62. 12/2. 1907. [24/10. 1906.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

F. C. Cook und T. C. Trescot, *Eine Modifikation der Tanninsalzmethode zur Trennung von Proteosen und Peptonen*. Bei der von BIGELOW u. COOK (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1485; C. 1906. II. 1875) beschriebenen *Methode zur Trennung von Proteosen und Peptonen* können dadurch, daß beim Digerieren des Filtrates vom Tanninsalzd. mit H_2SO_4 zur N-Best. nach KJELDAHL eine starke Rauchentw. eintritt, Substanzverluste veranlaßt werden. Es wird deshalb die folgende Modifikation empfohlen:

50 ccm des Tanninsalzfiltrates werden im KJELDAHL'schen Kolben mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt, der Kolben wird evakuiert und die Lsg. auf dem Dampfbade zur Trockene verdampft. Für den Digestionsprozeß werden ca. 30 ccm H_2SO_4 , aber kein Kaliumsulfat zugesetzt. Durch das vorhandene Chlornatrium wird genügend Natriumsulfat gebildet, das ähnlich wie Kaliumsulfat wirkt. Die weitere Ausführung der Bestimmung geschieht in der früher beschriebenen Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 605—6. April. Washington, Bureau of Chem.)

ALEXANDER.

F. Utz, *Über die Leysche Reaktion zur Unterscheidung zwischen Naturhonig und Kunsthonig*. Vf. hat die LEYSche Rk. (Pharmaz. Ztg. 48. 603; C. 1903. II. 687) einer Nachprüfung unterzogen, da sie von einer Seite aus als eine ausschlaggebende Rk. für die Beurteilung von Honig hingestellt worden war. Durch Unters. von 61 in- und ausländischen Honigen verschiedenster Art gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die LEYSche Rk. ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Unters. von Honig, da es in den meisten Fällen mit ihr gelingt, Kunsthonige von Naturhonigen zu unterscheiden. Dagegen kann sie nicht ausschlaggebend sein, da sie auch bei

manchen, bestimmt reinen Naturhonigen nicht eintritt. In Gemischen von Naturhonig mit Kunsthonig kann durch die Rk. erst ein Gehalt von 25—30% des Gemisches an letzterem erkannt werden. Durch Erhitzen des Honigs auf offenem Feuer wird die Rk. stark beeinträchtigt, während sie bei einem auf dem Wasserbade erhitzten Honige nicht versagt. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 993—96. 14/6. [27/4.] Würzburg.) RÜHLE.

E. Baier und P. Neumann, *Prüfung und Beurteilung von Himbeermarmeladen*. Die Best. der wasserunlöslichen Substanz von Himbeermarmeladen, die nach KOBER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 12. 393; C. 1906. II. 1781) u. nach LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 5; C. 1907. I. 836) nur mit größter Vorsicht zur Beurteilung solcher herangezogen werden kann, ist aber insofern mit Nutzen zu verwerten, als nach den Unterss. der Vf. die Menge des Wasserunlöslichen in einer Beziehung zu dem wasserlöslichen zuckerfreien Extrakte steht; das Verhältnis schwankt zwischen 1:0,43 bis 1:1,14. Ebenso liegt das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunlöslichen zwischen verhältnismäßig engen Grenzen, nämlich zwischen 1:1,34 bis 1:1,86, und die Summe beider Verhältniszahlen liegt zwischen 2,05—2,61. Apfelmarmeladen, die am häufigsten zum Verfälschen von Himbeermarmeladen Verwendung finden, besitzen, abgesehen von ihrem an sich niedrigen Gehalt an Wasserunl., ein höheres Verhältnis dieses zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakte und es ist auch die Summe beider Verhältniszahlen höher als bei Himbeermarmeladen. Dagegen ist das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunl. durchweg niedriger. Verfälschung von Himbeermarmelade mit Apfelmarmelade wäre demnach als vorliegend anzusehen, wenn bei niedrigem Gehalte an Wasserunl. die Verhältniszahlen von den angeführten Grenzen wesentlich abweichen. Die Prüfung der wasserunl. Bestandteile u. Mk. wird dann meistens den chemischen Befund bestätigen. Diese Prüfung versagt indes in den Fällen, in denen nicht das ganze Fruchtfleisch, sondern nur der Saft von Kernobst, wie Äpfeln u. Birnen, verwendet worden war; dann findet man aber, zumal vielfach unreifes Kernobst wegen seiner höheren Gelatinierfähigkeit benutzt wird, in dem höheren Pektingehalte der Marmelade einen brauchbaren Anhalt für die Beurteilung. Ebenso geben sich auch künstliche Gelatiniermittel, wie Agar-Agar, Gelatine, durch eine Verschiebung der natürlichen Verhältniszahlen zu erkennen.

Eine Verfälschung mit Himbeertrestern scheint sich nach einigen Unterss. der Vf. nicht nur an dem hohen Gehalte an Wasserunl., sondern auch an einem niedrigen Verhältnis dieses zum wasserlöslichen zuckerfreien Extrakte erkennen zu lassen, während sich das Verhältnis der Alkalität zum Wasserunl., sowie die Summe beider Verhältniszahlen sehr hoch stellt.

Bei den übrigen Beerenarten scheinen ähnliche Beziehungen zu bestehen, jedoch scheinen die Verhältniszahlen für Kern- und Steinobst wesentlich andere zu sein. Aufgabe des Fruchtsaftstatistikers ist es jetzt, weitere Unterss. an Früchten, sowie an den entsprechenden Säften und Marmeladen in der angegebenen Richtung hin anzustellen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 675—80. 1/6. Nahrungsm.-Unters.-Amt der Landwirtsch.-Kammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

Iván Rösényi, *Die Bestimmung der Kartoffel im Brot*. Ein Zusatz von Kartoffel zu Brotteig konnte bisher nur schwer nachgewiesen werden, da durch den Backprozeß u. Mk. erkennbare Unterschiede der einzelnen Bestandteile verwischt werden. Vf. hat deshalb nach einem Verf. gesucht, das diese notwendige Feststellung ermöglicht, und hierbei in der Alkalität der Kartoffelasche ein brauchbares Mittel dazu gefunden. Zu seinen Verss. verwendete Vf. ein Kartoffelwalmehl, dessen Aschenalkalität 30,11 cem n. Säure, bezogen auf 100 g Trocken-

substanz, betrug. Da die Weizenmehlasche neutrale Rk. zeigt, so mußte durch Zusatz von Kartoffelmehl zu Brotteig in verschiedenen Verhältnissen Brot erbacken werden, dessen Asche, je nach der Höhe des Zusatzes des ersteren, mehr oder minder starke alkal. Rk. zeigte, u. es mußte sich andererseits die Höhe dieses Zusatzes aus der gefundenen Alkalität der Brotasche und derjenigen des verwendeten Kartoffelmehles berechnen lassen. Da Weizenmehl aber beim Veraschen bei Ggw. von NaCl, das im Brote stets vorhanden ist, eine alkal. reagierende Asche liefert, vermutlich durch die Einw. des Dialkaliphosphats der Weizenmehlasche auf das NaCl unter B. von Trialkaliphosphat und Entw. von HCl, so veraschte Vf. die zu untersuchenden Brotpulver unter Zusatz gewogener Mengen MgO (etwa 1% der zur Veraschung abgewogenen Substanzmenge) oder Mg-Acetat, deren Bedarf an S. beim Titrieren der Asche in Abzug zu bringen ist. Durch diesen Kunstgriff wird die angegebene Einw. des NaCl verhindert, so daß nun eine alkal. Rk. der Asche eines Brotes allein auf einen Zusatz von Kartoffel zum Teig zurückgeführt werden kann. Backpulver, die in der Asche als Carbonate zurückbleiben, können allerdings einen störenden Einfluß ausüben.

Da natürlich nur in den seltensten Fällen die Alkalität des verwendeten Kartoffelmehles, oder im Falle Kartoffelbrei verwandt worden sein sollte, dessen Alkalität bekannt sein wird, so beabsichtigt Vf., sämtliche Kartoffelsorten, die allgemeiner im großen Maßstabe angepflanzt werden, auf die Alkalität ihrer Asche zu untersuchen, um hierfür obere und untere Grenzen und Durchschnittszahlen zu gewinnen. Es wird dann möglich sein, auf den qualitativen Nachweis eines Zusatzes von Kartoffel zu Brot dessen quantitative Best. folgen zu lassen. (Chem.-Ztg. 31. 559—61. 1/6. Budapest. Chem. u. Lebensmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

L. de Koningh, *Bemerkung zu der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter (Reichert-Zahl)*. Vf. empfiehlt, wenn nur wenig Butter vorhanden und eine schnelle Unters. erforderlich ist, 2,5 g Butterfett und 12,5 cem n. alkoh. KOH zu verseifen, zur Seifenlg. 25 cem W. zuzufügen u. in einer Schale bis zur Zühflüssigkeit einzudampfen. Die Seife wird dann in w. W. gel., auf 60 cem aufgefüllt und von der Lsg. aus einem geeigneten Gefäße nach Zusatz von 15 cem n. H₂SO₄ 50 cem abdestilliert; diese werden filtriert u., wie üblich, mit 1/10-n. NaOH titriert. Da das Ergebnis zu hoch ausfällt, wenn während des Eindampfens CO₂ aufgenommen worden sein oder die zum Titrieren benutzte Lsg. solche enthalten sollte, so fügt Vf. zu der titrierten Lsg. 0,5 cem 1/10-n. HCl hinzu, erhitzt schnell zum Kochen und hält während drei Minuten in langsamem Kochen; dann wird schnell abgekühlt und zurücktitriert. Die Summe der insgesamt verbrauchten cem 1/10-n. NaOH ist dann um 0,5 zu vermindern. Durch einen Vers. weist Vf. nach, daß durch das Kochen kein Verlust an Fettsäuren eintritt. (Chem. News 95. 229. 17/5.)

RÜHLE.

F. Utz, *Über das spezifische Gewicht des Leinöls*. Wie schon des öfteren beobachtet wurde, gibt es zweifellos reine unverfälschte Leinöle, die die vom deutschen Arzneibuche IV verlangte niedrigste D. von 0,936 nicht besitzen. Diese Beobachtung konnte auch Vf. bestätigen, der 28 Leinöle verschiedener Herkunft untersuchte und dabei D¹⁵. 0,92235—0,9475 feststellte. Sieht man von den rohen Leinölen ab, so entsprachen nur wenige Sorten in der D. den Forderungen des D. A.-B. IV und von diesen war die höchst beobachtete D¹⁵. 0,937. Diesen Befunden entsprechend wäre auch im BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette u. Wacharten, die Angabe, daß „wenn die D. eines Leinöls bei 15° niedriger als 0,930 ist, Terpentinöl oder Bzn., Mineralöl, Maisöl oder Cottonöl zugesetzt sein kann“, zu berichtigen u. die Vorschriften der Arzneibücher zu erweitern. (Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind. 14. 137—38. Juni. Würzburg. Hygien.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Georg Buchner, *Verhalten des Bienenwachses zu Äther bei gewöhnlicher Temperatur*. Vf. hat beobachtet, daß bei wachshaltigen Bindemitteln, z. B. in Künstlerölfarben, die fast immer Bienenwachs enthalten, die Extraktion mit Ä. bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie z. B. im Soxhletapp. vor sich geht, nicht genügt, um alles Wachs zu lösen. Es empfiehlt sich daher, die Extraktion mit w. Ä. vorzunehmen, wozu sich die Apparate von A. PHILIPS oder A. LANDSIEDL eignen. Behandelt man Bienenwachs mit k. Ä. einige Zeit, so geht nach einem Vers. des Vfs. in den Ä. der größere Teil der Cerotinsäure, die Farbstoffe, KW-stoffe, ein geringer Teil der Wachsester und das Cerolein über, während ungelöst wenig Cerotinsäure und der Hauptteil der Wachsester bleibt. (Chem.-Ztg. 31. 570—71. 5/6. München.) RÜHLE.

F. Härtel, *Untersuchung und Beurteilung von gemahlenem schwarzen Pfeffer*. Vf. zieht zum Nachweise eines Zusatzes von Pfefferschalen zu gemahlenem schwarzen Pfeffer die Best. der Stärke neben den anderen bisher ausgeführten Best. der Rohfaser, des Piperins, der Mineralstoffe, sowie des Sandes etc. mit hinzu. Veranlassung hierfür ist die Tatsache, daß der Gehalt an Stärke, die in größerer Menge im Pfeffer enthalten ist, durch Zusätze stärkefreier oder stärkearmer Substanzen, wie Pfefferschalen und taube Körner, beim Vermahlen ganzen Pfeffers eine mehr oder minder große Herabsetzung je nach der Höhe dieses Zusatzes erleidet. Zur Best. der Stärke verfährt Vf. in Anlehnung an v. RAUMERS Diastaseverfahren (Ztschr. f. angew. Ch. 1893. 453) wie folgt: 5 g Pfefferpulver werden mit 300 g W. 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; nach dem Abkühlen wird 0,1 g Diastase zugefügt und 3 Stunden bei 55—60° verzuckert. Nach dem Erkalten werden unter Umschütteln 5 ccm Bleiessig und darauf 5 ccm gesättigte Na_2SO_4 -Lsg. zugegeben, auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) werden nun mit 15 ccm HCl (D. 1,25) 3 Stunden im kochenden Wasserbade invertiert, mit konz. NaOH neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. In 25 ccm des Filtrats wird nun wie üblich die Glucose bestimmt. Vf. rechnet nun den hierfür gefundenen Wert nicht auf Stärke um, sondern auf den Glucosewert, unter dem er diejenige Menge Glucose versteht, die sich nach den mit Hilfe des eben angegebenen Verf. gewonnenen Werten für 100 g Pfeffer berechnet.

Nach den Unterss. des Vfs., deren Ergebnisse im einzelnen im Original nachzulesen sind, besitzt normaler schwarzer Pfeffer durchschnittlich einen Glucosewert von 36—40%, er sinkt bei den schlechtesten, von den völlig tauben Körnern befreiten Sorten auf 31% und steigt bei den besten bis auf 42%. Abgesiebte Schalen ergeben einen Glucosewert von 2,12%, und der Abfall der Weißpfefferfabrikation einen solchen von 7,95—23,7%, im Mittel 14%.

Bei der Beurteilung von gemahlenem schwarzen Pfeffer erscheint nach dem Vf. ein Glucosewert von 30% als niedrigste Forderung gerechtfertigt; Sorten mit geringeren Werten sind zu beanstanden. Neben der Best. des Glucosewertes empfiehlt Vf. noch die Best. der Rohfaser; die Erhöhung des Grenzwertes hierfür von 15 auf 17% ist begründet. Dagegen ist die Best. der Mineralstoffe und des Sandes für vorliegenden Zweck nicht verwertbar. Zum Schlusse gibt Vf. noch eine Anzahl von Rezepten für gemahlene Gewürze an, die im Laufe der Jahre zu seiner Kenntnis gelangt sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 665—75. 1/6. Leipzig. K. Unters.-Anst. beim Hygien. Inst.) RÜHLE.

Technische Chemie.

F. Beyschlag und R. Michael, *Über die Grundwasserverhältnisse der Stadt Breslau*. Die ohne hinreichendes Studium der geologischen Verhältnisse gebaute Grundwasseranlage für Breslau bewirkte von Anfang an in der Nachbarschaft ein Sinken des Grundwasserspiegels, bis eines Tages Luft in die Heberleitungen trat und nach deren Absaugen das W. sich auffallend mit Sulfaten, Fe und Mn verunreinigt erwies. Vf. weisen auf Grund einer eingehenden geologischen Unters. nach, daß nicht etwa ein Einbruch Mn haltiger WW. von unten erfolgt ist, sondern daß das Grundwasser mit dem Inundationswasser in Verb. steht und aus demselben, bezw. dessen Absätzen das reichliche Fe und Mn bezieht. Eine Besserung wird durch ein Verf. von GANS erhofft, welcher das Fe-Oxydul durch Rieselung oxydieren, alsdann mittels Ca-Carbonat ausfällen, das W. filtrieren und schließlich mit einem Ca- oder Ca-Na-Al-Silicat (künstlicher Zeolith, „Permutit“, Darst. vergl. DRP. 174097; C. 1906. II. 928, sowie Jahrb. d. K. preuß. geol. Landesanstalt u. Bergakademie 1905. 179; 1906. 63; C. 1906. II. 1731; ferner Mitt. a. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitigung zu Berlin 8. 103; Chem.-Ztg. 1907. 355; C. 1907. I. 1644 u. 1645) das Mn entfernen will. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 153—64. 14/5. Berlin.)

ETZOLD.

Georges Claude, *Über die zwei Arten von Entspannung, die bei der Verflüssigung von Luft angewandt werden*. Die Luftverflüssiger werden eingeteilt: 1. in solche, in denen die Entspannung der Luft mittels reversibler äußerer Arbeit geschieht, u. 2. in solche, in denen die Entspannung durch einfaches Ausströmen erfolgt. Zu der zweiten Klasse gehören die LINDESchen Apparate, die mit sehr hohen Anfangsdrücken arbeiten müssen und die Luft vorher mittels einer Hilfskältemaschine vorkühlen müssen. Trotz dieser Maßregeln ergeben die LINDESchen Maschinen nur etwa 0,6 l fl. Luft pro HP. für Maschinen von etwa 200 HP. — Dagegen geben die nach der ersten Methode arbeitenden Luftverflüssiger des Vf. (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1333; C. 1906. II. 295) über 0,9 l fl. Luft pro HP. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1037—39. 13/5*.)

BRILL.

Kurt Vogel von Falckenstein, *Das Gleichgewicht des Deaconprozesses*. Ausführliche Darstellung von Ztschr. f. Elektrochem. 12. 41; C. 1906. II. 1548. Unter Berücksichtigung der gleichzeitig veröffentlichten Verss. von LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 10; C. 1907. I. 73) erhält man die für alle Temperaturen gültige Gleichung:

$$\log \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2] [\text{HCl}]^4} = \frac{5750}{T} - 2,136 \log T - 0,000857 T + 0,683 10^{-7} T^2 + 0,296.$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 59. 313—35. 14/5. Berlin. Phys.-Chem. Institut d. Univ.)

SACKUR.

J. W. Mellor, *Einige chemische und physikalische Veränderungen beim Brennen von Töpferwaren etc.* Vf. hat die verschiedenen Tonsorten auf ihr Verhalten beim Brennen und die dabei eintretenden Veränderungen mikroskopisch untersucht und bespricht das Zustandekommen der durchscheinenden und undurchsichtigen Erzeugnisse, den Einfluß der Flußmittel und das Verhalten der Glasuren, namentlich in bezug auf das Auftreten krystallinischer Abscheidungen. Mitteilungen chemischen Inhalts bringt die Arbeit nicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 375—77. 30/4. [8/2*].)

POSNER.

G. Stolzenwald, *Verfahren zur Zugutemachung von zinkhaltigem Gut mit Zinkhüttenrückständen*. Das Wesen des Verf. beruht darin, daß Zn-haltiges Gut, das sich z. B. wegen seines geringen Zn-Gehaltes nicht mehr zur Verarbeitung auf Zn eignet, zusammen mit Zinkhüttenrückständen aus Muffeln oder Retorten, deren Verarbeitung bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist, ohne Beigabe von Brennstoff etc. in einem Fortschaufelungssofen erhitzt wird. Bei dem Vorücken der M. zur Wärmequelle findet eine Reduktion des ZnO zu Zn statt, das in Dampfform entweicht und sich in den hinteren Ofenteilen wieder zu ZnO oxydiert. Diese Dämpfe können nun entweder als verunreinigtes, hochprozentiges ZnO oder, falls das Gut wertvollere Metalle enthält, zur Gewinnung dieser und handelsfertigen Zinkweißes, in geeigneter Weise niedergeschlagen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 998—99. 14/6. Ploesti.) RÜHLE.

C. L. Parsons, *Fullererde und deren Anwendung zum Bleichen von Ölen*. Fullererde ist eine Art Ton, der ein hohes Absorptionsvermögen für in Ölen oder W. gel. Stoffe und besonders für Farbstoffe besitzt. Chemisch ist sie ein Aluminiumsilicat, das mehr gebundenes W. enthält, als die meisten Tone. Die chem. Zus. variiert innerhalb weiter Grenzen und scheint mit dem Bleichvermögen wenig zu tun zu haben. Früher wurden ausschließlich in England vorkommende Ablagerungen verwendet. Seit ca. 10 Jahren sind aber auch Erden von in Florida vorkommenden Lagerstätten, u. zwar besonders für die Entfärbung von Petroleum, im Gebrauch. Für das Bleichen oxydierbarer Öle und von Speiseölen wird auch jetzt noch fast ausschließlich die englische Erde benutzt. Vf. beschreibt ausführlich das V., die hüttenmännische Gewinnung u. Verarbeitung, sowie die Art der Anwendung der Erde beim Bleichen von Ölen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 598—605. April. Durham. New-Hampshire Coll.) ALEXANDER.

S. W. Parr, *Der nutzbare Wasserstoff der Kohle*. Vf. zeigt, daß die Verhältnisse: $\frac{vc \times 100}{C}$ u. $\frac{H \times 100}{vc}$ (vc = Kohlenstoff der fl. Substanz, C = Gesamtkohlenstoff, H = nutzbarer Wasserstoff) in bestimmten Beziehungen zueinander stehen, und veröffentlicht empirisch ermittelte Kurven, mit deren Hilfe die Werte für: $\frac{H \times 100}{vc}$, aus den Werten für: $\frac{vc \times 100}{C}$ abgeleitet werden können. Die Kurven gelten nur für Kohlen, bei denen der Wert für: $\frac{vc \times 100}{C}$ größer, als 20 ist. Genauere Daten sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 29. 582—89. April. Urbana, Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

H. J. Bailey, *Untersuchung über die Bildung von blauem Salz etc.* LINDNER hat die Ansicht geäußert, daß das blaue Salz auf die Ggw. unl. Ferri- oder Ferrocyanide zurückzuführen ist, die aus Schwefeleisen und neutralem oder alkalischem Ammoniumcyanid (B. von Ammoniumferrocyanid) mit Ferrosulfat durch nachträgliche Oxydation entstehen. Danach könnte die Blaufärbung nicht auftreten, wenn der Saturator genügend sauer gehalten wird. Vf. hat selbst gegenteilige Beobachtungen gemacht. Er ist der Ansicht, daß die Blaufärbung nur dann eintritt, wenn flüchtige Cyanide im Saturator längere Zeit mit dem in der S. vorhandenen Eisen in Berührung bleiben, und dies tritt nicht ein, wenn der Dampf trocken zum Saturator kommt, und die Temperatur des Saturators immer 100° oder etwas höher bleibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 377—80. 30/4. [8/3.*]) POSNER.

R. Threlfall, *Messung und Untersuchung von Generatorgas*. Die umfangreiche

Arbeit bringt zahlreiche Abbildungen von Apparaten zur Messung und Unters. strömender Gase, sowie Tafeln und Kurven und läßt sich daher im Referat nicht wiedergeben. Sie ist wesentlich technischen Inhalts und bespricht verschiedene Gasstrommesser, Calorimeter etc. Von chemischen Methoden wird die Ammoniak- u. Schwefelbestimmung im Mondgeneratorgas besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 355—74. 30/4. [4/3.]*.)

POSNER.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 184145 vom 2/10. 1904. [29/4. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose oder mercerisierter Cellulose*. Das Verf. beruht auf der Einw. von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischer Sulfo Säuren oder Phosphorsäuren auf Cellulose oder mercerisierte Cellulose und ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose oder mercerisierte Cellulose in genäßtem Zustande anwendet. Selbst bei Anwendung einer geringen Menge Schwefelsäure geht unter diesen Umständen die Acetylierung sehr schnell und energisch vor sich, ohne daß gleichzeitig die B. von Zersetzungs-, bezw. Spaltungsprodd. erfolgt. Es findet dabei eine Auflösung der gebildeten *Acetylcellulose* statt, so daß eine homogene M. entsteht, aus welcher das Acetylprod. z. B. durch W. abgeschieden wird. Das Verf. kann bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Arbeitet man in der Kälte, so entstehen Acetylprodd., die in den in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln (Chlf., Eg., Anilin etc.) schwerer l. und zähfl. Lsgg. geben als die in der Wärme dargestellten. Dieser Unterschied wird um so deutlicher, je größer die Differenz in den bei der Rk. angewandten Temperaturen ist.

Kl. 12o. Nr. 184201 vom 2/10. 1904. [6/5. 1907].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Cellulose, mercerisierter Cellulose oder aus Hydrocellulose*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich *Cellulose* in ausgezeichneter Weise vollständig in *Acetylcellulose* überführen läßt, ohne daß die angewandte Cellulose und die entstandene Acetylcellulose in Lsg. geht. Das Verf. besteht darin, daß man die Cellulose mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure behandelt in Ggw. von solchen indifferenten organischen Mitteln, in welchen Acetylcellulose unl. ist. Von diesen Mitteln, von denen *Bzl.*, seine Homologen, sowie *Ä.*, *Monochlorbenzol*, *m-Dichlorbenzol*, *Benzylchlorid*, *Anisol* und *Phenetol*, ferner *Fettsäureester*, z. B. Essigester, genannt werden, ist so viel zuzufügen, daß das Lösungsvermögen des Essigsäureanhydrids, bezw. des Eg. für Acetylcellulose aufgehoben ist. An Stelle von Schwefelsäure kann man auch organische Sulfo Säuren oder Phosphorsäuren zusetzen. Man kann sowohl Cellulose in Form von Baumwolle, Papier, Holzcellulose etc. oder auch mercerisierte Cellulose, sowie die sogenannte *Hydrocellulose* anwenden. Es ist dabei zweckmäßig, diese Materialien vorher mit W. zu durchfeuchten; die Acetylierung geht dann selbst bei Anwendung geringer Mengen Schwefelsäure außerordentlich schnell u. glatt vonstatten. Benutzt man die genannten Materialien in trockener Form, so erfolgt die Einw. träger, und es sind daher schärfere Reaktionsbedingungen, z. B. höhere Temperatur oder ein größerer Zusatz von Schwefelsäure, erforderlich. An Stelle von Essigsäureanhydrid kann auch Acetylchlorid angewandt werden. Bei diesem Verf. erfolgt durch-

greifende Acetylierung eines festen amorphen Körpers, ohne daß Lsg. stattfindet, vielmehr kann man auf diese Weise lose u. sogar *gespinnene Baumwolle* acetylieren, ohne daß eine Änderung der äußeren Form erfolgt. Bei diesem Verf. können das überschüssige Anhydrid, sowie der entstandene Eg. leicht regeneriert werden.

Kl. 12o. Nr. 184202 vom 22/2. 1905. [4/5. 1907].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung von Antimonlactatdoppelsalzen. Es wurde gefunden, daß man unter Anwendung von neutralen Lactaten Antimonlactatdoppelsalze herstellen kann, wenn man *Antimonylsulfat* mit *Alkalilactat* behandelt. Es findet dabei doppelte Umsetzung zu *Antimonlactat* und Alkalisulfat statt. Beim Eindampfen krystallisiert letzteres zuerst aus und kann zum größten Teil abgeschieden werden. Für diese Umsetzung eignen sich außer den Alkalilactaten neutrale wasserl. Lactate derjenigen Metalle, deren Sulfate in W. ll. sind, also z. B. auch Magnesiumlactat und Aluminiumlactat. Die neutralen Lactate der alkalischen Erden dagegen gehen mit Antimonylsulfat selbst beim Erwärmen nur wenig in Rk., wahrscheinlich infolge oberflächlicher B. von unl. Erdalkalisulfat. Sehr leicht aber erfolgt die Umsetzung von Antimonylsulfat auch mit Erdalkalilactat bei Ggw. neutraler Lsgg. der Lactate der Alkalimetalle und anderer Metalle, welche l. Sulfate bilden. Das als Ausgangsmaterial benutzte Antimonylsulfat wird z. B. aus Schwefelantimon durch Behandlung mit Schwefelsäure und Waschen des entstandenen Antimonsulfats mit k. W. gewonnen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Natriumantimonlactat* und von *Antimon-Natrium-Calciumlactat*.

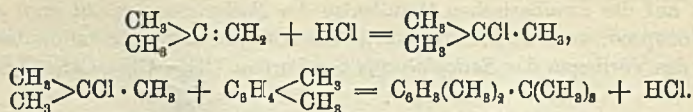
Kl. 12o. Nr. 184229 vom 5/11. 1905. [4/5. 1907].

Conrad Claessen, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan. Das Verfahren gründet sich auf die Erkenntnis, daß die beim Erhitzen von *aromatischen KW-stoffen* oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- u. dampfförmigen Prodd. reich an *Tetranitromethan*, sind, so daß letzteres auf diesem Wege mit Vorteil gewonnen werden kann. Die Ausbeute an Tetranitromethan konnte bis zu 50% vom Gewichte des Ausgangsmaterials erreichen. Die Patentschrift enthält folgendes Beispiel: 1000 g Salpeterschwefelsäure (40% H_2SO_4 ; 60% HNO_3) werden mit 1100 g Oleum (50% SO_3) gemischt. Diese Mischung wird in eine 1½—2 l fassende Retorte eingefüllt und 70 g Nitrobenzol hinzugefügt. Man erwärmt zunächst nur auf etwa 80°, um das *Nitrobenzol* in Lsg. zu bringen. Alsdann werden Kühler und Vorlage angelegt und die Temperatur sehr langsam auf etwa 100° gesteigert. Man beläßt auf dieser Temperatur, wobei dauernd *Tetranitromethan* und Salpetersäure abdestillieren. Gleichzeitig entwickelt sich eine große Menge nitroser Gase, die den Retorteninhalt in eine perlende, zum Überschäumen neigende Fl. verwandeln. Nach Ablauf von mehreren (4—6) Stunden erhöht man die Temperatur auf 120° und beläßt bei dieser Temperatur so lange, als noch Blasen in der Retorte aufsteigen (4—6 Stunden). Aus dem Inhalt der Vorlage wird das Tetranitromethan entweder durch Abkühlung gewonnen oder in der Weise, daß man das Destillat in ½ l W. gießt, im Scheidetrichter durchschüttelt und stehen läßt, wobei sich das Tetranitromethan als gelbes Öl absetzt. Es läßt sich durch weiteres Schütteln mit verdünnter Sodalsg. als neutrales, fast farbloses Öl erhalten.

Kl. 12o. Nr. 184230 vom 2/2. 1906. [7/5. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylol und von Tertiärbutyltoluol. Es wurde gefunden, daß *Tertiärbutylxylol* in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, wenn *Isobutylengas* durch

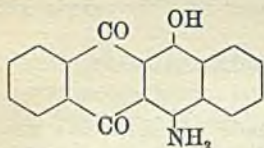
Xylol und wenig Aluminiumchlorid durchgeleitet wird. Zum Einleiten der Rk. wird nur kurze Zeit ein Salzsäurestrom durchgeleitet oder ein kleines Quantum von Isobutylchlorid oder Tertiärbutylchlorid zugegeben. Die Rk. verläuft im folgenden Sinne:



Bei sehr geringem Verbrauch an Aluminiumchlorid erhält man in fast theoretischer Ausbeute ein Prod., das nahezu frei von hochsiedenden Nebenprodd. ist, während bei Anwendung von Tertiärbutylchlorid an Stelle des Isobutylens nur eine ganz unzureichende Ausbeute erhalten wird.

Kl. 12q. Nr. 183629 vom 22/9. 1905. [11/4. 1907].

The Clayton Aniline Co. limited, Clayton-Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon*. Es wurde gefunden, daß die *Aminooxynaphthoylbenzoesäure*, die durch Kupplung von *Oxynaphthoylbenzoesäure* mit einer Diazoverb. und nachfolgende Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes dargestellt werden kann, bereits unter Bedingungen in ein Naphthacenchinonderivat übergeht, welche von den bei der Umwandlung der Oxynaphthoylbenzoesäure gebräuchlichen verschieden sind. Erhitzt man nämlich die genannte Verb. für sich oder in Nitrobenzol- oder Pyridinlg., so spaltet sie W. ab u. bildet einen Körper, dessen Zus. einem Aminooxynaphthacenchinon entspricht. Da dieses Aminooxynaphthacenchinon in seinen Eigenschaften mit dem Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2328 (C. 1903. II. 442) beschriebenen Körper übereinstimmt, so kommt ihm die nebenstehende Konstitution zu. Es soll als Ausgangsmaterial zur Darst. von Farbstoffen und in sulfonierter Form als Farbstoff dienen.



Die *Aminooxynaphthoylbenzoesäure* bildet ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, in Natriumcarbonat braungelb l.; in Bzl. und Toluol swl., leichter l. in Eg. oder A. Geht beim Erhitzen, ohne zu schm., in *Aminooxynaphthacenchinon* über. Auch beim Kochen mit Eg. erhält man zum Teil das Chinon. — Das *Aminooxynaphthacenchinon* ist in Nitrobenzol, Anilin, Eg. und konz. Schwefelsäure mit blauerer Farbe löslich, und zwar in den beiden letzteren Lösungsmitteln mit gelber Fluorescenz. Es ist zwl. in Bzl., Toluol, A. und Chlf., swl. in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls unter Fluorescenz, unl. in Salzsäure und Natronlauge, und ist bei 240° noch nicht geschmolzen.

Kl. 12q. Nr. 184269 vom 1/11. 1903. [23/4. 1907].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsprodukts aus Formaldehyd und Holzteer*. Läßt man gewöhnlichen oder polymeren *Formaldehyd* auf beliebige Arten *Holzteer* in der Wärme einwirken, wobei die Anwendung von Kondensationsmitteln nicht erforderlich ist, so erhält man ein festes Kondensationsprod., indem nicht nur die phenolartigen, sondern auch die übrigen Bestandteile des Holzteers kondensiert werden. Das Prod. bildet ein feines, graubraunes Pulver von schwachem Geruch; in W. unl., l. in Aceton, Chlf. u. kaustischen Alkalien. Die Verb. soll für dermatologische Zwecke therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 184382 vom 7/3. 1906. [1/5. 1907].

Martin Lange und Carl Sorger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen, bezw. Epichlorhydrin*. Durch Einw. von α - oder β -Glycerindichlorhydrin, bezw. von Epichlorhydrin auf die zweibasischen Metallsalze der Salicylsäure erhält man ein neues Kondensationsprod. vom F. 167° (unkorr.) Die Analyse u. das Verhalten des Körpers deutet auf das Vorliegen des *Salicylglycids* der Formel $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$

oder des *Disalicylsäureglycerinäthers* der Formel $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ hin. Zur Darst. der neuen Verb. kann man in der Weise verfahren, daß man die Glycerindichlorhydrine, bezw. Epichlorhydrin auf die trockenen, zwei-basischen Salze der Salicylsäure einwirken läßt oder aber die wss., konz. Lagg. der Salze mit diesen Körpern in Rk. bringt. Es ist vorteilhaft, zur Erzielung einer guten Ausbeute einen Überschuß an Alkali oder salicylsaurem Natrium anzuwenden. Die Rk. vollzieht sich in der Kälte bei längerem Stehen. Die Verb. krystallisiert aus wss. A. in zu Warzen gruppierten weißen Nadeln; in sd. W. im Verhältnis 1:130 l, in k. W. swl., ebenso in Ä. Das Natriumsalz in W. ll., in A. swl., wird durch Natronlauge oder A. aus der konz. wss. Lag. gefällt. Die Verb. wird durch wss. Alkalien u. verd. Mineralsäuren in der Siedehitze nicht gespalten. Das Prod. und seine Alkalisalze sind fast geschmacklos und sollen in der Pharmazie Verwendung finden.

Bibliographie.

- Arrhenius, S.**, Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Lehre von den physiologischen Antikörpern. Aus dem Englischen übersetzt von A. Finkels-stein. Leipzig 1907. gr. 8. VII und 204 SS. Mark 7.
- Biscan, W.**, Die Starkstromtechnik. Band II: Verbrauch, Verteilung u. Messung der elektrischen Energie. Leipzig 1907. Lex. 8. mit 608 Figuren. Mark 15.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1907. mit 1060 Fig. Mark 30.
- Eder, J. M.**, Ausführliches Handbuch der Photographie. 3., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. (4 Bände.) Halle 1907. gr. 8. mit Tafeln und Figuren. — Lieferung 12—15: SS. XVI und 433—484 (v. Band I. Teil 1) mit 4 Tafeln (1 koloriert). Jede Liefg. Mark 1.
Band I. Teil 1 (Geschichte der Photographie) jetzt vollständig, 500 SS. mit 12 Tafeln (1 kolor.) und 148 Fig. Mark 15.
- Fichter, J.**, Moderne Alchemisten. Basel 1907. gr. 8. 36 SS. Mark 1.
- Greinacher, H.**, Radium. (Radioaktivität; Ionen; Elektronen.) Gemeinverständliche Darstellung. Leipzig 1907. 8. 60 SS. Mark 1.
- Henniger, K. A.**, Chemisch-analytisches Praktikum als Leitfaden für die Arbeiten im chemischen Schullaboratorium. 2. Auflage. Braunschweig 1907. gr. 8. mit Figuren. Mark 1,50.
- Hoppe, O.**, Praktischer Leitfaden der Elektrotechnik zum Selbststudium u. Unterricht. Anhang 1 und 2: Borchers, Elektrische Gewinnung von Metallen und Metallverbindungen. — Danneel, Elektrochemie u. ihre physikalischen Grundgesetze. 2., sehr vermehrte Auflage. Essen 1907. Lex. 8. XIII u. 446 SS. mit 140 Figuren. Leinenband. Mark 7.