

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 18.

30. Oktober.

Apparate.

J. M. Camp, *Ein neuer Schüttelapparat für chemische Zwecke.* Der in Fig. 44 abgebildete App. soll zum Schütteln von Fl. dienen, in denen Ndd. gelöst oder hervorgerufen werden soll. Die Konstruktion ist aus der Abbildung ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1210—11. Aug. Duquesne, Pa.)
ALEXANDER.

Heinrich Göckel, *Gummistopfen mit Asbestfüllung.* In den meisten Fällen, in denen bisher Vollgummistopfen zur Verwendung kamen, können auch mit elastischem Material gefüllte Gummistopfen benutzt werden. Nach dem DRP. 178740 können Gummireste, Faserstoffe, Korkmehl, Papiermasse etc. als Füllmaterial in Verwendung kommen, für die technische Herst. hat sich als geeignetste Füllmasse *Asbest* erwiesen. Die Ersparnis — sie sind 20—30% billiger als Vollgummistopfen — ist besonders bei Stopfen größeren Kalibers nicht unerheblich. — Zu beziehen von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin NW 6. (Chem.-Ztg. 31. 960. Luisenstr. 25/9.)

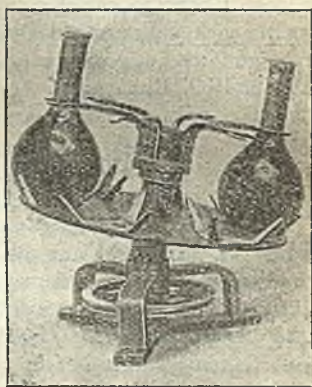


Fig. 44.

BLOCH.

Franz Toula, *Hydrostatische Schnellwage.* Nach einer Übersicht über ältere Methoden zur Best. der D. von Mineralproben beschreibt Vf. eine Wage, zu der die Form der alten römischen Wage entnommen ist. Der ca. 340 mm lange Hebelarm bewegt sich mittels einer Stahlschneide auf einem Stahlager. An dem kurzen Arm hängen zwei Schalen nach Art jener bei der JOLLYschen, deren untere in W. eintaucht. Das absolute Gewicht des Probestücks wird mit dem Reiter in empirischen Graden x ermittelt, indem man es auf die obere Schale legt; dann bestimmt man das Gewicht in W. x^1 auf der unteren Schale. D. ist dann $\frac{x}{x-x^1}$. — Die hydrostatische Schnellwage läßt sich zur Best. der D. von Fl. benutzen, indem man an Stelle der Schalen einen Senker nach Art der WESTPHALSchen Wage an den Haken hängt und die Stellung des Reiters, während der Senker in der Luft hängt (L), und während er in in dest. W. (W) hängt, ermittelt; es muß auf die Erhaltung des Wasserniveaus gesehen werden. Erfolgt beim Tauchen des Senkers in die zu untersuchende Fl. das Gleichgewicht bei F , bezeichnet man ferner $L-W$ als Konstante mit w , $L-F$ mit f , so ist w/f die D. der Fl. — Die Wage ist angefertigt von JOSEF NEMETZ, Wien. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 233 bis 237. 23/8.)
BUSCH.

A. W. Browne und M. J. Brown, *Apparat zur Entwicklung von Gas unter gleichbleibendem, innerhalb weiter Grenzen beliebig veränderlichem Druck.* (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 509—10. 1/10. — C. 1907. II. 874.) BLOCH.

Constantin Kollo, *Ein einfacher und leicht selbst herstellbarer Apparat für kryoskopische Untersuchungen.* Der Vf. fordert dazu auf, kryoskopische Unterss. auf pharmazeutischem Gebiet mehr vorzunehmen. *Aromatische Wässer, wss. Salzlsgg., Harn* liefern hierzu passendes Untersuchungsmaterial. Das nachstehend beschriebene einfache *Kryoskop* beruht darauf, daß die durch Verflüchtigung von Ä. entstandene Kälte hinreichend ist, derartige Prodd. zum Gefrieren zu bringen. Der App. zeigt die Form eines einfachen gewöhnlichen Kryoskops, nur ist das äußere Probierrohr mit einem aus Baumwolle gestrickten oder daraus genähten doppelten oder dreifachen Überzug überzogen. Das Thermometer ist, wenn kein BECKMANN'sches zur Verfügung steht, ein in $\frac{1}{30}$ -Grade geteiltes. — Zur Kühlung gießt man 10—15 ccm Ä. in ein enges Glas, hebt dieses so hoch, daß der untere Teil des mit dem baumwollenen Überzuge versehenen äußeren Probierrohres in den Ä. eintaucht, und der Überzug sich vollsaugt. Dann läßt man den Ä. sich verflüchtigen, wodurch die für obige Zwecke genügende Abkühlung erreicht wird. (Pharm. Zentralhalle 48. 781—82. 19/9. Bukarest.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Wald, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* II. Der Vf. will nicht nur die Atomhypothese bekämpfen, sondern die chemischen Grundbegriffe klären u. Tatsachen der Phasenlehre zur Geltung bringen, die noch nicht recht untergebracht werden können. — Dann polemisiert der Vf. weiter gegen KUHN (S. 437 u. 1202). Der Vf. hat sich in dem Abschnitt über die multiplen Proportionen zu kurz gefaßt und rekapituliert einen kleinen Abschnitt aus Ztschr. f. physik. Ch. 22. 257; C. 97. I. 739. An einer chemischen Reaktion werden die Formeln des Vfs. praktisch verwendet. (Chem.-Ztg. 31. 769—70. 3/8. Kladno in Böhmen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Theodor William Richards, W. N. Stull, F. N. Brink und F. Bonnet jr., *Die Kompressibilitäten der Elemente und ihre periodischen Beziehungen.* Die vorliegende Abhandlung bringt die ausführliche Beschreibung der bereits früher (S. 1142) referierten Verss. (Published by the CARNEGIE Institution of Washington 1—67. 1907. Sep. v. Vf.) SACKUR.

A. Rosenstiehl, *Über die Hydrolyse der Salze.* Vf. erweitert seine früheren Ausführungen (S. 569) wie folgt. Wenn ein Körper in Lsg. geht, so verhalten sich seine Moleküle in der Fl. genau so, wie die Gase und Dämpfe im Vakuum; sie unterliegen in diesem Milieu den gleichen Gesetzen. Ebenso wie es Moleküle gibt, welche sich in der Hitze bei der Temperatur, bei welcher man ihre DD. bestimmt, spalten, gibt es auch Körper, welche bei der Auflösung einer Spaltung unterliegen. Die dieser Rk. unterworfenen Körper sind solche, welche aus der Einw. einer S. auf einen Alkohol oder eine Base unter Austritt eines Mol. W. hervorgehen. Durch ihre Auflösung in W. entfernen sich nicht nur ihre Moleküle voneinander und verteilen sich in dem Gesamtvolumen des Lösungsmittels, sondern sie erleiden außerdem unter der chemischen Einw. eines Moleküls W. die umgekehrte Rk. und verwandeln sich in S. u. Alkohol oder Base. Aus einem Mol. Ester oder Salz bilden sich 2 oder 3 Moleküle, je nachdem ob das eine der Radikale ein- oder zweiwertig

ist. Diese umgekehrte Rk. geht nicht bei allen Körpern mit der gleichen Schnelligkeit vor sich; es gibt solche, welche sich nur langsam spalten, sogen. „Bradolyte“, und solche, welche augenblicklich zerfallen, sogen. „Stenolyte“. Die Erscheinungen vollziehen sich so, als ob die gut charakterisierten Salze, welche augenblicklich nach den BERTHOLLETSchen Gesetzen reagieren, sich in wss. Lsg. in hydrolysiertem Zustande befänden, in dem Endzustand aller Ester und Salze in wss. Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 879—89. 20/8.—5/9.; Chem.-Ztg. 31. 983—85. 2/10. Paris.)
DÜSTERBEHN.

J. Livingston B. Morgan und H. K. Benson, *Geschmolzene wasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktmethode*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1168—75. Aug. [Juni]; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 261—70. 11/9. Lab. of Phys. Chem. Columbia-Univ. — C. 1907. II. 1383.)
SACKUR.

J. Livingston B. Morgan und H. K. Benson, *Bestimmung des Molekulargewichts durch Verteilungsversuche*. Nach dem Verteilungssatz ist das Konzentrationsverhältnis eines in 2 nicht mischbaren Fl. löslichen Stoffes konstant, wenn der gel. Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Mol.-Gew. besitzt. Zur Best. des Mol.-Gew. von *Alkohol* und *Essigsäure* wurden diese Stoffe daher mit Ä. u. Bzl. einerseits, mit W., geschmolzenem Calciumchloridhexahydrat und Lithiumnitrattrihydrat andererseits bei 25° ins Verteilungsgleichgewicht gebracht. Die Best. der Essigsäure erfolgte durch Titration, die des A. nach der Methode von THORPE und HOLMES (Journ. Chem. Soc. London 83. 314; C. 1903. I. 608). Es ergab sich, daß Essigsäure in allen diesen Lösungsmitteln, A. dagegen mit Ausnahme von Bzl., das gleiche Mol.-Gew. wie in W. haben. Das Mol.-Gew. von A. in Bzl., das aus den Verteilungskoeffizienten berechnet wird, variiert nicht so stark, wie man nach den Gefrierpunktmessungen von BECKMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 728; C. 88. 1499) annehmen müßte. Auffällig ist, daß die Gefrierpunktmessungen von Lsgg. von A. u. Essigsäure in den benutzten geschmolzenen Salzen (vergl. S. 1383) im Gegensatz zu den Verteilungsvers. zu absurden Resultaten führen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1176—79. Aug. [Juni]; Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 356—60. 12/10. Phys.-Chem. Lab. Columbia-Univ.)
SACKUR.

H. E. Armstrong, *Untersuchungen über Vorgänge in Lösungen*. Teil II—V.

II. H. E. Armstrong, J. V. Eyre, A. V. Hussey und W. P. Paddison, *Die Ausfällung von Chloriden aus Lösungen durch Alkohol und Chlorwasserstoff*. ENGEL hat zuerst die Löslichkeitsbeeinflussung von Chloriden durch HCl systematisch untersucht (Ann. Chim. et Phys. [6] 18. 370), und NERNST hat die Erklärung dieser Erscheinung auf Grund der Ionentheorie gegeben (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 372; C. 89. II. 677). Er hat jedoch übersehen, daß nicht nur gleichionige Elektrolyte, sondern auch Nichtelektrolyte, wie A., ausfällend wirken. Zum Beweise, daß die Ionentheorie die fraglichen Erscheinungen nicht erklären kann, wurde die Löslichkeit von *Natriumchlorid*, *Kaliumchlorid*, *Ammoniumchlorid*, *Kaliumjodid*, *Kaliumbromid* in Mischungen von W. und A. und von W. und HCl bei 25° genau bestimmt. Stets ergibt sich, daß kleine Mengen des Fällungsmittels einen relativ größeren Einfluß haben, als größere Mengen, weil offenbar ihre eigene Hydratation in verd. Lsgg. am größten ist. Die NERNSTSche Theorie würde durch konz. HCl eine viel größere Löslichkeitsverminderung erwarten lassen, als tatsächlich beobachtet wird.

III. R. Whymper, *Die sukroklastische Wirkung von Salpetersäure in Gegenwart von Nitraten*. CALDWELL hat gezeigt (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 272; C. 1907. I. 5), daß die Inversionsgeschwindigkeit von *Rohrzucker* durch Salzsäure

durch den Zusatz von Chloriden beeinflusst wird. Der Vf. untersucht die analoge Erscheinung an *Salpetersäure*, nach der gleichen Methode bei 25°. Die Konzentrationsverhältnisse waren $\frac{1}{2}$ Mol. Rohrzucker, 1 Mol. HNO_3 u. 1 Mol. des Nitrats in variierenden Wassermengen, die stets größer als 1000 g waren. Es wurde die Wassermenge bestimmt, die im Überschuß hinzugesetzt werden mußte, damit die Lsg. dieselbe Inversionskonstante ergab wie eine Lsg. von $\frac{1}{2}$ Mol. Rohrzucker u. 1 Mol. HNO_3 in 1000 g H_2O . Es ergaben sich rationale Zahlen, und zwar für AgNO_3 : $5\text{H}_2\text{O}$, für NH_4NO_3 : $7\text{H}_2\text{O}$, für KNO_3 : $8\text{H}_2\text{O}$, für NaNO_3 : $11\text{H}_2\text{O}$, für LiNO_3 : $13\text{H}_2\text{O}$ u. für $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: $18\text{H}_2\text{O}$. Alle diese Nitrate sind also hydratisiert.

IV. H. E. Armstrong und J. A. Watson, *Die Hydrolyse von Methylacetat in Gegenwart von Salzen*. Wiederum wurde der konzentrierende Einfluß des Salzzusatzes auf die Wrkg. der hydrolysierenden S. studiert. Zu den Verss. dienten Salzsäure und die Chloride der Alkalien und Erdalkalien, ferner Salpetersäure und die entsprechenden Nitrate. Berechnet man aus den Ergebnissen den Hydratationsgrad der Salze, so findet man ihn aus der Acetatverseifung kleiner als aus der Zuckerinversion. Es scheint also, als ob die Salze einen spezifisch verzögernden Einfluß auf die Verseifung ausüben, und dasselbe ist auch von ARRHENIUS und SPOHR bei der Esterverseifung durch Alkalien gefunden worden; möglicherweise tritt eine intermediäre Assoziation zwischen Ester und Neutralsalz ein.

V. H. E. Armstrong und R. J. Caldwell, *Die Bestimmung von Hydraten in Lösungen*. Die hydrolytische Wirksamkeit der SS. auf die Inversion des Rohrzuckers und die Verseifung von Estern kann nicht durch ihren Gehalt an H^+ -Ionen erklärt werden; denn die Enzyme besitzen einen stärkeren katalytischen Einfluß, obwohl sie nicht in Ionen gespalten werden. Ebenso steht der Einfluß von gleich-ionigen Neutralsalzen in Widerspruch mit der Ionentheorie, ferner die Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte. Alle diese Erscheinungen lassen sich dagegen durch die Annahme von Hydraten in Lsgg. erklären. Berechnet man nach den in den vorstehenden Arbeiten angewendeten Methoden unter Benutzung der Löslichkeitsbeeinflussungen von Gasen und Nichtelektrolyten durch Salze den Hydratationsgrad der Alkali- und Erdalkalichloride und -nitrate, so erhält man im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung, wenigstens der Größenordnung des gebundenen W. nach. Der Hydratationsgrad jedes einzelnen Salzes nimmt mit steigender Verdünnung zu. Der Einfluß eines gel. Stoffes auf das Lösungsmittel W. ist ein doppelter: erstens hydratisiert er sich und vermindert dadurch die Menge des freien W., und zweitens verschiebt er das Gleichgewicht: $(\text{H}_2\text{O})_n \rightleftharpoons n\text{H}_2\text{O}$. Von den Verhältnissen, die bei der Elektrolyse auftreten, kann man sich durch eine wenig veränderte GROTTUSSCHE Auffassung Rechenschaft ablegen. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 564—97. 27/9. [20/6.*]) SACKUR.

J. C. Graham, *Diffusion von Salzen in Lösung. II*. Nach der früher (Proc. Royal Soc. London 72. 212; C. 1903. II. 782 und Ztschr. f. physik. Ch. 50. 257; C. 1905. I. 320) beschriebenen Methode werden folgende weitere *Diffusionsgeschwindigkeiten K* bestimmt. Die 3—5%ige Lsg. wird mit reinem W. überschichtet, u. *K* ist proportional dem Quadrat des Gewichtes des pro Tag fortendiffundierenden Salzes. Die Temperatur der Lsgg. wird nicht gemessen. Die Werte sollen bis auf 5% genau sein. HCl 2,08, HNO_3 2,06, H_2SO_4 1,09, KOH 1,48, KCl 1,14, KJ 1,075, KNO_3 1,138, K_2SO_4 0,637, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,824, KHSO_4 0,893, K_2SO_4 0,653, K_2CO_3 0,722, NH_4Cl 1,122, NH_4NO_3 1,098, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,635, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,915, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,012, NaOH 1,06, NaCl 0,868, NaJ 0,821, NaNO_3 0,901, Na_2SO_4 0,503, NaHSO_4 0,715, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,514, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,675, Na_2CO_3 0,549, LiOH 0,674, LiCl 0,818, LiNO_3 0,835, Li_2SO_4 0,462, ZnCl_2 0,628, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,640, ZnSO_4 0,327, MnCl_2 0,625, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,632,

MgCl₂ 0,593, MgSO₄ 0,345, FeCl₂ 0,583, FeSO₄ 0,338. — Setzt man den *K*-Wert für das Chlorid eines Elementes gleich 1, so wird, unabhängig davon, um welches Kation es sich handelt, *K* für das Sulfat desselben Elementes 0,565, für das Nitrat 1,018, das Carbonat 0,633, das Acetat 0,772. Wird andererseits die Geschwindigkeit eines *K*-Salzes gleich 1 gesetzt, so ist die des entsprechenden NH₄-Salzes 1,02, des Na-Salzes 0,775, für Li 0,726, für Zn 0,542, für Mn 0,552, für Mg 0,531. Vf. schließt daraus, daß „die Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist dem Produkt aus den Geschwindigkeiten des Anions und des Kations“. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 691—96. 16/7. [April]) BRILL.

H. Borns, *Elektrochemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1906. (Chem. Ind. 30. 382—90. August. 422—41. September. 506—24. 1/10. London.) BLOCH.

Fritz Kaufler, *Zur Erklärung der Überspannungswirkung*. Die Energiedifferenz einer mit *Überspannung arbeitenden Kathode* gegen eine reversible muß als Wärmeentwicklung auftreten. Dies wird durch folgende Anordnung experimentell bewiesen. 2 Tröge mit gleicher Anode (Pt), gleichen Elektrolyten (H₂SO₄) und verschiedenen Kathoden (platinisiertes Pt und Pb) wurden in denselben Stromkreis hintereinandergeschaltet und in beiden die entwickelte Wärme calorimetrisch gemessen. Gleichzeitig wurden während des Stromdurchganges die Kathodenpotentiale durch Kompensation gegen eine Hilfelektrode verglichen. Es ergab sich Gleichheit zwischen elektrischer und Wärmeenergie. Eine Kathode mit *Überspannung* stellt also eine lokal erhitze Kathode dar, und es war zu vermuten, daß die guten Reduktionswirkungen, die an Kathoden mit *Überspannung* bekanntlich erzielt werden, auch durch erhitze reversible Elektroden erreicht werden könnten. Auch diese Vermutung bestätigte sich durch Reduktion von *Benzophenon*, *Acetophenon* und Oxydation von *p-Nitrotoluol*. Zur Erhitzung der Platinelektrode diente ein Strom, der diese durchfloß, u. von dem der zur Elektrolyse benutzte Strom abzweigt wurde. Die Temperatur der Elektrode konnte durch eine einfache Widerstandsmessung gefunden werden. Bei den vorliegenden Verss. ergab sie sich zu etwa 120°. Der Wärmeausgleich mit der Lsg. wird durch die die Elektrode umgebende Gashaut verlangsamt. Die *Überspannung* selbst wird, entsprechend dem Gesetz des kleinsten Zwanges, durch Erhitzung der Elektrode vermindert. Die Wirkung der *Überspannung auf den Elektrodenvorgang* besteht also in einer Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung, u. es ist nicht notwendig, Wasserstoff-, bzw. Sauerstoffdrucke von mehreren Tausend Atmosphären anzunehmen. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 633—37. 20/9. [29/8.] Elektrochem. und Physik. Chem. Lab. des eidgen. Polytechnikums. Zürich.) SACKUR.

J. E. Trevor, *Die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten*. Vf. integriert die HELMHOLTZsche Grundgleichung für Konzentrationsketten, indem er für die Beziehung zwischen Dampfdruck und Konzentration die durch die Theorie der verd. Lsgg. gegebene Gleichung und einerseits das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz, andererseits das RUDOLPHI-VAN'T HOFFsche einsetzt. Im ersten Fall erhält er unter gewissen Annahmen als Endgleichung:

$$A_1 - A_2 = 2 \frac{q}{m_1} \cdot R T \cdot \log \frac{\alpha_1(1 - \alpha_2)}{\alpha_2(1 - \alpha_1)};$$

$$\text{im zweiten Fall: } A_1 - A_2 = \frac{q}{m_1} R T \cdot \log \frac{\alpha_1^3(1 - \alpha_2)^4}{\alpha_2^3(1 - \alpha_1)^4}.$$

(Darin ist *q* die Menge Salz, die beim Durchgang von 1 Coulomb gelöst wurde, *m*₁ das Mol.-Gew., α_1 und α_2 die Dissoziationsgrade der gelösten Substanz.) Die rein

mathematischen Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Journ. of Physical Chem. 11. 283—91. April. [Januar.] CORNELL-Univ.) BRILL.

Harold C. Barker, *Die thermoelektrischen Kräfte von Kalium und Natrium mit Platin und Quecksilber*. Es werden die thermoelektrischen Kräfte von Kalium-Platin und von Natrium-Platin und zum Vergleich (da das thermoelektrische Verhalten von Pt sich leicht ändert) auch von Quecksilber-Platin-Paaren bestimmt. Die Alkalimetalle werden unter Paraffin geschmolzen und in die vorher mit Paraffin gereinigten und erhitzten Meßröhren gegossen. Die eine Verbindungsstelle wird auf 0° erhalten, die andere auf eine bestimmte Temperatur zwischen 0 und 90° erwärmt. Einige von den gemessenen EMKK. E in Mikrovolt sind: Für K-Pt: Temperaturdifferenz t 89,6°, E 840; t 63,32°, E 600; t 47,32°, E 450; t 10,18°, E 100. — Für Na-Pt: t 84,24°, E 170; t 47,58°, E 100. Die Messungen der EMKK. geschahen nach der Potentiometermethode u. sind auf 0,1 Mikrovolt genau. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 159—66. Aug. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.) BRILL.

E. Abel, *Zur Frage nach dem Verhältnis der elektrolytischen Lösungstensionen in verschiedenen Lösungsmitteln*. Vf. wendet sich gegen die Allgemeingültigkeit der von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 683; C. 1906. II. 483) bei Tetraäthylammoniumjodid gefundenen Beziehungen, wonach 1. gesättigte Lsgg. in verschiedenen Lösungsmitteln gleichen Dissoziationsgrad besitzen, 2. in Lsgg. gleichen Dissoziationsgrades sich die Kubikwurzeln aus den Verdünnungen umgekehrt verhalten wie die bezüglichen DEE. Danach würde der Ausdruck $K_2 k / K_1$ (K die KK . des Elektrolyten) unabhängig sein von der Natur des Elektrolyten, und es müßten die vom Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 612; C. 1906. II. 1469) bezüglich der Existenz von spezifischen Teilungskoeffizienten für Ionen gezogenen Schlüsse entfallen. Doch ist dem nicht so, da nicht nur die Beziehung 2 selbst bei dem einen „Normalelektrolyten“ nach WALDENs Tabellen nur eine ungefähre ist, sondern auch die allgemeine Gültigkeit von 2. ausgeschlossen ist. Denn VAN LAAR hat gezeigt (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 567; C. 1907. I. 1523), daß die Beziehung 1. ziemlich allgemein gilt; 1. und 2. sind aber unvereinbar. Das ist ein neues Argument für die Annahme spezifischer Teilungskoeffizienten, deren Vorhandensein experimentell durch den Nachweis der Unabhängigkeit der Lösungstensionen (aber Abhängigkeit der tatsächlichen Ionenverteilung) vom Anion bewiesen werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 305—7. 7/6. Wien.) BRILL.

H. v. Jüptner, *Zur Kenntnis der Dampftension. II.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 55. 738; C. 1906. II. 291.) Vf. hat früher gezeigt, daß der Faktor f in der VAN DER WAALSschen Dampfdruckgleichung: $\log p_k/p = f(T_k/T - 1)$ nicht konstant ist, sondern mit wachsendem T ein Minimum erreicht und dann wieder steigt. Statt der früher angegebenen Formeln empfiehlt Vf. nunmehr die folgende für den Verlauf von f : $f = f_0 - a \frac{T}{T_k} + \frac{b}{1 - T/T_k}$. Diese Formel gibt in der Tat im weiteren Bereich die aus den Dampfdruckkurven von Hg, CO₂, H₂O, H₂, O₂, N₂ und NH₃ berechneten Werte von f mit großer Genauigkeit wieder. Natürlich müssen für jede Substanz andere Werte der Konstanten f_0' , a u. b eingesetzt werden. Für tiefe Temperaturen (bis zum Minimum) läßt sich f als eine gerade Linie von der Form: $f = f_0 + aT/T_k$ darstellen. Setzt man diesen Wert in die VAN DER WAALSsche Gleichung ein und kombiniert dieselbe mit der CLAUDEUS-CLAPEYRONschen Gleichung, so erhält man unter der Voraussetzung, daß $v_k = 0$ ist, und daß die Dämpfe den Gasgesetzen folgen, die latente Verdampfungswärme:

$\lambda = 4,571 [f_0 T_k - a T^2/T_k]$. Das ist ein ähnlicher Ausdruck, wie der kürzlich von NERNST abgeleitete (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397), und die Überprüfung an den obigen Beispielen zeigt genügende Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Vf. zeigt, daß sich unter denselben Voraussetzungen die CLAUDIUS-CLAPEYRONsche Gleichung in der Form schreiben läßt: $d \ln p/d \ln T = Q/A$, d. h. das Verhältnis zwischen der latenten Wärme eines Vorganges zur Änderung der freien Energie ist gleich dem Differentialquotienten: $d \ln p/d \ln T$. Definiert man die Verdampfungswärme: $\lambda = R T \ln \pi/p$, als gleich jener Arbeit, welche die Fl. leistet, um vom Druck π (d. i. der durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Binnendruck der Fl.) in gesättigtem Dampf vom Druck p überzugehen, so ist (immer unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze u. der Vernachlässigbarkeit des Flüssigkeitsvolumens): $f = \log \pi/p$. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 101—13. 23/7.)

BRILL.

H. v. Jüptner, *Beziehungen zwischen Wärmetönung und freier Energie*. Ausgehend von der Gleichung: $d \ln A/d \ln T = Q/A$ (cf. das vorhergehende Ref.) zeigt Vf., daß sich nach dem Vorgange NERNSTs (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397) diese Gleichung auch auf chemische Zustandsänderungen verwenden läßt. Unter gewissen Annahmen gelangt Vf. auf einfache Weise zu der schon früher von NERNST abgeleiteten Beziehung, daß die Gleichgewichtskonstante für das chemische Gleichgewicht: $C = \sum n C$, d. h. gleich ist der Summe aus den Integrationskonstanten der Dampfdruckkurven der Komponenten. Für Systeme aus fl. u. gasförmigen Phasen wird: $\ln K_q = \sum n \int \frac{\lambda d T}{A_1 T} + C'$. Ferner ergeben sich die folgenden Beziehungen: für Dissoziationen fester Körper, die gasförmige Dissoziationsprodd. liefern, wird (q die Dissoziationswärmen): $A = \left(\frac{Q_0}{\sum n q} - 1 \right) R T$ und: $Q_0 = \left[\frac{A}{R T} + 1 \right] \sum n q$. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 114—19. 23/7.) BRILL.

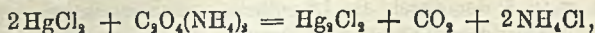
Holland Crompton, *Die Atomenergie der Gase*. Der Vf. knüpft an die Spekulationen von ENSRUD an (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 257; C. 1907. I. 1168). Das Verhältnis der Atomenergie eines einzelnen Atoms zur Molekularenergie hat sich teilweise größer als 1 ergeben! Das kann daher rühren, daß die Voraussetzung nicht erfüllt ist, daß die spezifische Wärme der Gase von der Temperatur unabhängig ist. Meist ist das nicht der Fall, weil die Atomenergie mit der Temperatur zunimmt. Steigt sie proportional der absol. Temperatur, so gelangt man zu der von LE CHATELIER angegebenen empirischen Formel für die Molekularwärme bei verschiedenen Temperaturen, und das Verhältnis der Atomenergie zur Molekularenergie wird halb so groß, als wenn die spezifische Wärme von der Temperatur unabhängig wäre. In jedem Falle aber muß eine Temperaturabhängigkeit jene Werte vermindern und somit verständlich machen. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 635—37. 23/6.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Charles Baskerville, *Ultraviolettes Licht im Laboratorium und in der Praxis*. Vf. bespricht die Verwendung von ultraviolettem Licht zur Darst. von Ozon. Er hat bei der Prüfung des Verhaltens von über 13000 Mineralien gegen ultraviolettes Licht den „Kuntzit“ gefunden. Er hat ferner gefunden, daß von einer großen Anzahl von untersuchten Proben von *Colemanit*, *Glauberit*, *Cölestin*, *Borax* etc. nur die Stücke, die von Mono Lake stammten, unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes phosphorescierten, die anderen aber nicht. Vf. vermutet, daß in den in Mono Lake gefundenen Mineralien eine Beimengung eines neuen, bis jetzt noch unbekannt

Elementes vorhanden ist. Verss. in seinem Laboratorium haben nämlich gezeigt, daß künstlicher *Willemit* (Zinkorthosilicat) erst dann die Phosphorescenz des natürlichen Willemits zeigt, wenn man ihn mit einer geringen Menge eines Metalloxyds mengt. (Chem. News 95. 255—56. 1/5. 1907. [8/10.* 1906.] New-York.) BRILL.

A. Jodlbauer, *Über die Bedeutung der Sauerstoffanwesenheit bei der photochemischen Reaktion im Ederschen Gemisch und in Eisenoxydlösungen.* Im EDERSchen Gemisch geht die Rk. bei Ggw. und bei Abwesenheit von Sauerstoff nach derselben Gleichung vor sich:



obwohl der Nd. bei Sauerstoffabwesenheit stark und flockig, bei Ggw. langsam und nadelförmig ist. Die CO_2 - u. HgCl_2 -Mengen sind bei Sauerstoffabwesenheit ca. 75 mal so groß als bei Sättigung mit Sauerstoff. Zur Unters. dieser u. der folgenden Rkk. werden dünnwandige, zylindrische Glasgefäße mit einem capillaren, bis auf den Boden reichenden Einleitungsrohr benutzt. Auch die Zerlegung von *Ferrioxalat* durch Licht ist bei Sauerstoffabwesenheit vermehrt. Während aber die Menge des ausgefallten Ferrioxalats in einer Wasserstoffatmosphäre bedeutend vermehrt ist, ist die Vermehrung der Kohlensäure nur äußerst gering. Es entsteht bei Sauerstoffanwesenheit neben Ferrioxalat ein in W. l. Zwischenprod., über dessen Natur die chemische Unters. keinen Aufschluß gab. Kohlenoxyd u. Aldehyd sind nicht nachzuweisen. Die Abscheidung der Kohlensäure bei Belichtung von Ferrioxalat beginnt gleich mit der Belichtung ohne nachweisbare Induktionsperiode, während der Abscheidung des Oxyduls eine scheinbare Induktionsperiode vorangeht; vielleicht ist das Oxydul anfangs kolloidal gel. Wie beim Oxalat, ist auch beim *Ferritartrat* die Abscheidung des Oxyduls bei der Belichtung, falls Sauerstoff ausgeschlossen ist, vermehrt. Anders verhält sich die hierbei entstehende Kohlensäuremenge, die, im Gegensatz zu den Verss. mit der EDERSchen Lsg. u. dem Eisenoxalat, bei Sauerstoffanwesenheit vermindert ist. Daraus geht hervor, daß Sauerstoffabwesenheit die Wrkg. des Lichtes auf das Ferritartrat vermindert. Daß die Abscheidung des Nds. entgegengesetzt der Kohlensäurebildung verläuft, hängt ebenfalls mit der B. eines in Lsg. bleibenden Zwischenprod. zusammen, und zwar eines Oxydationsprod., was aus dem Verbrauch von Sauerstoff während der Belichtung hervorgeht.

Während die EDERSche Lsg. durch eine Reihe fluorescierender Substanzen sich sensibilisieren läßt, gelingt dies bei oxalsaurem und weinsaurem Eisen nicht, vielleicht, weil die fluorescierenden Stoffe in diesen Lsgg. ihre Fluorescenz verlieren.

Der Einfluß des mehr oder minder in den Lsgg. vorhandenen, absorbierten Sauerstoffs dürfte der Grund für die Differenzen photometrischer Messungen mit der EDERSchen Lsg. sein (cf. z. B. SEBELIEN, Chem.-Ztg. 28. 1259; C. 1905. I. 323). — Im Dunkeln ist die Zerlegung von Ferrioxalat- und Tartratlgg. äußerst gering, praktisch gleich Null. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 513—31. München. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. Greinacher, *Über die Masse der α -Partikel radioaktiver Substanzen.* Zusammenfassender Vortrag. Während die Masse der β -Teilchen weit kleiner als die Größenordnung der Atome ist, sind die α -Teilchen Atombruchstücke. Die Methode der magnetischen u. elektrischen Ablenkung wird beschrieben, die bekanntlich $\frac{e}{m}$ und v ergeben. Man fand für die α -Strahlen des Ra $\frac{e}{m} = \text{ca. } 6 \times 10^3$ elektromagnetische Einheiten, während sich für ein H^+ -Ion $\frac{E}{m} = 10^4$ ergibt. Die Annahme,

daß die Ladung in beiden Fällen die gleiche sei, wird durch die verschiedensten Verss. gestützt. So erhielt WILSON nach der eleganten Tröpfchenmethode (J. J. THOMSON) für die Ladung von Gasionen $3,1 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, ganz gleich, ob die Ionen durch Röntgen-, Kathoden-, Ra-Strahlen oder ultraviolettes Licht erzeugt waren. Doch sind die für die α -Strahlen früher erhaltenen Werte für $\frac{e}{m}$ und v nur Mittelwerte, weil die Strahlung inhomogen ist, und die Strahlen durch die Absorption an Geschwindigkeit einbüßen. Die neuesten Unterss. mit möglichst homogener Strahlung ergeben folgende Werte:

Aktinium B	$\frac{e}{m} = 4,7 \times 10^9$
Ra A	$5,6 \times 10^9$
Ra C	$5,07 \times 10^9$
Ra F	$5,3 \times 10^9$
Th C	$5,6 \times 10^9$

RUTHERFORD schließt, daß die α -Teilchen aller untersuchten Prodd. wahrscheinlich gleiche Masse besitzen. Schreibt man ihm eine doppelte Ladung zu, so würde die Masse $m = 4H =$ der Masse eines He-Atoms sein, was mit RAMSAYS bekannter Entdeckung übereinstimmen würde, ebenso mit DEBIERNES Entdeckung, daß auch die Aktiniumemanation He liefert; Ra F liefert keines. $\frac{e}{m}$ ist noch für die α Partikel einer Reihe von Substanzen zu bestimmen, so namentlich für die Emanationen. (Naturw. Rundsch. 22. 481—83. 493—95. 19/9. 26/9. Zürich.)
W. A. ROTH-Greifswald.

H. Kayser, *Die Konstanz der Wellenlängen von Spektrallinien*. EXNER und HASCHEK sind der Ansicht (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 116. IIa. 323), daß die Wellenlängen von Spektrallinien nicht absolut konstant sind. Vf. spricht die entgegengesetzte Überzeugung aus. Die bisher gefundenen, scheinbaren Veränderungen lassen sich aus der mangelhaften Kenntnis von Normalen erklären. Außerdem ist die völlige Konstanz durch ganz neue Verss. von FABRY und AMES direkt bewiesen. (Ztschr. f. wiss. Photographie 5. 304—8. August. [14/7.] Bonn.)
SACKUR.

W. Gallenkamp, *Über Banden im Metallbogenspektrum*. Vf. hat mit dem von ihm konstruierten App. (Chem.-Ztg. 31. 173; C. 1907. I. 1561) die Bandenspektren von Zn, Cd, Sn und Cu untersucht. Eine Entscheidung darüber, ob die Banden dem Metall selbst oder dem Oxyd zukommen, ließ sich nicht treffen, da alle Verss., den Sauerstoff ganz auszuschließen, scheiterten. (Ztschr. f. wiss. Photographie 5. 299—304. August.)
SACKUR.

W. Geoffrey Duffield, *Die Wirkung von Druck auf Bogenspektren*. I. Eisen. (Auszug.) Zur Messung diente ein großes ROWLANDSches Konkavgitter; der Bogen wurde zwischen 2 Eisenelektroden in einem mit Fenster versehenen Druckzylinder erzeugt. Der Druck wurde von 1—100 Atm. variiert, die Wellenlängen von λ 4000 bis 4500 wurden photographiert. Mit wachsendem Druck werden alle Linien breiter, jedoch ungleichmäßig. Auch die Lage der Linien wird durch den Druck verschoben, u. zwar nach der roten Seite des Spektrums hin. Der Betrag dieser Verschiebung ist für die verschiedenen Linien ein verschiedener. Man kann die Linien in drei Gruppen teilen, deren Verschiebungen sich wie 1:2:4 verhalten. Im allgemeinen wächst die Verschiebung linear mit dem Druck, doch kommen auch Ausnahmen vor. Mit wachsendem Druck werden die Umkehrungen häufiger u. breiter, jedoch

nur bis zu einem Maximum bei 20—25 Atm. Die Lichtintensität des Bogens ist bei höherem Druck bedeutend größer als bei Atmosphärendruck; auch die relative Intensität der einzelnen Linien wird verschoben. (Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 597—99. 27/9. [4/7.] Physical Laboratory. Univ. of Manchester.) SACKUR.

A. Cotton u. H. Mouton, *Über die magneto-optischen Eigenschaften der Kolloide und der heterogenen Flüssigkeiten* (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 203; C. 1906. I. 815). Der erste Teil der sehr ausführlichen Abhandlung bringt eine Unters. des MAJORANAschen Phänomens, nämlich der *magnetischen Doppelbrechung und des magnetischen Dichroismus einer kolloiden Eisenhydroxydlsg.*, die senkrecht zu den Kraftlinien beleuchtet wird. Der zweite Teil behandelt die Erscheinungen in einem parallel zu den Kraftlinien eintretenden Lichtstrahl. Hier tritt zirkulärer magnetischer Dichroismus auf. Die magneto-optischen Eigenschaften der Lsgg. sind stets an die Größe der ultramikroskopischen Teilchen geknüpft, können daher durch Erwärmen verändert werden; von dem Gehalt an gelöstem Eisen sind sie dagegen nahezu unabhängig. Auch kolloidale Eisenlsgg., die nach dem BREDIGSchen Verf. dargestellt sind, ferner kolloidale Lsgg. von nicht magnetischen Stoffen (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 349; C. 1905. II. 805) zeigen magnetische Doppelbrechung. Durch den Zusatz von Gelatine zu den Lsgg., die die Ebene des polarisierten Lichtes im Magnetfelde drehen, kann man feste Lsgg. darstellen, die dieses Drehungsvermögen auch nach Abstellung des Magnetfeldes behalten. Diese gelatinierten Lsgg. verhalten sich also wie durchsichtige Magnete. Zur Erklärung dieser Erscheinungen muß man im Anschluß an BRAUN annehmen, daß die Kolloidteilchen selbst anisotrop sind, also krystallinische Bruchstücke enthalten. (Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 145 bis 204. Juni. 289—339. Juli.) SACKUR.

G. Bakker, *Bemerkung zu meiner Arbeit: Die gekrümmte Capillarschicht und die Theorie des Siedens*. Vf. verbessert einen Irrtum in einer Formel der Arbeit Ztschr. f. physik. Ch. 59. 218; C. 1907. I. 1771. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 638 bis 639. 28/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

Theodore W. Richards, Lawrence J. Henderson und Harry L. Frevert, *Über die adiabatische Bestimmung der Verbrennungswärmen organischer Substanzen, insbesondere von Zucker und Benzol*. Das Calorimeter, das die Verbrennungsbombe enthält, ist von einem Mantel und Deckel umgeben, in dem (durch Neutralisation von NaOH durch H₂SO₄) dieselbe Temperatursteigerung bewirkt wird, wie im Calorimeter (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 52. 551; C. 1905. II. 739 RICHARDS, HENDERSON und FORBES). Die S. wird aus Büretten zuzießen gelassen, welche nicht nach ccm, sondern nach Celsiusgraden geteilt sind! Deckel, Mantelgefäß u. Calorimeter werden sehr gut mittels eines Elektromotors gerührt. Das Feinsilbercalorimeter ist nur durch einen engen Luftraum von dem nickelplattinierten Mantelgefäß aus Kupfer geschieden. Die Bombe ist innen mit Platin belegt, die Bleidichtung durch aufgepreßte Stückchen Blattgold vor dem Angriff des Sauerstoffs geschützt. (Um keine Korrektur für verdampfendes Wasser anbringen zu müssen, wird ca. 1 ccm Wasser von vornherein in die Bombe gebracht.) Der pulverförmige Rohrzucker befindet sich in einem kleinen Platintiegel und bedeckt den zündenden Eisendraht. Der Rohrzucker (*Saccharose*) wird aus Wasser oder Wasser-Alkohol umkrystallisiert. Das verwendete Wasser-Alkoholgemisch hat die gleiche Verbrennungswärme wie der Rohrzucker! Das gut gewaschene Krystallpulver wird zentrifugiert und getrocknet. Das *Benzol* wird oftmals umkrystallisiert, u. zwar so, daß das an den Krystallen haftende Bzl. durch die aus den schmelzenden Krystallen

gebildete Fl. abgewaschen wird. Mittels eines BECKMANNschen Thermometers wird konstatiert, daß die Probe bis zum völligen Ausfrieren den gleichen F. zeigt.

Die verwendeten Mengen sind 1,4—1,8 g Rohrzucker, ca. 3300 g W., 0,4—0,7 g Bzl.; ein gut kalibriertes BECKMANNsches Thermometer von FUESS mit ca. 75 g Quecksilber wird benutzt. Um das Bzl. zu verbrennen, wird der Pt-Tiegel mit ca. 0,20 g Rohrzucker beschickt, in den mit der Spitze nach unten ein dünnwandiges, zu einer kurzen Spitze ausgezogenes Glasfläschchen gesetzt wird. Die Bombe wird mit Sauerstoff von ca. 35 Atm. beschickt. Caramel, unverbrannter Zucker oder CO werden nie bemerkt, Salpetersäure wird wie üblich bestimmt und für sie korrigiert. Die Temperatur bleibt minutenlang bis auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ konstant. Die Temperaturerhöhung pro g Rohrzucker (aus drei verschiedenen Proben) wird zwischen $1,049$ und $1,052^{\circ}$ gefunden (Mittel $1,0504^{\circ}$). Selbst die Ggw. von 13% Stickstoff ändert den Wert nicht merklich. Bei der Verbrennung des Bzls. hingegen ist die Ggw. von Stickstoff von Einfluß auf das Resultat. Entfernt man vor dem Einlassen des Sauerstoffs die Luft nicht aus der Bombe, so wird das Resultat um $\frac{1}{8}\%$ zu klein. Je größer die Stickstoffkonzentration, je niedriger die Verbrennungswärme (negative Katalyse?). Pro g Bzl. ist die Temperaturerhöhung bei den benutzten Instrumenten $2,662^{\circ}$, wenn der Sauerstoff 2,7% Stickstoff enthält, $2,655^{\circ}$ bei ca. 5% N, $2,650^{\circ}$ bei ca. 10% N. Da der Wasserwert der Bombe noch nicht bestimmt ist, ist nur das Verhältnis der Verbrennungswärmen von Bzl. und Rohrzucker von allgemeinem Interesse: 2,5342 : 1 (STOHMANN 2,527). Der Wasserwert von Bombe + Calorimeter ist von der Temperatur so gut wie unabhängig, weil sich die spezifischen Wärmen von W. und Metall bei Zimmertemperatur bei Temperaturveränderung nach entgegengesetzten Richtungen verändern. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 532 bis 552. 28/6. HARVARD College. Chem. Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Bericht über die Fortschritte im 1. u. 2. Quartal 1907. (Chem. Ztschr. 6. 169—73. 15/5. 180—83. 1/6. 280—89. 1/10.) BLOCH.

Fred. C. Bowman, *Die Reaktion zwischen Bromsäure, Jodwasserstoffsäure und arseniger Säure und die „Induktion“ der Reaktion zwischen Bromsäure und arseniger Säure durch Bromwasserstoff*. LUTHER und SCHILOW (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 641 u. 46. 817; C. 1903. I. 802 und 1904. I. 852) haben angenommen, daß die Rk. zwischen Bromsäure und Bromwasserstoff in Ggw. von As_2O_3 als induzierte Rk. verläuft, indem die arsenige Säure durch die hypothetischen Säuren $HBrO$ und $HBrO_2$ (die, wie sie annehmen, immer als Zwischenprodd. bei der Einw. von Bromaten auf Bromide oder Jodide entstehen) oxydiert wird. Vf. glaubt, daß diese Annahme der Zwischenprodd. nicht notwendig sei, sondern vermutet vielmehr, daß das bei der Oxydation von HBr freiwerdende Br unmittelbar und sofort auf As_2O_3 einwirkt, und daß darauf allein die „induzierende“ Wrkg. des As_2O_3 bei dieser Rk. beruht. Zur Entscheidung dieser Frage untersucht der Vf. die analoge Rk. der Oxydation von As_2O_3 in $Legg$, die $HBrO_3$ und HJ enthalten. In diesem Fall wirkt nämlich J frei, das nicht wie Br momentan, sondern langsam mit einer bereits von CLARK bestimmten Geschwindigkeit (Journ. of Physical Chem. 10. 697; C. 1907. I. 934) auf As_2O_3 einwirkt. Würde also As_2O_3 auch durch die hypothetischen Säuren oxydiert werden, so ließe sich diese Tatsache hier leicht feststellen.

Zu diesem Zwecke mußte zunächst festgestellt werden, ob ein Zusatz von As_2O_3 überhaupt die Geschwindigkeit, mit welcher Brom aus $HBrO_3$ durch HJ reduziert

wird, ändert. Die Messungen zeigen, daß dies nicht der Fall ist; unter der Berücksichtigung der Einw. von J auf As_2O_3 , ergeben sich für die Geschwindigkeitskonstante dieselben Werte mit oder ohne Zusatz von As_2O_3 . Die Geschwindigkeit der Einw. von J auf As_2O_3 wird in Vorverss. bestimmt, und es zeigt sich, daß bei der Einw. von $HBrO_3 + HJ + As_2O_3$ nur ebensoviel As_2O_3 oxydiert wird, als sich nach den Vorverss. durch die einfache Annahme, daß nur das J oxydierend wirkt, berechnen läßt. Die Annahme von Zwischenprodd. wie $HBrO$ und $HBrO_2$ ist also unnötig und falsch. Die Wrkg. von HJ auf $HBrO_3$ induziert nicht die Oxydation der arsenigen Säure, daher ist auch die analoge Rk. der Oxydation von As_2O_3 in $HBrO_3 + HBr$ -Gemischen kein Fall von „chemischer Induktion“. (Journ. of Physical Chem. 11. 292—305. April. [Febr.] Toronto. The Univ.) BRILL.

Hugo Kühl, *Über Verbindungen von Arsensulfaten mit Kalium-, Calcium- und Bleisulfat.* (Vgl. S. 524. 525.) Es gelang dem Vf., eine Verb. des basischen Arsensulfats $As_2O_3 \cdot 2SO_3$ mit K_2SO_4 u. $CaSO_4$ und eine solche des noch basischeren Sulfats $As_2O_3 \cdot SO_3$ mit $PbSO_4$ aus Lsgg. von As_2O_3 u. dem betreffenden Metallsulfat in konz. H_2SO_4 zu erhalten, ein Sr- oder Ba-Salz ließ sich dagegen nicht darstellen. Ein Salz des normalen Arsensulfats war nicht zu erhalten. Kaliumsalz, $As_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 2K_2SO_4$, durch Auflösen von 2,47 g As_2O_3 u. 3,49 g K_2SO_4 in konz. H_2SO_4 u. Abrauchen der Lsg., zähe, glasartige M., die nach längerer Zeit an der Oberfläche krystallinisch wurde. Calciumsalz, $As_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot CaSO_4$, farblose, mkr. sechseitige Prismen. Bleisalz, $As_2O_3 \cdot SO_3 \cdot PbSO_4$, mikrokristallinisches Pulver. (Arch. der Pharm. 245. 377—79. 31/8. [8/7.]) DÜSTERBEHN.

W. G. Mixer, *Die Verbrennungswärmen von Silicium und von Siliciumcarbid.* Die Verbrennungswärme von Silicium sollte bestimmt werden, indem ein Gemisch von amorphem Kohlenstoff und Silicium in Sauerstoff verbrannt wurde. Da sich dabei auch neben SiO , viel SiC bildet, wurde auch die Verbrennungswärme von Siliciumcarbid bestimmt. Reines Silicium wurde dargestellt durch Umkrystallisieren aus geschmolzenem Aluminium, Behandeln mit HF, dann mit Kaliumpyrosulfat und schließlich mit reiner, heißer H_2SO_4 . Reines Siliciumcarbid wurde aus käuflichem Carborundum durch Behandeln mit Pyrosulfat, Aufschlänmen und Waschen mit $HNO_3 + HF$ dargestellt. Zunächst werden reiner amorpher Kohlenstoff, dann krystallinisches Silicium und schließlich Siliciumcarbid mit einem Überschuß von Natriumperoxyd verbrannt und jedesmal die Wärmetönungen gemessen. Aus der Differenz ergibt sich die Bildungswärme von SiC aus krystallisiertem Si und amorphem C zu 2000 cal. Der Wert ist nicht sehr genau, aber jedenfalls erfolgt die B. von SiC aus den Elementen nur mit einer sehr geringen Wärmetönung. Die Best. der Verbrennungswärme von Siliciumcarbid in Sauerstoff ergeben für $SiC, 2O_2$ bei 20° , bei konstantem Druck 283 800 cal. Die Verbrennung von Silicium in Sauerstoff ergibt sehr schwankende und unbrauchbare Resultate; dagegen berechnet sich aus der Bildungswärme u. der Verbrennungswärme von SiC und der Verbrennungswärme von C die Bildungswärme von SiO_2 aus krystallisiertem Si u. Sauerstoff zu 191 000 cal. Nimmt man an, daß bei der Verbrennung von Si in einem Überschuß von Na_2O_2 , Natriumorthosilicat entsteht, so berechnet sich aus den obigen Zahlen die Bildungswärme dieses Silicates zu 84 000 cal. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 130—40. August. Yale-Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) BRILL.

Eduard Jordis, *Zur Kritik meiner Bemerkungen über Eisensilicate durch Herrn F. Uffers.* (Vgl. S. 1306.) Vf. weist die genannte Kritik zurück. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 273—74. 12/9. [2/9.] Erlangen.) POSNER.

Azariah T. Lincoln u. David Klein, *Der Dampfdruck von wässerigen Nitratlösungen*. Die Dampfdrucke werden nach der Durchleitungsmethode bestimmt, indem ein gemessenes Luftquantum über die in einem „Sättigungsgefäß“ befindliche Lsg. streicht u. die mitgeführte Menge W. durch Absorption in P_2O_5 -Röhren bestimmt wird. Vff. bringen an dieser alten Methode auf Anregung KAHLBERGERS eine Modifikation an, indem das in einem Thermostaten befindliche Sättigungsgefäß während der ganzen Dauer des Vers. kräftig geschüttelt wird. Wie aus der Unabhängigkeit der erhaltenen Resultate von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft hervorgeht, tritt dabei vollkommene Sättigung ein, und das Verf. gibt sehr gute Resultate.

Die Verss. werden bei 25° durchgeführt. Der Dampfdruck von Wasser bei dieser Temperatur wird zu 23,76 mm bestimmt. Ferner werden die folgenden Werte von μ (1000-fache relative Dampfdruckerniedrigung pro g Substanz bei der Konzentration C g in 100 g W.) bestimmt u. daraus die Werte M für die Mol.-Geww. berechnet: *Kaliumnitrat*lsgg.: C 21,77, μ 2,46, M 69,39. — C 10,45, μ 2,70, M 64,83. — *Natriumnitrat*lsgg.: C 75,65, μ 8,92, M 48,13. — C 49,53, μ 3,15, M 48,18; für C 32,48, μ 3,31, M 48,63 u. C 11,69, μ 3,53, M 48,91. — *Lithiumnitrat*: C 57,18, μ 6,47, M 17,53; C 40,21, μ 6,36, M 21,09. — C 23,08, μ 6,01, M 25,85. — C 11,61, μ 5,79, M 28,94. — C 5,14, μ 4,75, M 36,98. — Danach fallen für Kaliumnitrat und für Natriumnitrat in Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten die Werte für die relative Dampfdruckerniedrigung regelmäßig mit steigender Konzentration. Dagegen verhalten sich die Lithiumnitratlsgg. gerade umgekehrt, die Werte von μ steigen, u. die Werte für M fallen mit wachsender Konzentration, wie dies schon TAMMANN (Ann. der Physik 35. 322) allerdings nur für Temperaturen von 45 – 50° gefunden hat. Das stimmt auch mit den Gefrierpunktsbest. von BILTZ überein (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 202; C. 1902. I. 967). Danach gilt für diese Konzentrationen RAOULTS Gesetz nicht mehr. Vff. glauben mit KAHLBERG, daß hier „der Einfluß der chemischen Natur der Substanz“ hereinspielt und berücksichtigt werden müsse. (Journ. of Physical Chem. 11. 318–48. April 1907. [Dez. 1906.] Urbana. Illinois. U. S. A. Univ. of Illinois.) BRILL.

F. K. Cameron und W. O. Robinson, *Das System Kalk, Salpetersäure und Wasser*. Es werden die Löslichkeitskurven und die entsprechenden festen Phasen für das System CaO , N_2O_5 und H_2O bei 25° bestimmt, und zwar für den Fall, daß CaO im Überschuß ist. Es war in der Regel 1–2-monatliches Schütteln im Thermostat erforderlich, um Gleichgewicht zu erzielen. Das noch vorhandene $Ca(OH)_2$ wurde durch Titration mit n. HNO_3 bestimmt. Die Kurve (Konzentrationen von CaO als Ordinaten, von $Ca(NO_3)_2$ als Abszissen), beginnend bei A u. endend bei E , zeigt 3 Knickpunkte B , C u. D . Die diesen Punkten entsprechenden Konzentrationen sind in nachstehender Tabelle angegeben:

	g CaO als $Ca(OH)_2$ pro 100 g H_2O	g $Ca(NO_3)_2$ pro 100 g Wasser
A	0,118	0,00
B	0,170	20,73
C	0,440	83,03
D	0,203	135,3
E	0,00	139,30

Die Bodenkörper sind: im Teil AB nur reines $Ca(OH)_2$, im Teil BC eine Reihe von festen Lsgg. verschiedener Zus.; längs CD das basische Calciumnitrat $2CaO \cdot N_2O_5 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ (cf. WERNER, Ann. Chim. et Phys. 27. 570), das in langen Nadeln kristallisiert. Diese Kristalle verlieren an der Luft rasch W., und aus diesem

mehr oder weniger wasserfreien basischen Nitrat besteht offenbar das käufliche Nitrat des BIRKELAND-EYDESchen Verf. Die feste Phase längs *DE* schließlich besteht aus *Calciumnitrat*, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (Journ. of Physical Chem. 11. 273—78. April. Washington. U. S. Dep. of Agriculture.) BRILL.

Ch. M. Van Deventer, *Amalgamiertes Aluminium* verdient nach Ansicht des Vfs. mehr Beachtung, als es bislang in den 50 Jahren seit seiner ersten Darst. durch CAILLETET trotz der Arbeiten von TISSIER gefunden hat. Es zeigt sich deutlich, welchen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften des Aluminiums die oberflächliche Oxydschicht hatte, wenn man sie einmal durch Amalgamieren entfernte, indem man das Al-Blech in eine Lsg. von Hg in Königswasser mit einem Überschuß HCl tauchte. Das so behandelte Al verhält sich nicht edel, sondern wie eine Art Alkalimetall, oxydiert sich an der Luft u. wirkt zersetzend auf W. u. verd. SS., selbst HNO_3 , auch ist es in neutraler Lsg. nicht anders als in alkal. Lsg., entgegen den Erfahrungen mit unamalgamiertem Al positiver als metallisches Zn und zeigt auch neue reduzierende Eigenschaften. In einer Lsg. von Kaliumchromat u. -bichromat entstehen grüne Flocken, wohl von Chromoxyd, und auch rotes Blutlaugensalz wird leicht von Al-Amalgam reduziert. (Chemisch Weekblad 4. 625—30. 28/9. [Aug.] Weltcvreden.) LEIMBACH.

F. A. Gooch u. R. W. Osborne, *Die Reaktion zwischen Kalium-Aluminiumsulfat und einem Bromid-Bromat-Gemisch*. MOODY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 20. 181; C. 1905. II. 1051) hat gezeigt, daß bei der Einw. von Kaliumjodidjodatgemisch auf Aluminiumsulfat zuerst ein basisches Salz gebildet wird, das bei längerem Kochen des Gemisches von Aluminiumsulfat, Kaliumjodid und -jodat vollkommen hydrolysiert wird, so daß die Menge des bei der Rk. abgespaltenen Jods, wenn sie in geeigneter Weise aufgefangen u. titriert wird, als genaues Maß der freigemachten S. u. demnach des Säureions des Al-Salzes dienen kann. Vff. berichten über eine Unters. der Rk. zwischen Aluminiumsulfat und Kaliumbromidbromatgemisch. Wenn das Säureion vollkommen vom Al getrennt würde, müßte die Rk. der Gleichung: $2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Br}_2$ entsprechen. Die Verss. haben ergeben, daß ein gehöriger Überschuß des Bromidbromatgemisches in nicht allzulanger Zeit die Hydrolyse des Aluminiumsulfats bis zu einem ziemlich bestimmten Punkte bringen kann, der ungefähr der Abspaltung von $\frac{5}{8}$ des Säureions entspricht, während das Jodidjodatgemisch unter ähnlichen Bedingungen bei längerer Einw. praktisch das gesamte Säureion entfernt. Einige Verss. zur Prüfung eines Kaliumchloridchloratgemisches zeigten, daß die Hydrolyse des Aluminiumsulfats unter sonst ähnlichen Bedingungen nur sehr gering ist, im Vergleich mit der Hydrolyse, die unter der Wrkg. des Bromidbromat- u. des Jodidjodatgemisches eintritt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 188—94. Aug. New-Haven, U.S.A. The Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 167—72.) ALEXANDER.

Niels Bjerrum, *Studien über Chromichlorid. Zweite Mitteilung.* (cf. S. 207.) In konz. Lsgg. geht die Umwandlung von grünem Chromichlorid in blaues nicht vollständig vor sich, während sie in 0,01-molarer Lsg. als irreversibel betrachtet werden kann. Drei Methoden eignen sich zur Unters. des Gleichgewichts. Das blaue Chlorid kann mit HCl gefällt und mit rauchender HCl + Aceton gewaschen werden; das Leitvermögen der Lsg. kann sofort nach dem Verdünnen auf $\frac{1}{100}$ -molar und nach Erreichung des Gleichgewichts bestimmt werden, und schließlich kann man die Volumenänderung zur Verfolgung der Umwandlung und der Best. des Gleichgewichts benutzen. Wenn sich eine 1-molare Lsg. von Dichlorochromi-

chlorid bei 25° umwandelt, ändert sich die D. von 1,125—1,139. Zur Unters. wird ein Dilatometer von der Form eines OSTWALDschen Pyknometers mit Hahn benutzt, in das die luftleer gepumpte Lsg. eingefüllt wird. Nach allen drei Methoden ergibt sich, daß in einer 1,06-molaren Lsg. von 25° nach 50—100 Tagen 85% des grünen Chlorids in das blaue verwandelt sind, während höchstens ca. 2% als Dichlorochromichlorid u. 13% als Monochlorochromichlorid vorhanden sind. Danach müßte in einer 0,01-molaren Lsg. nur ca. $\frac{1}{4}$ % Mono- und fast gar kein Dichlorochromichlorid vorhanden sein. Beim Kp. stellt sich in 5 Minuten ein Gleichgewicht mit ca. 50% Mono- und wenig Dichlorochromichlorid her. Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur entspricht der Wärmetönung der Rk. Die gekochten Lsgg. enthalten ein Maximum an Monochlorochlorid, wenn ca. 1 Teil Salz in 1 Teil W. gel. ist. Ohne die Annahme der Existenz des Monochlorochlorids würden die Ergebnisse nicht zu deuten sein.

Der Einfluß der Temperatur auf die Einstellungsgeschwindigkeit ist enorm; pro 10° Temperatursteigerung steigt die Geschwindigkeit etwa auf das 3,8fache. Im Anfang der Umwandlung des Dichlorochlorids (1,06-molare Lsg. bei 25°) berechnet sich die (monomolekulare) Geschwindigkeitskonstante zu ca. 0,004. Nach der in der ersten Mitteilung für verd. Lsgg. abgeleiteten Formel für den Einfluß der S. würde man einen ca. $2\frac{1}{3}$ -mal größeren Wert erwarten. Doch ist die Lsg. zu konz., um mit den früher untersuchten Lsgg. verglichen werden zu können. Die Formel für die Umwandlung des Monochlorochlorids in blaues Chlorid (\rightarrow monomolekular \leftarrow bimolekular bei nicht äquivalenten Mengen der reagierenden Stoffe) wird abgeleitet. Die bimolekulare Konstante (25°) wird zu $0,3-0,6 \times 10^{-4}$ bestimmt. Die Verss. haben gezeigt, daß man von beiden Seiten her genau zu demselben Gleichgewicht gelangt. Auch hier würde man nach der Analogie der verd. Lsgg. einen weit größeren Wert erwarten.

Der Einfluß von Zusätzen auf die Umwandlung der Chromichloridlsgg. wird studiert. Nach RECOURA müßten Zusätze, welche Neigung zu Hydratbildung haben, stärker wirken als andere. Doch wirkt KCl stärker als $ZnCl_2$ u. $Ca(NO_3)_2$. Man muß vielmehr die Verminderung der aktiven Menge des W. (aus der Gefrierpunktniedrigung zu schätzen) und die Vergrößerung der Konzentration der Cl⁻-Ionen (aus dem Leitvermögen zu schätzen) berücksichtigen. Das Massenwirkungsgesetz erklärt also die Wrkg. der Zusätze vollständig.

Dem Vf. ist es gelungen, das Zwischenprod. zu isolieren. Dichlorochloridlag. wird gekocht, mit HCl vom blauen Chlorid u. mit Ä. vom Dichlorochlorid befreit; die filtrierte äth. Lsg. wird unter Kühlung in eine größere Menge Ä., die mit HCl gesättigt ist, gegossen (Ausbeute ca. 30%). Das Salz ist ein hellgrünes, leichtes, sehr hygroskopisches Pulver von der Zus. $CrCl_3 \cdot CH_3O$ (Monochlorochromichlorid). In einer Mischung von gleichen Volumenteilen rauchender Salzsäure und Ä. mit grünlicher Farbe l., ferner ist es in Ä. und in Aceton l. Seine konz., wss. Lsg. gibt kein Zutropfen von konz. H_2SO_4 (unter Abkühlung) RECOURASches Chlorosulfat. Von frischen Präparaten ist sehr nahe $\frac{2}{3}$ des Chlors in der Kälte fällbar; es geht langsam in Dichlorochlorid über. Die extrapolierte Anfangsleitfähigkeit des Salzes liegt etwa in der Mitte zwischen den entsprechenden Werten für das Dichlorochlorid und das blaue Chlorid. Aus der Zunahme des Leitvermögens des reinen Salzes berechnen sich ganz ähnliche Geschwindigkeitskonstanten wie früher (0,00033). (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 581—604. 28/6. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst August Kochen, *Der rote Teil des Eisenbogenspektrums*. Der rote Teil des Eisenbogenspektrums wurde möglichst genau zwischen den Wellenlängen 5806,951 bis 7586,362 photographisch aufgenommen. Die Resultate werden mit denen früherer

Forscher verglichen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 285—99. August. Physik. Inst. d. Univ. Bonn.) SACKUR.

Matthew Moncrieff Pattison Muir, Übermangansäure. Fügt man die äquivalente Menge verd. H_2SO_4 zu einer Lsg. von Bariumpermanganat, filtriert durch Glaswolle und läßt das Filtrat im Vakuum über H_2SO_4 eindunsten, so kann man Lsgg. von *Übermangansäure* mit ca. 17% S. erhalten. Eine kleine Menge der ziemlich konz. Lsg. scheidet beim Stehen in einem offenen Gefäß braune Manganoxyde ($x MnO_2$, $y MnO$; $x = 20$, $y = 6-10$) und blauviolette Krystalle der *Übermangansäure* ab; letztere konnte nicht rein erhalten werden. Die sehr verd. Lsg. der Säure kann ohne Zers. gekocht werden; eine 4%ig. Lsg. bildet in kurzer Zeit ein braunes Häutchen am Glas; konzentriertere Lsgg. zers. sich allmählich unter Entw. von ozonhaltigem Sauerstoff, während beim Eindunsten im Vakuum fast reines MnO_2 zurückbleibt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 195. 13/7; Journ. Chem. Soc. London 91. 1485—89. September. Cambridge. GONVILLE u. CAINS College Lab.) FRANZ.

Alexander Pospelow, Über die Emissionsspektren der verschiedenen Teile des Glimmstromes in Cadmium- und Zinkdämpfen. In Entladungsröhren liegen einfache Verhältnisse zur Unters. des Spektra vor als im Funken- u. Bogenspektrum. Doch bietet die Unters. experimentelle Schwierigkeiten, weil die Metaldämpfe Glas und Elektroden angreifen. Die verschiedenen Stadien des Leuchtens werden beschrieben und untersucht, bei Cd zwischen $320-650^\circ$, bei Zn von 500° an. Dabei werden äußere und innere Elektroden verwendet. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Strahlungsintensität nach dem Violetten. Die Unterschiede im Aussehen der Spektren des negativen Glimmlichtes u. der positiven Säule entsprechen den Folgerungen aus der Elektronentheorie. Der Vf. resumiert: die Cd- und Zn-Dämpfe zeigen je nach den Umständen Spektra verschiedener Ordnungen in den einzelnen Teilen des Glimmstromes, und zwar sowohl in Röhren mit inneren Elektroden als auch in Kugeln mit äußeren Elektroden („Metallampfen“). Das kontinuierliche Spektrum zeigen die Metaldämpfe bei genügend großer optischer Dicke, vor allem in der positiven Säule. Die Cd- und Zn-Dämpfe zeigen in der positiven Säule Banden. Das Linienspektrum des negativen Glimmlichtes ist linienreicher als das Spektrum der positiven Säule. Die Länge u. die Farbe der positiven Säule ändern sich mit der Änderung des Dampfdruckes beträchtlich, u. zwar treten bei höherem Dampfdruck die kurzwelligen, bei niedrigem Dampfdruck die langwelligen Linien überwiegend auf. Der normale Kathodenfall (303 Volt in Cd gegen Cd, 224 Volt in Zn gegen Zn) tritt nur bei kleinen Dampfdruck auf. Die Potentialgradienten in der positiven Säule nehmen mit steigender Stromstärke ab. Mit steigendem Stickstoffdruck wachsen die Gradienten. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 333—45. 15/9. Erlangen. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alexander Pospelow, Das Verhalten von verschiedenen Metallelektroden gegen die Dämpfe von Cadmium und Zink. Die Dämpfe greifen Pt-Elektroden stark an, wohl unter B. einer Legierung. Das Pt schwillt dabei stark an u. wird brüchig. Fe u. Al sind gegen die Dämpfe indifferent. Fe-Drähte von 0,5 mm Dicke lassen sich in das Glas direkt einschmelzen. Solche Drähte empfehlen sich also für Entladungsröhren mit Metaldämpfen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 345—46. 15/9. Erlangen. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arrigo Mazzucchelli, Über einige komplexe Salze des Titanperoxyds. Die S. 1394 beschriebenen Oxalate der allgemeinen Formel $(M_2C_2O_4 \cdot TiO_2)_2C_2O_3$ können als Additionsprodd. von 2 Mol. eines Metalloxalats an den Rest $(TiO_2)_2C_2O_3$, analog

der von ROSENHEIM (Ztschr. f. anorg. Ch. 26. 254; C. 1901. I. 608) beschriebenen Verb. $(\text{TiO}_3)_2\text{C}_2\text{O}_3$ angesehen werden. Ähnliche Verbb. sind z. B. auch die Fluorperoxytitanate $\text{TiO}_2\text{F}_2\text{M}_2\text{F}_2$ von PICCINI. Die komplexe Natur der Titanoxalate ergibt sich aus der Möglichkeit, unverändert aus ihren Lsgg. auszukristallisieren, aus ihrem Widerstand gegen Hydrolyse in der Wärme, sowie aus der Nichtfällbarkeit der Alkalipertitanoxalate durch NH_3 . Vf. bespricht sodann die Arbeit von FABER (S. 211), dessen Phosphat nach der Analyse der Formel $2\text{TiO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 349—52. 1/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Ernst Jänecke, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von R. Sahmen und A. v. Vegesack: „Über die Anwendung der thermischen Analyse auf Dreistoffsysteme“*. Vf. glaubt, daß das V. des von SAHMEN und v. VEGESACK (S. 5) behandelten Falles, daß in ternären Systemen nur die beiden festen Phasen, binärer Mischkristall BC und reine Komponente A , nebeneinander auftreten, in der Natur sehr zweifelhaft sei; es würde ein Spezialfall der folgenden Systeme sein.

Hat man ein Dreistoffsystem mit vier Phasen: A, B, C und Mischkristallen \widehat{BC} , so ist das Dreieck ABC in vier Felder zu zerlegen, deren jedes einer der vier Phasen als erstes Ausscheidungsgebiet zugehört, und enthält zwei ternäre invariante Punkte F und G .

Fall I: Die Lsgg. sind bei F inkongruent an B, C und dem Mischkristall a der Reihe \widehat{BC} , bei G kongruent an A, B, C gesättigt. Die Mischkristalle a zerfallen bei F unter positiver Wärmetönung in die beiden Komponenten B und C . Alle Mischungen innerhalb des Vierecks (mit einspringendem Winkel) $ABFC$ zeigen die bekannten Abkühlungsverhältnisse dreier Stoffe ohne B . von Mischkristallen. Für Mischungen mit \widehat{BC} als erster Ausscheidung können die Abkühlungskurven vier Knicke zeigen: Ausscheidung von \widehat{BC} , von B oder C , Haltepunkte bei F und zuletzt bei G .

Fall II: Die Lsgg. sind bei F inkongruent an A, B und dem Mischkristall b der Reihe \widehat{BC} , bei G kongruent an A, C und dem Mischkristall b der Reihe \widehat{BC} gesättigt. In F findet die Rk.:



statt. Im Dreieck abA bestehen die erstarrten Mischungen nur aus zwei festen Phasen \widehat{BC} (zwischen a und b) und A . Sämtliche Mischungen innerhalb ABa erstarren zuletzt in F , innerhalb ACb zuletzt in G .

Fall III: Die Lsgg. sind bei F und G kongruent gesättigt an A, B und a , bzw. A, C und b . Die Mischungen innerhalb ABa , bzw. ACb erstarren zuletzt in F , bzw. G . Innerhalb abA sind ebenfalls nur zwei feste Phasen vorhanden; die Temperatur des vollständigen Erstarrens auf der Kurve FE zeigt ein Maximum bei D . — Fall III geht in den von SAHMEN und v. VEGESACK erörterten über, wenn F in D und G in E (den binären eutektischen Punkt von $C + A$) fällt, womit auch a in B und b in C fallen müßte. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 697—702. 16/7. [16/5.] Hannover. Chem. Inst. d. Bauing.-Lab. d. Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

B. Sahmen und A. v. Vegesack, *Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn Ernst Jänecke zu unserem Aufsatz: „Über die Anwendung der thermischen Analyse auf Dreistoffsysteme“* (s. vorst. Ref.). Ein V. von B oder C neben Mischkristallen BC , sowie von reinem B neben reinem C ist nicht möglich, wenn der Grundannahme entsprechend B und C im festen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sein sollen. Eine Verminderung der Mischbarkeit durch die Ggw. von A ist nur

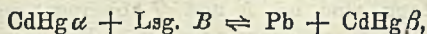
dann denkbar, wenn A in den Bestand der Mischkrystalle eintritt. Wenn im ternären System in der Mischbarkeit der Reihe BC eine Lücke beobachtet wurde, im binären dagegen nicht, so würde die Lücke auch im binären System vorhanden sein, und zwar unterhalb der Temperatur der primären Krystallisation. Nur die Temperatur der primären Krystallisation, nicht die des Zerfalles, kann durch A beeinflusst werden. — Zum Schluß wird ein solcher Fall, daß im Zweistoffsystem unterhalb der Temperatur der primären Krystallisation bei einer „kritischen“ Temperatur der Zerfall der Mischkrystalle beginnt, besprochen (cf. SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. physik. Ch. 51. 547; C. 1905. I. 1549). Die Grenzkurve für den B - und den C -reichen Mischkrystall muß mitten im ternären Diagramm (bei der kritischen Temperatur) beginnen und kann nie von B oder C ausgehen; eine Kurve univarianten ternären Gleichgewichtes mit zwei festen Phasen kann unmöglich im Zweistoffsystem mit einer Schmelze beginnen, die nur mit einer festen Phase im nonvarianten Gleichgewicht ist. — Die von JÄNECKE beschriebenen allgemeinen Fälle enthalten daher innere Widersprüche. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 507—9. 24/9. [30/7.] Göttingen. Inst. für anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Das ternäre System Blei-Cadmium-Quecksilber* (s. vorst. Ref. von JÄNECKE; Ztschr. f. physik. Ch. 57. 507; C. 1907. I. 454). Vf. bestätigt und ergänzt die Angaben von STOFFEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 152; C. 1907. I. 1310), PUSCHIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 36. 209; C. 1903. II. 708), BIJL (Ztschr. f. physik. Ch. 41. 649; C. 1902. II. 1025), FAY u. NORTH (Amer. Chem. Journ. 25. 230; C. 1901. I. 877) und HERSCHKOWITSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 140; C. 98. II. 849) über die binären Systeme. *Cadmium* nimmt in geringer Menge *Blei* in fester Lsg. auf. Im System *Blei-Quecksilber* ist nahe dem F. von Hg ein Eutektikum, welches als feste Phasen isomorphe Mischungen von Hg in Pb und (nicht sicher nachweisbar) von Pb in Hg enthält.

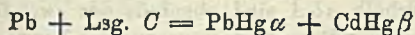
Im ternären System treten nach Vf. keine neuen Phasen auf: man hat, wenn man zur Vereinfachung die Metalle Pb und Cd statt ihrer gegenseitigen festen Lsgg. nimmt, die folgenden sechs Phasen: die Metalle Pb und Cd, die Mischkrystalle $PbHg\alpha$, $HgPb\beta$, $CdHg\alpha$, $CdHg\beta$. Binäre nonvariante Punkte: 67% Pb, 33% Cd 249°; 65% Cd, 35% Hg 188°; fast 0% Pb, 100% Hg ca. — 40°. Ternäre nonvariante Punkte: A 14½% Pb, 73½% Cd, 12% Hg 235°; B 7% Pb, 57% Cd, 36% Hg 169°; C 8½% Pb, 17½% Cd, 74% Hg ca. 50°; D fast 100% Hg ca. — 40°. Bei A findet die Rk.:



bei B :



bei C :



statt; D ist der eutektische Punkt $PbHg\alpha + PbHg\beta + CdHg\beta$. Unter den Grenzkurven stellt sich die Kurve PbC als eine Übergangskurve dar: beim Abkühlen findet unter Mitwirkung der zugehörigen Schmelze eine Umwandlung von $PbHg\alpha$ in Pb statt. Da die B. der Mischkrystalle $PbHg\alpha$ aus den Komponenten jedenfalls ein exothermer Vorgang ist, findet sich auf den Abkühlungskurven keine Verzögerung; Vf. beobachtete bei sehr genauer Aufnahme der Abkühlungskurven an einzelnen Legierungen sogar einen schnelleren Temperaturabfall. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 399—412. 24/9. Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

L. Guillet, *Über die Methoden, die man bei der Untersuchung von Legierungen verwendet hat*. Drei Methoden kommen hauptsächlich in Betracht: Best. der Ab-

kühlungskurve, die Mikrographie und die chemische Unters. Letztere Methode ist oft überschätzt und mißbraucht worden und darf die viel wichtigeren ersten beiden nur ergänzen. Es genügt nicht, den Beginn des Schmelzens der verschiedenen Legierungen zu bestimmen (liquidus), sondern auch die Endpunkte (solidus) u. die Umwandlungspunkte. Man hat häufig feste Lsgg. für chemische Verbb. angesprochen. Ein Handinhandarbeiten der ersten beiden Methoden hilft allein, diese Irrtümer zu vermeiden, wie an einem schematischen Beispiel gezeigt wird. Die mikrographische Unters. muß sich nicht nur auf langsam gekühlte, sondern auch auf abgeschreckte Legierungen beziehen. Ein Behandeln mit SS. kann eine feste Lsg. verändern, indem es das Lösungsmittel entfernt. Eine Wärmeentw. kann ebensogut bei der B. einer festen Lsg. wie bei der einen Verb. auftreten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 775—81.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Guillet, *Untersuchungen über die Zinn-Nickel-Legierungen*. Die früheren Unterss. sind unvollständig; man hat Verbb. angenommen, wo nur feste Lsgg. vorliegen (z. B. Ni₂Sn₃), weil man hauptsächlich nach der chemischen Methode arbeitete und die Abkühlungskurve unvollständig aufnahm (s. vorsteh. Ref.). Das vom Vf. verwendete Ni enthält 1,5% Co und 0,3—0,4% Fe. Eine Diskussion des Abkühlungszusammensetzungsdiagramms und der mikrographischen Best. führt dazu, acht konstituierende Körper anzunehmen: 1. α = feste Lsg. mit 90—100% Ni, magnetisch. 2. α' = feste Lsg. mit 90—100% Ni, unmagnetisch. 3. β = feste Lsg. mit 55—62,5% Ni. 4. β' = erste Modifikation von β . 5. β'' = zweite Modifikation von β . 6. γ = feste Lsg. mit 37,5—47,5% Ni. 7. δ = Verb. NiSn. 8. Sn. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 781—89.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Ducelliez, *Beitrag zur Kenntnis der Kobalt-Zinn-Legierungen*. (Forts. von S. 784 u. 1315). Untersucht wurden 3 Legierungen mit 59,72, 61,15 u. 64,83% Sn. Die beiden ersteren lassen sich mit der Hand zerbrechen, sind nicht magnetisch u. besitzen ein graues Aussehen mit glänzenden Punkten, die letztere ist ebenfalls sehr brüchig und nicht magnetisch und besitzt ein kristallinisches Gefüge. Die fein pulverisierten Legierungen wurden nacheinander mit HCl u. HNO₃ behandelt. Aus der Zus. der hierbei verbleibenden Rückstände konnte gefolgert werden, daß diese Legierungen aus einem Gemisch von CoSn u. Co₂Sn₃ bestehen. Die Ggw. von CoSn konnte indessen in den beiden ersten Legierungen nicht sicher bewiesen werden; um diesen Körper isolieren zu können, muß man den Zinngehalt der Legierungen über 62% erhöhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 502—4. [9/9*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Iwan Ostromysslensky, *Über die Beziehungen zwischen Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoffe*. (Vorläufige Mitteilung.) Über die Löslichkeit organischer Verbb. in den üblichen, empirisch aufgefundenen Lösungsmitteln, wie W., Ä., A. etc., sind kaum Gesetzmäßigkeiten bekannt, abgesehen von dem Satz, daß die Mehrzahl der Glieder irgendeiner bestimmten Klasse organischer Verbb. in einem bestimmten Lösungsmittel l. oder unl. sind. So sind z. B. alle KW-stoffe in W. unl. oder swl. Außer diesen empirischen Lösungsmitteln sind nun für jede Substanz immer solche Stoffe, die mit ihnen konstitutiv verwandt sind, als Lösungsmittel anzusehen. Hier lassen sich Gesetzmäßigkeiten beobachten, und Vf. stellt folgende drei Sätze auf, die er an Beispielen beweist. 1. Jede Verb. löst sich in ihren Homologen auf. 2. Alle stellungsisomeren Verbb. sind ineinander l. 3. Alle polysubstituierten Verbb.

eines beliebigen Stoffes lösen sich ineinander auf, falls die wasserstoffsubstituierende Gruppe eine und dieselbe ist. Die Sätze sollen experimentell eingehend geprüft werden. Die Löslichkeit von Homologen ineinander scheint mit der Anzahl CH_3 -Gruppen abzunehmen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 264—67. 12/9. Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Iwan Ostromysslensky, *Über ein neues Lösungsmittel für einige Eiweißarten.* (Vorläufige Mitteilung.) Entsprechend der im vorstehenden Ref. abgeleiteten Regel ergibt sich, daß die Proteinstoffe, welche ja verkettete Säureamidgruppen enthalten, in einfacheren Säureamiden l. sind. So lösen sich *Albumosen* u. *Peptone* in Formamid u. in geschmolzenem Acetamid sehr leicht. Die *Albumine* sind in denselben Lösungsmitteln unl. Dies läßt sich sowohl für Trennungen verschiedener Eiweißarten, als auch für kryoskopische Zwecke verwerten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 267—68. 12/9. Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Iwan Ostromysslensky, *Über ein organisches Lösungsmittel einiger Kohlenstoffarten.* Im Anschluß an die vorstehend behandelten Löslichkeitsregelmäßigkeiten u. ausgehend von der Annahme, daß die letzten Fraktionen des Steinkohlenteers der amorphen Kohle konstitutiv nahe stehen, untersucht Vf., ob *Graphit* in Tear l. ist, jedoch mit negativem Ergebnis. Dagegen erwies sich Graphit anscheinend als l. in dem höchstmolekularen der bisher bekannten KW-stoffe, dem *Dekacyclen*, $\text{C}_{36}\text{H}_{18}$ (REHLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1583). *Diamant* ist in demselben Stoff unl. In Phenanthren, Chrysen, Pyren, Picen und Triphenylen war Graphit unl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 268—73. 12/9. Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

F. Swarts, *Das Fluor in seinen organischen Verbindungen.* Aus dem zusammenfassenden Vortrag, den Vf. über vorliegendes Thema gehalten hat, sei Einiges herausgehoben. Die Additionsfähigkeit der Fluorwasserstoffsäure an Kohlenstoffdoppelbindungen ist geringer als die der HCl , wie ja diese auch schwerer als HBr , und diese wieder schwerer als HI addiert wird. Äthylenoxyd wird von konz. HF sehr leicht in Glykol umgewandelt. Freies Fluor wirkt auf alle organischen Verbb. selbst bei -190° mit ungeheurer Heftigkeit unter Flammerscheinung und B. von HF , Kohle und CF_4 . Die Einführung des F in den Benzolkern ist über die Diazoverbb. gelungen, die in die aliphatischen Verbb. über die Chloride, Bromide und Jodide mittels Ag -, As -, Zn - und Sb -Fluorid, soweit nicht wie im Acetyltetrabromid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, eine sehr große Menge fremdes Halogen zusammengehäuft ist. Ist erst einmal Fluor substituiert, so ist die weitere Einführung von F leichter. Die Substitutionsgeschwindigkeit ist also größer bei $\text{CHBrF}-\text{CH}_2\text{Br}$ als bei $\text{CHBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$. Ein guter Katalysator bei der Fluorierung ist SbF_3 mit etwas Br. Es entsteht nämlich intermediär SbF_2Br , das sich mit 3RBr zu $\text{SbBr}_3 + \text{Br}_2 + 3\text{RF}$ umsetzt. Da auf diese Weise Br_2 immer wieder frei wird, genügt in der Tat wenig Br für die ganze Rk.

Die Bindungen zwischen C u. F sind außerordentlich fest, wie ein Vergleich von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CF}_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$ ergibt. Auch scheint im Übrigen die Stabilität eines Moleküls durch die Ggw. von F sehr gestärkt zu werden, da die Verb. $\text{CHF}_2\cdot\text{CH}_2\text{ONO}$ sich erst bei unverhältnismäßig hoher Temperatur zersetzt. Mittels reduzierender Mittel wie Na-Amalgam läßt sich wohl Cl aber nicht mehr F durch H ersetzen. Die Stabilität der organischen Verbb. wächst eben, wie zu erwarten war, von den Jodiden über die Bromide und Chloride, bis zu den Fluoriden. Die Aktivität der dem F im Molekül benachbarten Halogenatome ist durch die Ggw. des F vergrößert. So ist Bromfluoressigsäure gegen Hydrolyse weniger widerstandsfähig als Dibromessigsäure. Es entsteht leicht eine Verb. $\text{COOH}\cdot\text{CHF}(\text{OH})$ und

daraus ohne weiteres HF und Glyoxylsäure, ebenso aus $C_6H_5 \cdot CF_2Cl$ erst $C_6H_5 \cdot CF_2(OH)$ und daraus $C_6H_5 \cdot COF$ u. HF. Während $CX_3 \cdot COOH$ mit KOH gespalten wird unter B. von CX_3H und $KO \cdot COH$, wenn CX_3 kein oder nur ein F umschließt, entsteht aus $CHF_2 \cdot COOH$ Oxalsäure. Die saure Natur einer Verb., z. B. Essigsäure wird durch F gesteigert und zwar mehr als durch Cl. Die Ionisationskoeffizienten bei ein $\frac{1}{84}$ -n. Verdünnung sind für die SS. $CCl_3 \cdot COOH$, $CCl_2F \cdot COOH$, $CClF_2 \cdot COOH$ der Reihe nach 93, 95,5, 96,8. Der bifluorierte Alkohol hat dieselbe elektrische Leitfähigkeit wie Phenol. Andererseits gehören die Basen mit F im Molekül zu den schwächsten.

Die Substitution eines H-Atoms durch F in der Fettreihe vermehrt die Bildungswärme um 20—22 Cal., bei unmittelbarer Nachbarschaft einer Carbonylgruppe nur um ca. 18 Cal. Damit erklärt sich die ungeheure Heftigkeit der Rk. des F mit organischen Verb. Die metallischen F-Verb. sind in der Regel viel fester als die entsprechenden Cl-Verb., die organischen flüchtiger. Ihr Kp. liegt um 43° pro ersetzt Atom niedriger, wenn sie O-frei, um 22—36° niedriger, wenn sie O-haltig sind. Die F-Verb. sind verhältnismäßig wenig lichtbrechend. Die Atomrefraktion berechnet sich nach LORENZ in gesättigten Verb. für H_a zu 0,941 und fällt auf 0,588 in ungesättigten Verb. Auch die Atomdispersion des F ist auffallend niedrig und schwankt von 0,023 bei den gesättigten bis 0,05 bei den ungesättigten Verb., während man nach den für Cl, Br und J bekannten Konstanten etwa 0,09 erwarten sollte. (Bull. Soc. Chim. Belgique 21. 278—93. Aug.-Sept. [29/7.*] Mons.) LEIMBACH.

Anton Kailan, *Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk*. Um das von MENDELEJEFF (Ann. der Phys. u. Chemie v. POGGEND. 138. 239) und ERLÉNMEYER (LIEBIGS Ann. 160. 249) vorgeschriebene mehrmalige Abdestillieren zu vermeiden, und durch längeres Erhitzen am Rückflußkühler allein zum Ziel zu gelangen, stellt Vf. umfangreiche Vers. an, deren Ergebnisse er am Schluß seiner Abhandlung, wie folgt zusammenfaßt: Die *Entwässerungsgeschwindigkeit des A.* von 92—93 Gewichtsproz. beim Kochen unter Rückflußkühlung ist von der pro Liter A. angewandten Kalkmenge K/A unabhängig, sicher bis 99,5%, solange dessen Wert zwischen 0,25 und 0,4 bleibt; sie steigt auf ca. das Dreifache, wenn K/A von 0,4 auf 0,5 erhöht wird, und nimmt bei weiterer Vergrößerung des Wertes von K/A , wenn auch viel langsamer, zu. — Für $K/A > 0,5$ weisen die nach der Gleichung für monomolekulare Rkk. berechneten Konstanten innerhalb der einzelnen Versuchsreihen eine leidliche Konstanz auf, für $K/A \approx 0,4$ sinken sie sehr stark, wenn 99,5% erreicht sind. — Die Verluste an A., die man so erleidet, nehmen mit steigender relativer Kalkmenge K/A rasch zu. — Am geeignetsten ist das Verhältnis von ca. 0,55 kg Kalk pro Liter A. von 92—93%; damit erhält man nach ca. 3½ Stunden solchen von 99,5%, nach ca. 6 Stunden von ca. 99,9% und darüber. — Bei noch größerer relativer Kalkmenge geht die Entwässerung noch rascher vor sich, die vom Kalk zurückgehaltene A.-Menge ist dann aber weit größer.

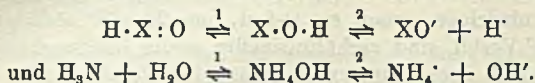
Zu den Vers. bediente sich Vf. zum Teil eines von F. WENZEL konstruierten kupfernen Destillationsapp., bei dem man durch Verstellen eines Hahnes den kondensierten A. entweder in den Kessel zurück oder in eine Vorlage abfließen lassen konnte, oder 2—5 l großer, mit doppelt durchbohrten Korken, Rückflußkühler und Hahnrohr mit absteigendem Kühler versehener Glaskolben. — Näheres ist aus dem Original zu ersehen. (Monatshefte f. Chemie 28. 927—46. 14/8. [16/5*.] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Louis Henry, *Über das diskundäre Butylenmonochlorhydrin $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHCl \cdot CH_3$* . Das diskundäre Butylenmonochlorhydrin wurde durch Anlagerung von

unterchloriger S. an s. Dimethyläthylen dargestellt. Farblose, etwas dickliche Fl. von angenehmem Geruch, K_{p763} 138—139°, D^{20} 1,105, $n_D = 1,44376$, Mol.-Refr. = 26,05, ber. 26,98, l. bei 20° in etwa 15 Teilen W., geht unter dem Einfluß von freien Alkalien und alkal. reagierenden Salzen in das s. *Dimethyläthylenoxyd* über. — Das bei dieser Synthese verwendete *Butylen* wurde durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf sekundäres Butyljodid, der sekundäre *Butylalkohol* durch Einw. von C_2H_5MgBr auf Acetaldehyd dargestellt; als Nebenprod. entsteht bei der letzteren Rk. eine nicht zu vernachlässigende Menge von Äthylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 498—99. [9/9*.])

DÜSTERBEHN.

Tom Sidney Moore, *Eine Methode zur Bestimmung des Gleichgewichtes in wässerigen Lösungen von Aminen, Pseudosäuren und -basen und Lactonen*. In den wss. Lsgg. von Pseudosäuren und Aminen besteht im Gleichgewicht zwischen zwei ungespaltenen Molekeln und den Ionen der einen Molekelart, nach dem Schema:



Mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden zur Best. des Dissoziationsgrades kann man die Konstanten der Rkk. 1. u. 2. nicht gesondert bestimmen. Mißt man aber die Verteilung des betreffenden Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen u. gleichzeitig den scheinbaren Dissoziationsgrad, so kann man k_1 und k_2 einzeln berechnen. Hierzu sind notwendig die Best. der Verteilung bei mindestens drei verschiedenen Konzentrationen u. Temperaturen u. die Messung der entsprechenden Leitfähigkeiten, ferner die Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes u. des Verteilungssatzes, der Nichtlöslichkeit der Ionen im zweiten Lösungsmittel und schließlich der Konstanz der Reaktionswärme in dem gewählten Temperaturintervall. Die Einzelheiten der Berechnung sind im Referat nicht kurz wiederzugeben, doch möge hinzugefügt werden, daß die Rechnung höchstens algebraische Schwierigkeiten bietet. (Proceedings Chem. Soc. 23. 154; Journ. Chem. Soc. London 91. 1373—78. August. [16/5*] Daubeny Laboratory. Magdalen College. Oxford.)

SACKUR.

Tom Sidney Moore, *Die „wahren“ Ionisationskonstanten und die Hydratationskonstanten von Piperidin, Ammoniak und Triäthylamin*. Nach dem im vorst. Ref. beschriebenen Verf. berechnet Vf. die einzelnen Konstanten der Ionisation und Hydratation für *Piperidin*, *Ammoniak* und *Triäthylamin*, nach den Messungen von HANTZSCH u. SEBALDT (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 259; C. 99. II. 1011), DAWSON u. MC CRAE (Journ. Chem. Soc. London 77. 1239; 79. 1072; 89. 1666; C. 1900. II. 1146; 1901. II. 386; 1907. I. 325) u. HANTZSCH u. VAGT (Ztschr. f. physik. Ch. 38. 703; C. 1901. II. 1198.) Es ergibt sich, daß bei 20° das Verhältnis des hydratisierten Teiles zum nicht hydratisierten in W. für Piperidin 2,83, $NH_3 = 0,56$, für $(C_2H_5)_3N = 1,86$ ist.

Ferner werden folgende Wärmetönungen berechnet:

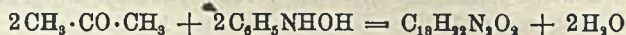
	Hydratation	Ionisation
Piperidin	+7000	—2960
Ammoniak	+7190	—6030
Triäthylamin	+9000	—6060

Die Einführung der 3 Äthylgruppen in das Ammoniak vergrößert die „wahre“ Dissoziationskonstante nur auf das 12-fache. (Proceedings Chem. Soc. 23. 154. [16/5*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 1379—84. Daubeny Lab. Magdalen College. Oxford.)

SACKUR.

Ernst Beckmann und Johannes Scheiber, *Über die N-Alkylketoxime*. Im Gegensatz zu der leichten Darstellbarkeit N-alkylierter Aldoxime bietet, wie Vff. an einer Zusammenfassung der bisherigen Resultate zeigen, die Darst. N-alkylierter Ketoxime unerwartete Schwierigkeiten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der schon von GUNTRUM (Diss. Erlangen 1896) ohne Erfolg versuchten Kondensation β -substituierter Hydroxylamine mit Ketonen. Zunächst wurden die hierbei einzuhaltenden Bedingungen durch möglichst zahlreiche Einzelverss. ausprobiert. Dies geschah durch Variation der zur Verwendung gelangenden Hydroxylaminderivate, der Ketone, der Lösungsmittel u. eventueller katalytisch wirkender Zusätze. Das Ergebnis war wenig befriedigend. Nur die Systeme: Aceton + Phenyl-, m- u. p-Tolyl- u. Naphthylhydroxylamin, sowie Acetessigester + Phenyl- und p-Tolylhydroxylamin lieferten greifbare Reaktionsprodd. Alle anderen Verss. verliefen resultatlos.

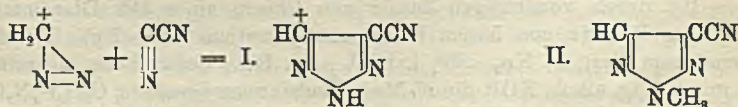
Löst man 1 Mol. Phenylhydroxylamin in 2 Mol. *Aceton* und läßt einige Tage stehen, so scheiden sich Krystalle ab, die anscheinend eine *Verb.* $C_{18}H_{14}N_2O_2$ darstellen, die nach der Gleichung:



wäre. Farblose Krystalle aus A. F. 136°. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lsgg. werden allmählich unter B. von Azoxybenzol orangerot. Analog entsteht aus p-Tolylhydroxylamin in 3 Mol. Aceton eine *Verb.* $C_{30}H_{26}N_2O_2$ von ähnlichen Eigenschaften. Weiße Krystalle aus A. F. 157°. Auch die in gleicher Weise aus m-Tolylhydroxylamin und Aceton erhaltene isomere *Verb.* $C_{30}H_{26}N_2O_2$ hat ähnliche Eigenschaften. Weiße Krystalle. F. 144,5° unter Zers. In gleicher Weise, aber mit unsicherem Erfolg, entsteht aus Naphthylhydroxylamin u. Aceton zuweilen eine *Verb.* $C_{36}H_{30}N_2O_2$. Krystalle aus A. F. 138°.

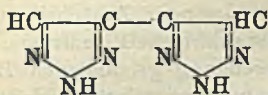
Zahlreiche andere Ketone erwiesen sich als völlig indifferent gegen die genannten Hydroxylaminderivate. Nur *Acetessigester* lieferte mit Phenylhydroxylamin geringe Mengen weißer Krystalle vom F. 120,5°, deren Lösungen aber im Gegensatz zu den oben beschriebenen völlig haltbar sind. Mit p-Tolylhydroxylamin lieferte *Acetessigester* Krystalle vom F. 172°, über die demnächst Näheres berichtet werden soll. Verss. zur Kondensation anderer N-substituierter Hydroxylamine mit *Acetessigester* verliefen absolut ergebnislos. (LIEBIGS Ann. 355. 235—47. 8/8. [6/6.] Leipzig. Lab. für angewandte Chemie der Univ.) POSNER.

A. Peratoner u. E. Azzarello, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf das Cyan und seine Derivate*. I. u. II. *Cyan*. Theoretischer Teil. Freies *Cyangan* reagiert in einor gesättigten äth. Lsg. mit Diazomethan oder -äthan in äth. Lsg. (2—5%ig) sehr heftig nach dem Schema:



d. h. es entstehen *Cyanderivate des Osotriazols* (Formel I.), die sich zu Osotriazolcarbonsäuren verseifen lassen, oder aber es entstehen zumeist als Hauptprod., vielleicht auch als einziges Prod. durch weitere Einw. von CH_3N_2 auf das gebildete Osotriazol unter N_2 -Abspaltung die entsprechenden *N-Alkyläther* (Formel II.). Um zu den nicht esterifizierten Verb. zu gelangen, muß man sehr verd. k. äth. Lsgg. der Diazoverb. (1 Tl. in 800—1000 Tln. Ä.) auf einmal mit einem großen Überschuß der konz., gut gekühlten äth. Lsg. von Cyan versetzen. Bei dieser Rk.

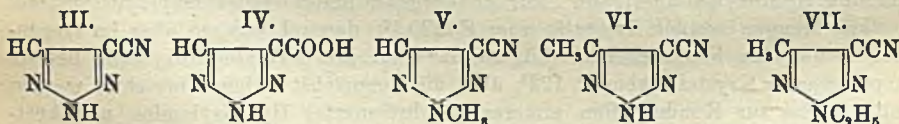
wandert der am C[†] stehende H an den N. Auffallend ist auch, daß in diesen Fällen die B. von Osotriazol, d. h. durch direkte Vereinigung der N verschiedener Verb., eine Stickstoffsynthese stattfindet, und daß andererseits nur eine der Cyangruppen an der Rk. teilnimmt. Man hätte eigentlich die B. einer Verb. mit zwei durch



C-Atome verbundenen Triazolkernen erwarten sollen, etwa der nebenstehenden Formel. Allein schon v. PECHMANN hat gezeigt, und weitere Unters. haben es bestätigt, daß das aus dem Cyan entstehende Nitril selbst mit überschüssigem

Diazomethan u. -äthan — im vorliegenden Falle von der einfachen Esterifizierung der Imidgruppe des Osotriazolkerns abgesehen — nicht mehr reagiert. Vff. wenden sich noch gegen die Formulierung des Cyans als N:C:N:C, oder, wie es neuerdings noch geschehen (vgl. OBERMILLER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 43; C. 1907. I. 952), als C:N:N:C.

Experimenteller Teil. *Cyanosotriazol*, C₅H₂N₄ (Formel III.). Die zur Darst. dieser und der anderen unten beschriebenen Verb. benutzten 4%ig. äth. Lsgg. von Cyan wurden durch mehrstündiges Einleiten von aus Hg(CN)₂ in der Wärme entwickeltem Cyan in wasserfreiem Ä. bei -10° erhalten. Zu 40 ccm dieser gut gekühlten Lsg. wurden rasch 300 ccm einer äth. Lsg. von Diazomethan (etwa 0,4 g aus 2 ccm Nitrosomethylurethan entwickelt) gegeben. Kleine, weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 113—114°, ll. in W. mit saurer Rk., l. in den meisten organischen Solvenzien; gibt mit HgNO₃ einen weißen, mit CuSO₄ einen hellblauen und mit AgNO₃ einen weißen Nd., l. in NH₃. Liefert mit 20%ig. alkoh. KOH das *Amid der Osotriazolcarbonsäure*, C₅H₂N₃CONH₂, weiße Krystalle (aus Essigsäure), F. 256 bis 257°, wl. in W. und organischen Solvenzien, aus dem durch Verseifen mit 40%ig. alkoh. KOH oder einfacher durch 30%ig. HCl die entsprechende *Säure* C₅H₂O₂N₃ (Formel IV.), gelbbraunes Krystallpulver (aus W., A. und Essigsäure),



F. 211°, und bei etwas höherer Temperatur sich zers., wl. in W., A., Essigsäure, fast unl. in wasserfreiem Ä., Bzl., Chlf., Aceton, PAe., Essigester, erhalten wurde. Identisch mit der von v. PECHMANN (LIEBIGS Ann. 262. 314) beschriebenen S., noch identifiziert durch das Ca-Salz C₅H₂N₃O₂Ca, 2H₂O, Krystallpulver, wl. in k. W., und durch das aus ihr beim Erhitzen auf 230—240° entstehende *Osotriazol*, Öl, F. 22,5°.

Cyan-N-methylsotriazol, C₄H₄N₄ (Formel V.). B. aus 30 ccm einer äth. Cyanlsg. bei -10° durch vorsichtigen Zusatz von 40 ccm einer äth. Diazomethanlsg., enthaltend das Reaktiv von 5 ccm Nitrosomethylurethan (0,8—1 g). Farblose Flg. von angenehmem Geruch, Kp₇₆₀. 95°, l. in A., Ä., Bzl.; liefert beim mehrstündigen Erhitzen mit 40%ig. alkoh. KOH die *N-Methylsotriazolcarbonsäure*, C₃H₂O₂N₂(NCH₃), kleine, weiße Krystalle (aus Bzl., Aceton), F. 141—142°, l. in W., A., Ä., Chlf. und Aceton, wl. in Bzl., fast unl. in PAe. und Bzn., im Vakuum bei etwa 160° sublimierbar und beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech nach dem Schmelzen sich entzündend. Die wss. saure Lsg. zers. Carbonate und gibt weiße Ndd. mit AgNO₃ u. mit HgNO₃. K-Salz, C₄H₄O₂N₂K, weiße Schuppen, unl. in absol. A. — Ba-Salz, (C₄H₄O₂N₂)Ba, 3¹/₂H₂O, kleine, weiße, trimetrische Krystalle. — Ca-Salz, Krystallpulver, sil. in W., unl. in A. — *Äthylester*, CH₃C₂H₄N₂CO₂C₂H₅. B. aus der absolut alkoh. Lsg. der S. durch wasserfreie HCl. Fl., Kp₆₀. 115°, unl. in W. —

Cyan-C-methylsotriazol, $C_4H_4N_4$ (Formel VI.). B. neben dem entsprechenden N-Ä. auch bei Anwendung sehr verd. k. Lsgg. u. viel überschüssigem CN, doch gelingt die Trennung der beiden Verbb. leicht durch Bzl.; kleine, weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 84° , Kp_{30} . 160° , ll. in W., A., Aceton, Ä. und Essigsäure, wl. in Bzl., fast unl. in PAe. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Eg. 113, ber. 108. Die wss. saure Lsg. gibt mit $CuSO_4$ einen hellblauen u. mit $AgNO_3$ einen weißen Nd., l. in NH_3 . Ag-Salz, $C_4H_3N_4Ag$, weißes, lichtbeständiges Pulver, beim Erhitzen sich unter Entflammen zers. Die durch alkoh. 40%ig. KOH oder besser durch 25%ig. H_2SO_4 erhaltene entsprechende Säure $C_4H_4N_4COOH$ bildet weiße, nadelförmige Kryställchen, F. 214° unter Zers., l. in W., A., Aceton, wl. in Ä., fast unl. in Chlf., PAe., Bzl. Die wss. saure Lsg. zers. Carbonate und gibt Ndd. mit $AgNO_3$, $CuSO_4$ und $HgNO_3$. Ca-Salz, $C_4H_4O_2N_4Ca$, kleine, weiße Krystalle. — *Cyan-C-methyl-N-äthylsotriazol*, $C_6H_8N_4$ (Formel VII.). B. bei Einw. konz. Lsgg. von Cyan- und Diazoäthan selbst bei Kühlung mit fester CO_2 u. beim Esterifizieren von Cyan-C-methylsotriazol mit Diazoäthan. Farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{30} . 105° , von neutraler Rk., mischbar mit A., Ä. und Bzl. Liefert mit 25%ig. H_2SO_4 die entsprechende Säure $C_6H_8O_2N_4$, kleine, weiße Nadeln, F. 131° , all. in Ä., A., Aceton und Chlf., etwas l. in W. und Bzl., fast unl. in PAe., zers. Carbonate u. gibt mit $HgNO_3$ einen weißen Nd. Ca-Salz, $C_6H_8O_2N_4Ca$, weißes Krystallpulver, all. in W. u. A. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 237—43. 18/8.* 318—28. 1/9.*)
ROTH-Cöthen.

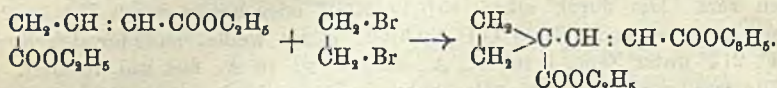
Franz Samuely, *Bemerkung zu der Arbeit von L. Hirschstein: Die Beziehungen des Glykokolls zur Harnsäure*. Vf. widerlegt die Behauptung S. 1181, daß Harnsäure unter der Einw. von verd. Alkali in Glykokoll zerfällt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 558—60. 31/7. Göttingen. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Ernst Schmidt, *Über Xanthinbasen*. Das von VAN DER SLOOTEN (Arch. der Pharm. 235. 469; C. 97. II. 737) durch Einw. von C_2H_5J auf Theobrominkalium dargestellte, bei 164 — 165° schm. Äthyltheobromin weicht in seinen Eigenschaften sehr wesentlich von einer mit dem gleichen Namen belegten Base ab, welche L. PHILIPS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1308) aus Theobrominsilber und C_2H_5J erhalten haben will. Eine Wiederholung der Verss. von PHILIPS ergab nun, daß das Theobrominsilber dasselbe Äthyltheobromin, wenn auch in geringerer Ausbeute liefert, wie das Theobrominkalium, und daß das oberhalb 270° schm. Äthyltheobromin von PHILIPS nichts anderes als Theobromin ist, welches bei der Einw. von C_2H_5J auf Theobrominsilber in großer Menge regeneriert wird. So erhielt Vf. aus 10 g Theobrominsilber bei 30ständiger Einw. von überschüssigem C_2H_5J im Rohr im Wasserbade nur 0,76 g Äthyltheobromin vom F. 165° neben 3—3,5 g Theobromin; ein Teil des letzteren, bezw. des Theobrominsilbers scheint einer tiefergreifenden Zers. anheim zu fallen. — Ob die Verhältnisse bei den von BRUNNER und LEINS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2584; C. 98. I. 39) aus Theobrominsilber dargestellten Propyl-, Butyl- und Amyltheobrominverbb., welche in ihren Eigenschaften eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Äthyltheobromin von PHILIPS zeigen, anders liegen, als bei letzterer Base, soll gelegentlich auch noch untersucht werden. (Arch. der Pharm. 245. 389—98. 31/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.)
DÜSTERBEHN.

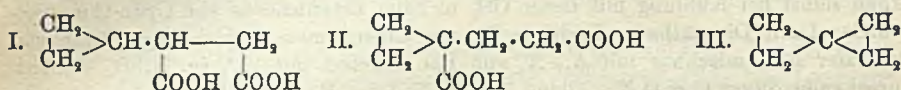
H. Fecht, *Über Spirocyclane*. Von den Spirocyclanen, bicyclischen Verbb., deren beide Ringe nur ein C-Atom gemeinsam haben und die in der Natur noch nicht aufgefunden wurden, sind nur wenige Vertreter bekannt; doch ist auch deren Konstitution teilweise unsicher. — Dem Vinyltrimethylen schreibt man wegen seines

Verhaltens bei der Oxydation mit KMnO_4 die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ zu.

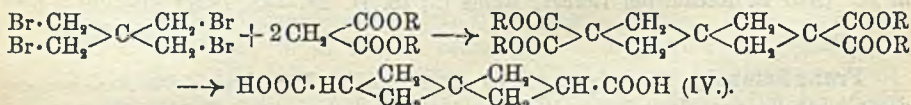
Dieser Struktur entsprechend, müßte das Dibromid des Vinyltrimethylens durch Einw. von KCN und nachfolgende Verseifung eine substituierte Bernsteinsäure (I.) liefern. In der Tat entstand hierbei aber ein Glutarsäurederivat (II.), das sich andererseits aus Glutaconsäureester und Äthylenbromid u. anschließende Reduktion und Verseifung synthetisieren ließ:



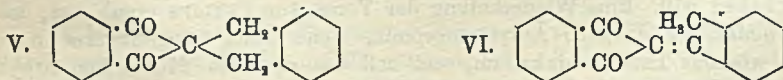
Hierdurch ist bewiesen, daß in dem sogenannten Vinyltrimethylen der einfachste Körper der Klasse, das Spiropentan (III.), vorliegt. — Aus Malonester und dem



Tetrabromhydrin des Pentaerythrits gelang die Darst. der Spiroheptandicarbonsäure, eines Körpers mit Doppellvierring:

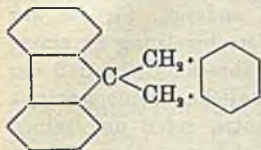


Verss. zur Herst. des heterocyclischen Doppellvierrings sowie des Doppellfünfrings führten nicht zum Ziele. In letzterem Falle wurden aus Pentaerythrittetrabromhydrin, Bzl. und AlCl_3 zwar Körper der erwarteten Molekulargröße erhalten, denen aber, wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien u. SS., nicht die Doppellfünfringkonstitution zugeschrieben werden kann. Immerhin können gewisse Eigentümlichkeiten an solchen Doppellfünfringen in die Erscheinung treten, wie bei dem intensiv gelb gefärbten Prod. V. Daß keine Umlagerung in den Körper VI. stattgefunden hat, wurde durch die Synthese des letzteren nachgewiesen.



1,1-Äthylenglutarsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (II.), erhält man durch 24-stdg. Erhitzen auf 100° von Glutaconsäureester und Äthylenbromid in einer Lsg. von Na in A.; das fraktionierte Rk.-Prod. wird in alkoh. Lsg. mit Na behandelt. Farblose Prismen aus W.; F. 162° . Die S. gibt unl., bezw. swl. Cu- u. Ba-Salze, die sich unscharf, ohne zu schmelzen, oberhalb 280° zers. Die gleiche Säure kann man gewinnen durch 3-stdg. Kochen von Vinyltrimethyldibromid, KCN u. KJ in 50%igem A. u. Verseifen des Nitrils, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$ (Kp₁₅. 145°). — Spiroheptandicarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ (IV.), durch Mischen (innerhalb mehrerer Tage) von Pentaerythrittetrabromhydrin in sd. Amylalkohol mit einer Lsg. von Na u. Malonsäuremethylester in Amylalkohol. Schließlich wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit alkoh. KOH gekocht. Krystalle aus Essigester; F. 210° . Die S. wird von Ag_2O in der Wärme vollständig zers.; beim Schmelzen mit KOH bleibt sie unverändert. — Durch Erhitzen von Pentaerythrit mit konz. HCl auf $120-180^\circ$ erhält man Gemenge von Mono-, Di- und Trichlorhydrin, deren Trennung auf Grund ihrer Löslichkeitsverhältnisse gelingt. Monochlorhydrin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$, F. 141° ; Kp₁₅. 190° ; l. in W. — Dichlorhydrin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$, F. 95° ; Kp₁₅. 160° ; l. in W. und Bzl. — Tri-

chlorhydrin, $C_6H_9OCl_2$, F. 80° ; Kp_{12} . 136° ; l. in Bzl. und PAe. — Durch Erhitzen des letzteren mit PCl_5 auf 150° entsteht das *Tetrachlorhydrin*, $C_6H_8Cl_4$, F. 97° ; Kp_{12} . 110° ; leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Aus dem Rk.-Prod. von Pentaerythrittetrabromhydrin, Bzl. und $AlCl_3$ ließen sich nach 2-tägigem Kochen drei Körper isolieren: 1. Grünlichgelbe Krystalle aus A.; F. 80° . 2. Ein stärker gefärbter KW-stoff vom F. 148° . 3. Ein schwach gelber KW-stoff mit starker Fluoreszenz; Blättchen vom F. 161° . — *Xylylenfluoren*, $C_{12}H_{16}$, von nebenstehender Formel,



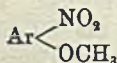
wird dargestellt durch 8-stdg. Erhitzen von Fluoren und o-Xylylenbromid mit überschüssigem KOH auf 230° . Farblose, stark lichtbrechende Nadeln aus Ä.; F. 220° . Der Körper ist gegen Alkalien und SS. auch bei höherer Temperatur beständig. — *Xylylendiketohydrinden*, $C_{17}H_{12}O_2$ (V.), aus o-Xylylenbromid u. Diketohydrinden in Essigester beim Zugeben von Na in A. Intensiv gelbe Nadeln aus Ä.;

F. 150° . In Alkalien in der Kälte unl., in der Wärme tritt Zers. ein; l. in H_2SO_4 mit violetter Farbe. — Beim Kochen in alkoh. Lsg. verwandelt sich der Körper in ein wl., gelbes, polymeres Prod. vom F. 245° unter Zers., das sich in H_2SO_4 rotgelb löst. — Die Verb. vom F. 150° gibt ein *Dioxim*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, fast farblose Krystalle aus verd. A.; F. 215° . — *Monophenylhydrazon*, $C_{23}H_{18}ON_2$, gelb; F. 177° . — *Diphenylhydrazon*, $C_{29}H_{24}N_4$, braun; F. 225° . — Das *o-Methylbenzaldiketohydrinden*, $C_{17}H_{12}O_2$ (VI.), bildet schwach gelbe Nadeln aus A.; F. 156° . Die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3883—91. 28/9. [31/7.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.)

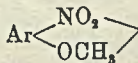
JOST.

A. Hantzsch, *Über Chromoisomeren*. Die zuerst entdeckten Repräsentanten der Chromoisomerie, die roten, chinoiden aci-Nitrophenoläther, sind wahre scharf gesonderte Strukturisomere der echten Nitrophenoläther, während die farblosen und gelben Formen mehr den Charakter von Modifikationen haben u. in festem Zustand bisweilen feste Lagg., sog. „mero-chromo-Verbb.“ bilden:

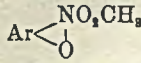
1. Fast farblos.



2. Gelb.

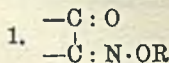


3. Rot.

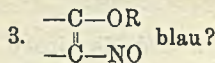
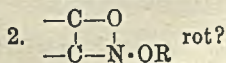


Alle diese Chromoisomeren sind außerordentlich labil. Ganz entsprechende Verhältnisse zeigen die Äther von Chinonoximen (Nitrosophenolen) oder allgemein von Oximidoketonen, zu denen ja auch die Violursäure gehört, und bilden nicht nur violette, sondern auch rote, grüne und blaue, ja sogar farblose Ag-Salze, die wie das violette Salz Mischsalze sind, oder wie das blaue, das rote und das farblose Salz höchst wahrscheinlich chromo-isomer. Die blauen Violurate z. B. dürften Nitrosalze sein u. das farblose Ag-Salz die Gruppe $CO:C:NOAg$ besitzen. Der Hinweis darauf wurde in chromoisomeren Estern von der Farbe der Salze gefunden. Die *Chromoester* sind die primären, labilen Alkylierungsprodd. der farbigen Ag-Salze, entstehen aber auch durch Isomerisation der *Leukoester* bei höherer Temperatur, und für ihre Atomgruppierung ergibt sich folgendes Schema:

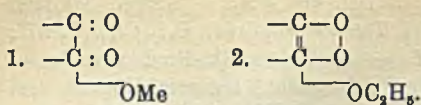
Leukoester.



Chromoester.



Die farblosen Salze einer von STOBBE untersuchten, sehr komplizierten Ketsäure dürften hiernach Ketoid (1.) sein, die farbigen Ester Chinoid (2.):



Es gilt also immer noch der Satz: „Alkylverb. (Ester), H-Verb. (Säure), Alkalisalze sind bei gleicher Konstitution gleichfarbig, also bei Auftreten von Farbverschiedenheit nicht von gleicher, sondern

von verschiedener Konstitution.“ Unaufgeklärt ist noch die neue Chromoisomerie der gelben und roten Nitrophenolsalze, der gelben und roten Dinitrosalze, neben denen sogar noch farblose, echte aci-Dinitrosalze existieren, und der polychromen Salze aus Nitrodiazobenzolhydrat, Nitrobenzaloximen und anderen, für die nur sicher ist, daß beide salzbildungsfähigen Gruppen unter Verschmelzung zu einem Chromophor an der Salzbildung aktiv beteiligt sind, und wahrscheinlich, daß das Metall direkt nur an einer der Gruppen fixiert ist. Eine ähnliche Chromoisomerie besteht bei den Nitranilinen, deren zum Teil längst bekannten roten und gelben Modifikationen unverändert und beide monomolekular in Lösung überzuführen sind. Von einem Nitranilin der Form $\text{Ar} \left\langle \begin{array}{l} \text{NHR} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$ wurden sogar 4 Formen, 2 gelbe und 2 rote, aufgefunden.

Vf. fügt diesen noch unerklärten Chromoisomerien als neu entdeckt die der Salze aus Aminoazobenzolen hinzu und erklärt sie als Strukturisomerie. Es existieren: 1. orangefarbene, echte Azosalze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{X}$, stabilisiert als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{X}$ mit azobenzolähnlichem Spektrum und 2. violette, chinoide Salze $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{X}$ mit chinoidem Bandenspektrum. Auch die

Ursache des *Farbwechsels* des *Helianthins* ist damit erkannt. Die gelben Alkalisalze sind Azosalze, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Me}$, der freie violette Farbstoff

ein inneres chinoides Salz, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}$, und auch die rote Farbe in saurer, wss. Lsg. durch chinoide Salze, bezw. Ionen bedingt. (Chem.-Ztg. 31. 943—45. 24/9. Vortrag. auf der 79. Versamml. der Gesellsch. deutscher Naturf. u. Ärzte. Dresden.)

LEITMACH.

W. R. Lang, *Ein Benzolmodell in einer Ebene für Lehrzwecke*. Das Modell

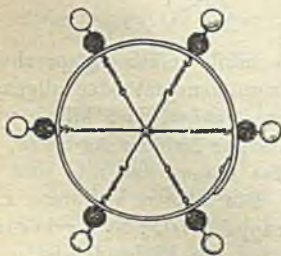


Fig. 45.

zeigt Fig. 45. Es erklärt die Gleichwertigkeit der 6 H-Atome, die Bildung des Benzols als Zerstellungsprod. anderer aromatischer Verb., die B. von Hexaadditionsprodd. (und nicht mehr) und das Aufbrechen dieser zu Trisubstitutionsprodd., die B. von 3 Disubstitutionsprodd., und die „gesättigte“ Natur des Benzols, wobei die Tetralenz des C-Atoms (unter Anwendung der ARMSTRONG-BAEYERSCHEN oder CLAUSSCHEN Formel) zur Geltung kommt. Das Modell kann leicht selbst hergestellt werden aus einem biegsamen Ringband, starkem Draht, Spiralfedern und ver-

schiedenfarbigem Kork für C- und H-Atome oder auch bezogen werden von BAIRD and TATLOCK, London E. C. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 942—44. Juni. Univ. of Toronto. Chem. Lab.)

BLOCH.

Haavard Martinsen, *Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung*. Zweite Mitteilung. Der Inhalt der ersten Mitteilung (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 385; C. 1905. I. 438) wird ausführlich rekapituliert. Um zweifelhafte Punkte aufzuklären, muß eine Substanz mit bequemer Nitriergeschwindigkeit gefunden werden. Es wird

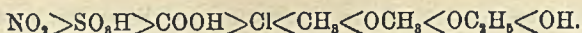
also eine große Zahl von substituierten, aromatischen KW-stoffen untersucht. Ferner wird der Einfluß der Temperatur (25 u. 35°), sowie der Konzentration des Mediums [H_2SO_4 von der D. 1,84 (95%) und Monohydrat] studiert. Die verbrauchte HNO_3 wird nitrometrisch verfolgt [HNO_3 von der D. 1,400 (15/4°)]. Die Sulfurierung verläuft so langsam, daß sie den Verlauf der Nitrierung nicht stört und man in den meisten Fällen genügende Konstanz der (bimolekularen) Reaktionskonstanten erhält.

Untersucht werden: 1. *4,6-Dinitro-m-xylol*, das bequem reagiert, aber wl. ist u. das Reaktionsprod. während der Rk. ausfallen läßt. Es entsteht praktisch nur *2,4,6-Trinitro-m-xylol*. — 2. *2,4-Dinitromesitylen*, das schnell reagiert, aber noch schwerer l. ist. — 3. *p-Chlornitrobenzol*, das praktisch nur *1,3-Dinitro-4-chlorbenzol* liefert und eine sehr bequeme Reaktionsgeschwindigkeit besitzt. — 4. *o-Chlornitrobenzol* reagiert zu rasch; es liefert das gleiche Prod. — 5. *m-Chlornitrobenzol* reagiert etwas rascher als die p-Verb. u. liefert fast ausschließlich *1,2-Dinitro-4-chlorbenzol*. — 6. *2,4-Dinitroanisol* gibt *2,4,6-Trinitroanisol*; das p-Nitroanisol reagiert momentan. — 7. *2,4-Dinitrophenol*. Die p-Nitroverb. reagiert momentan. Bei 6. u. 7. liegt die Gefahr der Verseifung nahe und B. von Pikrinsäure, doch tritt Verseifung erst nach der Nitrierung auf; bei 7. verseift schon die 95%ig. S., bei 6. nur die monohydratische. — 8. *2,4-Dinitrophenol*. — 9. *Nitrobenzol* wird in monohydratischer S. untersucht. — 10. *Benzolsulfosäure*. Die Sulfogruppe hemmt, doch verläuft die Rk. in gewöhnlicher Schwefelsäure noch immer für eine genaue Unters. zu schnell, in absoluter weit langsamer. Nebenher wird festgestellt, daß Bzl. in schwefelsaurer Lsg. momentan sulfuriert wird. Die Sulfurierungsgeschwindigkeit läßt sich aus der Geschwindigkeit der Einw. von HNO_3 erkennen. — 11. *m-Nitrobenzolsulfosäure* kann bei 25° in gewöhnlicher Schwefelsäure nicht weiter nitriert werden. — 12. *Benzoessäure* wird in 95%ig. Schwefelsäure fast unmeßbar schnell nitriert, in monohydratischer weit langsamer.

Ein erheblicher Zusatz von P_2O_5 (50 g in 250 ccm S.) ändert die Nitrierungsgeschwindigkeit nicht.

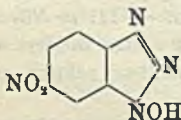
Zu weiteren Studien empfehlen sich am meisten das 4,6-Dinitro-m-xylol und namentlich das p-Chlornitrobenzol, vielleicht auch die Nitroxylsulfosäure, doch ist diese ionisiert. Und die SS. nehmen eine Ausnahmestellung ein, da für sie die Reaktionskonstanten beim Übergang von der monohydratischen zur 95%ig. S. außerordentlich stark anwachsen (auf den 10–20-fachen Wert), während die Vergrößerung bei den anderen Substanzen nur etwa die 3-fache ist. Der Grund zu dieser Verschiedenheit ist voraussichtlich die Ionisation der SS. in der konz. H_2SO_4 , die aber anders als in W. sein müßte, da 2,4-Dinitrophenol in W. eine stärkere S. als Benzoessäure ist, während sich hier das Dinitrophenol n. verhält und die Benzoessäure anomal, wie die starke Benzolsulfosäure.

Der Temperaturkoeffizient $\frac{K_{25}}{K_{16}}$ ist durchweg ca. 3, also relativ hoch; doch sind nur neutrale Körper, keine SS. nach dieser Richtung untersucht. Die Größe der Nitrierkonstante des Nitrobenzols nimmt vom Medium H_2SO_4 0,3 H_2O bis zum Medium H_2SO_4 0,04 SO_2 mit abnehmendem Wassergehalt fast geradlinig ab. Es scheint also kein Parallelismus zwischen Leitvermögen und Nitriergeschwindigkeit zu existieren, doch liegen die Verhältnisse kompliziert, da ein Gemisch von H_2SO_4 und HNO_3 vorliegt, in dem Ionen, Säuremolekeln und Anhydrid vorhanden ist. Da der Phosphorpentoxydzusatz wirkungslos ist, kann man die Schwefelsäure nicht nur als wasserentziehendes Mittel ansehen. Leitvermögensmessungen geben hier vielleicht Aufschluß. Zum Schluß wird die hemmende oder beschleunigende Wrkg. von Substitutionen auf die Nitrierungsgeschwindigkeit untersucht. Cl hemmt bald, bald beschleunigt es. Setzt man Cl als neutral in die Mitte der Reihe, die hemmenden Gruppen links, die beschleunigenden rechts, so ergibt sich folgendes Bild:



Alle hemmenden Substituenten orientieren die eintretende Nitrogruppe in die *m*-Stellung zu sich selbst. (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 605—34. 28/6. [Mai.] Kristiania. Lab. d. techn. Schule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen*. I. Abhandlung. Im Anschluß an frühere vorläufige Verss. (v. ROTHENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2056; C. 93. II. 801) hat Vf. die Einw. von Hydrazinhydrat auf Nitro- und Nitrosoverb. untersuchen lassen u. berichtet in den folgenden Abhandlungen über die bisherigen Resultate. Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrophenol und β -Nitrophthalsäure werden durch Hydrazinhydrat zu den entsprechenden Aminoverbb. reduziert, während *m*- u. *p*-Nitrobenzoesäure nicht verändert werden. Alkoh. Hydrazinhydrat erwies sich als bequemes Mittel, Dinitroverb. in Nitroaminoverbb. überzuführen, dagegen ist es bisher nie gelungen, auf diesem Wege zur Diaminoverb. zu gelangen. Die nachfolgenden Abhandlungen beschäftigen sich speziell mit der 3,5- und 2,4-Dinitrobenzoesäure. Beim 1,2,4-Chlor- oder Bromdinitrobenzol und beim Pikrylchlorid war schon früher (CURTIUS, DEDICHEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 258; C. 94. II. 841) beobachtet worden, daß Hydrazinhydrat keine, auch keine partielle Reduktion, sondern nur Ersatz der Halogenatome durch den Hydrazinorest bewirkt. Auch bei weiterer Einw. von Hydrazinhydrat auf das so entstehende 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin tritt keine Reduktion, sondern nur Orthokondensation zu *m*-Nitrobenzolazimidol von nebenstehender Konstitution ein, die durch die Alkaliwirkung des Hydrazinhydrats zustande kommt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 233—37. 12/9. Heidelberg. Chem. Inst. POSNER.



d Univ.)

Theodor Curtius, *Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen*. II. Abhandlung. *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester*. (Bearbeitet von Adolf Riedel.) Läßt man Hydrazinhydrat in kleinem Überschuß auf eine verd. Lsg. von 3,5-Dinitrobenzoesäureester in absol. A. einwirken, so entsteht 3,5-Dinitrobenzhydrazid, während überschüssiges Hydrazinhydrat mit einer konz. alkoh. Lsg. desselben Esters Nitroaminobenzhydrazid liefert. Als erstes Zwischenprod. bei der Reduktion der Dinitrobenzoesäure entsteht das Diammoniumsalz der Dinitrobenzoesäure, dann das Diammoniumsalz der Nitroaminobenzoesäure. Die zweite Nitrogruppe ließ sich nicht reduzieren.

3,5-Dinitrobenzhydrazid, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4 = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONHNH}_2$. Aus 10 g 3,5-Dinitrobenzoesäureester in 100 ccm absol. A. beim Kochen mit 3 g Hydrazinhydrat (8—12 Stdn.). Gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 158°, ll. in h. Eg., A., W., Alkalien, wl. in SS., unl. in Ä., Bzl., Lg. Die wss. Lsg. reduziert in der Wärme FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. AgNO_3 . — Na-Salz, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4\text{Na} = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONNaNH}_2$. In alkoh. Lsg. mit Natriumalkoholat, wl. in A., unl. in Ä., ll. in W. Verknistert beim Erhitzen. — Benzal-3,5-dinitrobenzoylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONHN} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Beim Schütteln einer heißen, wss. Lsg. von Dinitrobenzhydrazid mit Benzaldehyd. Schwach bräunliche Nadeln aus A. F. 262°. — Aceton-3,5-dinitrobenzoylhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONHN} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Aus Dinitrobenzhydrazid in h. W. und Aceton. Gelblichweiße Nadelchen aus A. F. 213,5°, unl. in W. und Ä., wl. in A. — Acetyl-3,5-dinitrobenzoylhydrazin, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4 = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CONHNHCO} \cdot \text{CH}_3$. Aus Dinitrobenzhydrazid beim Ver-

reiben und Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Gelblichweiße Nadelchen aus W. F. 201,5°, l. in h. W. und A., unl. in Ä.

3,5-Dinitrobenzazid, $C_7H_5O_5N_6 = (NO_2)_2C_6H_5CON_3$. Aus 5 g Hydrazid in verd. Eg. mit 5 g $NaNO_2$. Weißer, krystallinischer Nd. Verpufft beim Erhitzen. Unl. in W., l. in A. und Ä. Liefert beim Kochen mit Alkali Dinitrobenzoesäure und Stickstoffwasserstoffsäure. — *3,5-Dinitrobenzanilid*, $C_{13}H_9O_6N_3 = (NO_2)_2C_6H_5 \cdot CONHC_6H_5$. Aus dem Dinitrobenzazid beim Kochen mit Anilin. Bräunliche Nadeln. F. 234°, unl. in W., A. und Ä. — *3,5-Dinitrophenyläthylurethan*, $(NO_2)_2C_6H_5NHCOOC_2H_5(?)$, entsteht anscheinend beim Kochen des Dinitrobenzazids mit absol. A. Rotes Öl, das beim Kochen mit Salzsäure 3,5-Dinitranilin liefert. Kocht man das Dinitrobenzazid mit absol. Methylalkohol, so entsteht nicht ein entsprechendes Prod., sondern Dinitrobenzoesäuremethylester und Stickstoffwasserstoffsäure. — *s-Bis-3,5-dinitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_9O_6N_6 = CO[NHC_6H_3(NO_2)_2]_2$. Aus Dinitrobenzazid beim Kochen mit W. neben Dinitranilin. Gelbliche Nadeln aus A. + W. F. 265°, unl. in Ä., wl. in h. A. — *3,5-Dinitranilin*. Das Chlorhydrat dieser Base wurde in trockenem Ä. dargestellt. Wasserhelle Blättchen, die schon durch die Feuchtigkeit der Luft dissoziierten. — *Acetyl-3,5-dinitranilin*, $C_8H_7O_6N_3$. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg. F. 191°, ll. in h. Eg. und A., wl. in W., unl. in Ä. — *Bis-3,5-dinitrobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_9O_{10}N_6 = (NO_2)_2C_6H_5 \cdot CONHNHCO \cdot C_6H_5(NO_2)_2$. Aus 2 g Dinitrobenzhydrazid mit 0,5 g Jod in wenig A. beim Erhitzen. Gelber, pulveriger Nd. F. 276°, unl. in W., Ä. und SS., swl. in A. und Eg., ll. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 . Wird von alkoh. HCl bei 100° unter B. von Hydrazin und Dinitrobenzol gespaltet. — Na-Verb., $C_{14}H_9O_{10}N_6Na_2$. Brauner, krystallinischer Nd. beim Verdampfen der wss. Lsg., unl. in Ä., swl. in A., ll. in W. Verknistert beim Erhitzen.

3,5-Nitroaminobenzhydrazid, $C_7H_5O_5N_4 = NH_2NHCOC_6H_3(NO_2)_2(NH_2)$. Bei 24-stdg. Kochen von 10 g Dinitrobenzoesäureester in 30 ccm absol. A. mit 15 g Hydrazinhydrat. Gelbrotes, krystallinisches Pulver. Gelbrote bis braune Blättchen aus W. F. 221°, l. in h. W., Alkalien, SS. und Eg., wl. in h. A. und unl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. Reduziert ammoniakalische $AgNO_3$ u. FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. Als Nebenprod. entsteht das schon oben beschriebene Bis-3,5-dinitrobenzoylhydrazin (F. 283—284°).

Kocht man 20 g 3,5-Dinitrobenzoesäure in 50 ccm absol. A. mit 10 g Hydrazinhydrat, so entsteht zuerst das Diammoniumsalz der Dinitrobenzoesäure, $C_7H_5O_5N_4$ (Gelblichweiße Nadelchen. F. 168°, ll. in h. W. und A., unl. in Ä. Reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ und FEHLINGSche Lsg. in der Kälte.) Bei weiterem Kochen mit Hydrazinhydrat entsteht daraus das Diammoniumsalz der *3,5-Nitroaminobenzoesäure*. Gelbrote Nadelchen aus A. F. 207° unter Zers. Kocht man 3 g Nitroaminobenzoesäureester in 30 ccm absol. A. 24 Stdn. mit 4 g Hydrazinhydrat, so entsteht das vorstehend schon beschriebene *3,5-Nitroaminobenzhydrazid*. Erwärmt man dasselbe mit konz. Salzsäure, so entsteht ein Chlorhydrat $C_7H_5O_3N_4 \cdot 2HCl$, das mit A. gefällt wird. Rötlichgraues Pulver. F. 225—226°, sl. in W., wl. in A., unl. in Ä. Bräunliche Krystalle aus konz. Salzsäure.

Benzal-3,5-nitroaminobenzoylhydrazin, $C_{14}H_{11}O_5N_4 = (NO_2)(NH_2)C_6H_5 \cdot CO \cdot NHN : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Nitroaminobenzhydrazid in h., verd. Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd. Gelbe, prismatische Nadeln aus A. F. 247—248°, unl. in W. u. Ä., swl. in Chlf. und Bzl., ll. in A. und Eg. — *m-Oxybenzal-3,5-nitroaminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{11}O_4N_4 = (NO_2)(NH_2)C_6H_5 \cdot CONHN : CH \cdot C_6H_4OH$. Aus je 1 g Hydrazid und m-Oxybenzaldehyd in h. W. Rotbraune Blättchen aus verd. A. F. 242°, unl. in W. und Ä., ll. in A. — *m-Nitrobenzal-3,5-nitroaminobenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{11}O_5N_5 = (NO_2)(NH_2)C_6H_5 \cdot CONHN : CH \cdot C_6H_4NO_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd analog. Gelbe Nadelchen aus verd. A. F. 240°, unl. in W. und Ä. — *Aceton-*

3,5-nitroaminobenzoylhydrazin, $C_{10}H_{13}O_3N_4 = (NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CONHN : C(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazid in h. W. mit Aceton. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 208°, unl. in Ä., wl. in W., ll. in A. — *Triacetyl-3,5-nitroaminobenzoylhydrazin*, $C_{13}H_{14}O_6N_4 = (NO_2)(NHCO \cdot CH_3)_3C_6H_3 \cdot CON(CO \cdot CH_3)NH(CO \cdot CH_3)$. Aus 1 g Nitroaminobenzhydrazid beim Erwärmen mit 3 g Essigsäureanhydrid. Schwefelgelbe Würzchen aus W. F. 256°, unl. in Ä., l. in h. Eg., A. und W. — *Dibenzoyl-3,5-nitroaminobenzoylhydrazin*, $C_{21}H_{16}O_5N_4 = (NO_2)(NHCO \cdot C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot CONHNCO \cdot C_6H_5$. Aus dem Nitroaminobenzhydrazid nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Bräunliche Nadeln aus A. F. 236°, unl. in W. und Ä., ll. in A.

3,5-Nitrooxybenzazid, $C_7H_4O_4N_4 = (NO_2)(OH)C_6H_3CON_3$. Aus 5 g Nitroaminobenzhydrazid in w., verd. Eg. mit 10 g $NaNO_2$ in W. Rötlichgelber, flockiger Nd., unl. in W., wl. in Ä. und A. Verpufft beim Erhitzen lebhaft. — *3,5-Nitrooxybenz-anilid*, $C_{13}H_{10}O_4N_2 = (NO_2)(OH)C_6H_3 \cdot CONHC_6H_5$. Aus 2 g Nitrooxyazid beim Erhitzen mit Anilin. Weiße Nadeln aus verd. Eg. F. 232°, unl. in W. und Ä., l. in A., ll. in Eg. Beim Kochen mit absol. A. liefert das Nitrooxybenzazid *Nitrooxyphenyläthylurethan*, $(NO_2)(OH)C_6H_3NHCOOC_2H_5$. Rotes Öl, das beim Erwärmen mit Natronlauge 3,5-Nitroaminophenol liefert. 3,5-Nitrooxybenzazid gibt beim Kochen mit W. nur wenig Nitroaminophenol; als Hauptprod. entsteht anscheinend *s-Bis-3,5-nitrooxyphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}O_7N_4 = CO[NHC_6H_3(NO_2)(OH)]_2$, der aber nicht rein erhalten werden konnte. Rotbraune, amorphe M., unl. in W. und Ä., swl. in A. Verkohlt bei 260–270°, ohne zu schm. — *Bis-3,5-nitroaminobenzoylhydrazin*, $C_{11}H_{13}O_6N_6 = (NO_2)(NH_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot NHNH \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2)(NO_2)$. Aus 4 g Nitroaminobenzhydrazid beim Kochen mit Jod und A. Gelber, feinkörniger Körper. F. 263–264°, unl. in Ä., wl. in W., A., Eg., ll. in SS. und Alkalien. Wird durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure gespalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 238–63. 12/9. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Croner, *Oxydation aromatischer Amine mittels Mangansalz unter Bildung von Farbstoffen*. Atoxyl ist p-aminophenylarsinsaures Natron (EHRlich, BERTHEIM, S. 898) und ließ sich vom Vf. nachweisen, indem er 10 ccm einer wss. 0,2%ig. Lsg. mit 10 Tropfen einer 8%ig. Fe-freien $MnCl_2$ -Lsg. und 3 Tropfen 20%ig. Ammoniak versetzte. Der weiße Nd. von $Mn(OH)_2$ oxydierte sich durch Aufnahme von Luft-O in wenigen Sekunden zu $Mn(OH)_3$, dieses aber löste sich bei Zusatz eines mäßigen Überschusses H_2SO_4 vollkommen klar unter intensiver Rotfärbung der Fl. auf. Ggw. von HCN und HCNS hemmt die Rk. Diese Farbkr. ließ sich auf eine ganze Reihe aromatischer Amine übertragen; beobachtet wurde aber, daß auf diese Weise Nitroverb. wie Nitroanilin, Nitrotoluidin nicht in Farbstoff übergeführt wurden, und daß die Farbstoffbildung auch sonst nur eintrat, wenn einer der Aminwasserstoffe erhalten war und das den einen Aminwasserstoff ersetzende Radikal keinen Säurecharakter hatte wie bei Acet- und Benzanilid. Im folgenden sind die mit positivem Erfolge untersuchten Amine angegeben, die Art der Farbe nach dem Zusatz der H_2SO_4 und die Art der Löslichkeit des Farbstoffs in Amylalkohol.

Anilin, zuerst violett, dann grün; unl. m-Toluidin, über Blau in Violett; violett l. p-Toluidin, carminrot; rot l. 1,2,4-Xylidin, violett; violett l. 1,3,4-Xylidin, ebenso. 1,4,5-Xylidin rosaviolett; rotviolett l. o-Chloranilin, über Rosa, Violett in Blau; schmutzigblau l. m-Chloranilin, über Rosa in Violett; mit blaugrüner Farbe l., wss. Schicht lila. p-Chloranilin, rot; rot l. m-Bromanilin, über Rosa in Violett; schmutzig blaugrün l. p-Bromanilin, rot; rot l. Monoäthylanilin, über Gelb in Grasgrün, konz. blau; blau l., wss. Schicht grün. Diphenylamin, violett; unl. Aminophenylarsinsaures Na (Atoxyl), rot; unl. Phenylglykokoll, über Blau in Grün; unl. Phenylendiamin, rosa; unl. Aminophenol, rosa; rosa l., wss. Schicht violett. Sulfanilsäure, rot; unl. p-Aminobenzophenon, violett; rosa l., wss. Schicht violett.

o-Aminobenzoesäure, über Rosa und Violett in Braun; rosa l. m-Aminobenzoesäure, violett; schmutzig weinrot l. p-Aminobenzoesäure, rotviolett; rot l. o-Anisidin, über Violett in Rot, violett l. p-Anisidin, violett; violett wl. Toluyldiamin, rot; rot l. Aminosalicylsäure, rotviolett; rosa l. Naphthylamin, blau; blau l.

Ersetzt man das Mn-Salz durch Salze des Fe, Ni, Cr oder Cu, so verläuft die Rk. in der Regel negativ. Ausnahmen bilden bei Verwendung von FeCl_3 : 1,3,4-Xylidin, schwach rot; l. Diphenylamin, langsam violett. Phenylendiamin, langsam rosa. Aminophenol, violett. o-Aminobenzoesäure, braun; rosa l. p-Anisidin, violett. Aminosalicylsäure, violett; unl. (Chem.-Ztg. 31. 948—49. 21/9. K. Inst. f. Infektionskrankheiten [Chem. Abt. Geh. Rat Prof. PROSKAUER.] LEIMBACH.

Franz Erban und Arthur Mebus, *Studien über die Diazotierung des p-Nitroanilins als Sulfat*. Es wurden vergleichende Verss. über die Diazotierung von p-Nitroanilin in salzsaurer und in schwefelsaurer Lsg. angestellt, und zwar wurden auf 1 Mol. p-Nitroanilin 2,5 Mol. HCl und 3, 4, 5 und 6 Äquivalente H_2SO_4 angewandt. Von den resultierenden Diazolsgg. wurden aliquote Teile in verschiedenartiger Weise, nämlich unter Verwendung von Na-Acetat, Borax, KBr, NH_4 -Oxalat, Soda und Rhodankalium, neutralisiert, und die so erhaltenen Bäder auf ihr Färbvermögen und auf ihre Haltbarkeit untersucht, indem sie einmal in frischem Zustande und dann wieder nach mehrstündigem Stehen zum Ausfärben von mit β -Naphthol gebeiztem Kattun verwandt, u. die Färbungen auf Nuance u. Echtheit geprüft wurden. Es zeigte sich, daß die Diazotierung des p-Nitroanilins als Sulfat gute Resultate ergibt, wenn man auf 1 Mol. p-Nitroanilin 4 Äquivalente = 2 Mol. H_2SO_4 anwendet, wogegen bei Benutzung von HCl nur 2,5 Äquivalente S. erforderlich sind, um aus 1 Mol. p-Nitroanilin und 1 Mol. Na-Nitrit eine klare und brauchbare Diazolsg. herzustellen. Es zeigte sich ferner, daß die aus 1 Mol. p-Nitroanilin, 1 Mol. Nitrit und 2 Mol. H_2SO_4 bereitete Diazolsg. schon durch 1,4 Äquivalente Soda oder NaOH neutralisiert wird, während man erwarten sollte, daß 2 Äquivalente Alkali hierzu erforderlich sein würden. (Chem.-Ztg. 31. 663—65. 3/7. 678—79. 6/7. 687—88. 10/7. Wien. Lab. f. chem. Technologie org. Stoffe an der techn. Hochschule.)

HENLE.

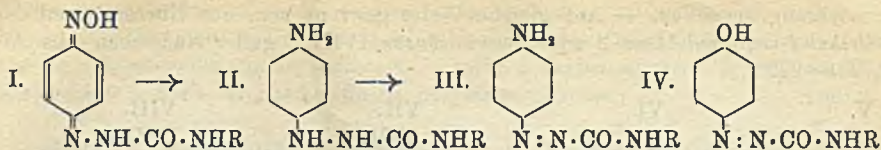
Raphael Meldola und James Gordon Hay, *Die Diazotierung von Dinitroanisidinen und verwandten Verbindungen*. Die Fortsetzung der Verss. über die Abspaltung einer Nitrogruppe beim Diazotieren von Dinitroanisidinen bestätigt die früher (MELDOLA, STEPHANS, Journ. Chem. Soc. London 89. 923; C. 1906. II. 511) gemachte Erfahrung, daß eine Nitrogruppe nur dann austritt, wenn sie selbst in o- oder p-Stellung zur Diazoniumgruppe steht, und ferner eine zweite Nitrogruppe der ersten benachbart ist. Daß bei diesen Rkk. das Methoxyl einen lockeren Einfluß ausübt, folgt aus dem Verhalten des neu dargestellten 2,3-Dinitro-4-aminophenols, das in gewöhnlicher Weise diazotiert werden kann, während sein Methyläther (MELDOLA, EYRE, Journ. Chem. Soc. London 81. 988; C. 1902. II. 696) unter gleichen Bedingungen eine Nitrogruppe verliert. Die Erklärung dieses Unterschiedes liegt darin, daß im ersteren Fall ein relativ beständiges p-Diazooxyd entsteht, im anderen aber nur unter Austritt von NO_2 o-Chinondiazid gebildet werden kann.

Experimentelles. 3,5-Dinitro-o-anisidin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ (Darst. nach BLANKSMA, Proc. K. Akad. Wetensch. 5. 650), bildet rote Nadeln mit grünem Metallglanz aus Eg., F. 181°. Das in H_2SO_4 dargestellte Diazoniumsalz enthält noch beide NO_2 ; denn durch Kuppeln mit β -Naphthol entsteht die Azoverb. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$, dunkle, metallisch glänzende Blättchen aus Anilin oder Essigsäureanhydrid, F. 291° (Zers.), l. in konz. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe, während beim Kochen des Diazoniumsulfates mit Jodwasserstoff Joddinitroanisol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3\text{J}$, gelbbraune Nadeln aus A.,

F. 141,5°, entsteht. Die Diazotierung in Eg. gelingt nicht. — *3,5-Dinitro-p-anisidin* (Journ. Chem. Soc. London 87. 1199; C. 1905. II. 1246) muß ebenfalls in schwefelsaurer Lsg. diazotiert werden; das Diazoniumsalz liefert mit β -Naphthol in alkal. Lsg. die *Azoverb.* $C_{17}H_{13}O_6N_4$, rote Nadeln mit grünem Glanz aus Eg., F. 226°, und beim Kochen mit Jodwasserstoff das entsprechende *Joddinitroanisol*, $C_7H_6O_3N_2J$, braungelbe Prismen aus A. oder Eg., F. 161—162°. — Im Laufe der Darst. des *3,5-Dinitro-p-anisidins* wurden folgende Körper näher untersucht: *Dinitrodibenzoyl-3,5-dinitro-p-aminophenol* verliert bei der Einw. von k. alkoh. Lsg. von NaOH die *O-Nitrobenzoylgruppe* und geht über in *Verb.* $C_{13}H_9O_3N_4$, farblose Nadeln aus A., F. 215,5°, die mit Dimethylsulfat und Alkali den *Methyläther* $C_{14}H_{10}O_3N_4$, Nadeln aus Eg., F. 174—175°, liefert. Aus diesem kann die *N-Nitrobenzoylgruppe* nicht herausgenommen werden, ohne daß völlige Zers. oder gleichzeitige Entmethylierung eintritt. Zur Darst. des Anisidins wird daher durch konz. H_2SO_4 das *Dinitro-p-aminophenol* aus der *Dinitrodibenzoylverb.* frei gemacht u. mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert.

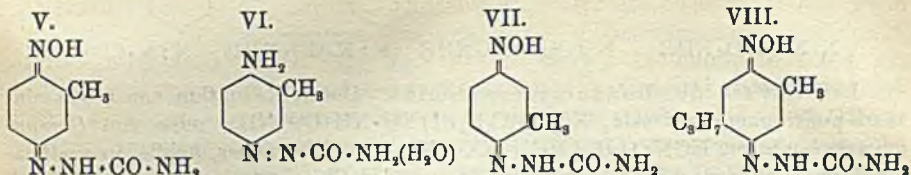
Beim Eintragen von 5 g *3-Nitro-4-acetylaminophenol* (REVERDIN, DRESEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4452; C. 1905. I. 80) in 35 ccm eiskalter HNO_3 (D. 1,42) erhält man *2,3-Dinitro-4-acetylaminophenol*, $C_8H_7O_6N_3$, gelbe Nadeln aus h. W. oder verd. Essigsäure, F. 199,5° (Zers.). Die Stellung der Nitrogruppe wird durch Überführung in *2,3-Dinitro-p-anisidin* (MELDOLA, EYRE, Journ. Chem. Soc. London 81. 990; C. 1902. II. 696) bewiesen. Das Phenol geht bei 3—4-stdg. Erwärmen mit Anilin in *7-Nitro-6-oxy-1-phenyl-2-methylbenzimidazol*, $C_{14}H_{11}O_3N_3$, gelbbraunes, mikrokristallinisches Pulver aus verd. A., F. 200—203,5°, über, womit die Beweglichkeit der 3-Nitrogruppe nachgewiesen ist. Alkali zers. das Phenol leicht, so daß die hydrolytische Abspaltung der Acetylgruppe durch kurzes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 ausgeführt werden muß, worauf wegen der Unbeständigkeit des *Dinitroaminophenols* sofort mit Eis gekühlt und dann auf Eis gegossen werden muß; der rote kristallinische Nd. konnte nicht analysenrein erhalten werden. Kocht man das in Eg. u. etwas H_2SO_4 diazotierte *Dinitroaminophenol* mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht *Joddinitrophenol*, $C_6H_5O_3N_2J$, braungelbe Schuppen aus verd. A., F. 140°; analog liefert Kupferchlorür *Chlordinitrophenol*, $C_6H_5O_3N_2Cl$, farblose Prismen aus A., F. 127°. Letzteres läßt sich mit Zinkstaub und Eg. zum *o-Diamin* reduzieren, das sich mit Phenanthrenchinon zum *Azin*, $C_{30}H_{11}ON_2Cl$, orange Nadeln aus verd. A., F. 131°, kondensiert. — Die Diazotierung in Eg. ergibt dasselbe Resultat. — Unter analogen Bedingungen entsteht aus *2,3-Dinitro-p-anisidin* *Jodnitroresorcinmonomethyläther*, $C_7H_5O_4NJ$, gelbbraune Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 87°; hierbei wurde eine geringe Menge einer roten, kristallinischen, mit Wasserdampf flüchtigen, phenolartigen Verb., F. 143,5°, beobachtet. Beim Verkochen der unter Ausschluß von Mineralsäure dargestellten *Diazoverb.* mit Kupferchlorür entsteht hauptsächlich *4-Chlor-2-nitrophenol*, F. 87°, so daß also $CuCl$ gleichzeitig chlorierend und reduzierend gewirkt hat. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1474—85. Sept. Finsbury. City and Guilds Technical College.) FRANZ.

W. Borsche und A. Reclaire, *Über aromatisch-aliphatische p-Aminoazoverbindungen*. Die Kondensationsprodd. aus Chinonoximen und Carbaminsäurehydraziden (I) (vgl. BORSCHÉ, LIEBIGS Ann. 343. 176; C. 1906. I. 836) gehen durch Reduktion und darauffolgende Oxydation in aromatisch-aliphatische *p-Aminoazoverbb.* von dem noch unbekanntem Typus III über, der den von BORSCHÉ als *p-Oxyazoverbb.* charakterisierten, sogenannten Chinonmonosemicarbazonen (IV.) entspricht. Vff. haben Darst. und Eigenschaften der einfachsten Vertreter dieser neuen Körperklasse untersucht.

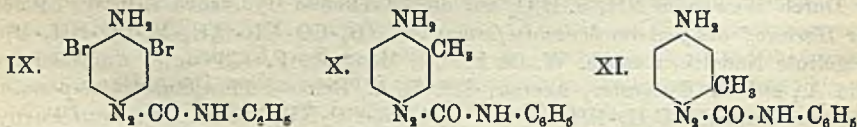


I. Derivate des Benzolazofornamids. Durch Reduktion von Carbin-säure-p-nitrophenylhydrazid, $\text{NO}_2 \cdot (4)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (1)\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, oder von *Chinon-oximsemicarbazon*, $\text{HON} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (grünlichbraunes, bei 247° verpuffendes Krystallpulver), mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ erhält man das Chlorhydrat des *p-Aminobenzolhydrazoformamids* (II.), farblose Blättchen aus verd. HCl ; zers. sich bei $195-196^\circ$. — Durch NH_3 fällt aus der wss. Lösung in farblosen Nadelchen die freie Base $\text{NH}_2 \cdot (4)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (1)\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; dieselbe ist äußerst unbeständig und oxydiert sich an der Luft fast momentan zur Azoverb. — Das Chlorhydrat liefert mit Kaliumcyanat und etwas Na-Acetat in W. das *p-Carbaminobenzolhydrazoformamid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (4)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (1)\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; weiße, perlmutterglänzende Blättchen; F. $201-202^\circ$ unter lebhaftem Aufschäumen; ll. in h. W. — *Benzal-p-aminobenzolhydrazoformamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, durch Versetzen der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Na-Acetat und Benzaldehyd; bildet gelblichweiße Blättchen aus verd. A.; F. 204° unter Gasentw.; wird beim Liegen an der Luft schnell angegriffen. — Leitet man durch die mit NH_3 versetzte wss. Lsg. des Chlorhydrats der Hydrazoverb. einen langsamen Luftstrom, so fällt das *p-Aminobenzolazofornamid* (III.), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus. Dasselbe enthält 1 Mol. H_2O , wahrscheinlich in Hydratform, und verliert dieses selbst bei mehrtägigem Liegen im Vakuumexsiccator nicht. Dunkelrote Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer aus Essigester; F. (bei mäßig schnellem Erwärmen) $125-126^\circ$ unter lebhafter Gasentw.; ll. in sd. W., A. und Essigester; swl. in Ä. und Bzl. Bei längerem Kochen mit W. tritt Zers. ein. Aus der gelben Lsg. in verd. HCl fällt, selbst nach dem Eindampfen, durch NH_3 unveränderte Base. Durch Einw. von konz. HCl entsteht ein grünlichgelbes Chlorhydrat. Versetzt man dieses in der Kälte mit Nitritlag., dann mit Na-Acetat und Phenol, so erhält man eine in wss. NH_3 mit blauroter Farbe l. Oxyazoverb. Kalte KOH u. NaOH wirken langsam; beim Erwärmen tritt Zers. ein: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$. — Durch Einw. von NH_3 u. H_2O_2 auf die betreffende Hydrazoverb. in W. entsteht der *Harnstoff des p-Aminobenzolazofornamids*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ziegelrote Nadelchen aus h. W. (in kleinen Mengen); F. 178° unter Aufschäumen; l. in A., swl. in Essigester, Aceton, unl. in Ä., Bzl. — *Phenylcarbamino-p-aminobenzolazofornamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, durch Einw. von Phenylisocyanat in Benzol. Gelbrote Nadeln aus Methylalkohol; zers. sich bei 202° . — *Benzoyl-p-aminobenzolazofornamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, aus Aminobenzolazofornamid und Benzoylchlorid in Pyridin. Orangefarbene Nadelchen aus Aceton; F. 218° unter lebhafter Zers. — Bei der Einw. von Br auf die Lsg. des Amids in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat bildet sich *4-Amino-3,5 (?)-dibrombenzolazofornamid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; kleine, gelbe Nadelchen aus A. vom F. 183° . — *Nitroso-m-kresolsemicarbazon* (V.), aus Tolu chinon-o-oxim und Semicarbazidchlorhydrat in A., ist ein bräunliches, bei 220° verpuffendes Krystallpulver; swl. in den organischen Lösungsmitteln. — Wird mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ reduziert, NH_3 zugesetzt und Luft durchgesaugt, so erhält man *3-Methyl-4-aminobenzolazofornamid* (VI.); braunrote Nadelchen mit metallischgrünem Schimmer aus Aceton + Bzl. beim Verdunsten, F. $85-86^\circ$ unter lebhafter Gasentw. Ll. in A., Aceton, wl. in W., Ä., Bzl., Chlf. — *Tolu chinon-3-oxim-6-semicarbazon* (VII.) aus Nitroso-o-kresol, ist dem Isomeren sehr ähnlich; bräunliche Nadelchen aus sd. A., die bei 243° unter starker Rauch-

entwicklung verpuffen. — Auf gleiche Weise gewinnt man aus Nitrosothymol das *1-Methyl-4-isopropylchinon-2-oxim-5-semicarbazon* (VIII.), gelbe Nadelchen aus A.; F. 221—222°.



II. Derivate des Benzolazoformanilids. Durch Reduktion mit Sn + HCl von Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon, $\text{NOH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, oder von Phenylcarbaminsäure-p-nitrophenylhydrazid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (gelblichweiße, bei 220° schm. Nadelchen aus h. A.), und Behandeln des Chlorhydrats mit Na- oder NH_4 -Carbonat erhält man *Phenylcarbaminsäure-p-aminophenylhydrazid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; lange, farblose Nadeln aus verd. A., F. 187° unter Zers. — Das Chlorhydrat bildet farblose Nadelchen aus h. W., in dem es wl. ist; färbt sich oberhalb 190° violett unter Zers. — Durch Oxydation mittels Luft, wie beim entsprechenden Amid, oder besser mit HgO oder H_2O_2 gelangt man zum *p-Aminobenzolazoformanilid*, $\text{NH}_2 \cdot (4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (1) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; große, blutrote Kryställblätter von unregelmäßiger Begrenzung aus verd. Methyl- oder Äthylalkohol; F. 160—161° unter lebhafter Gasentw. — Die Salze sind nur in Ggw. freier S. beständig; sie färben Wolle und Seide bräunlichgelb. Das Chlorid bildet orangegelbe, aus feinen Nadelchen bestehende Flocken aus h. verd. HCl. — Oxalat, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, dunkelbraunes Krystallpulver, das sich bei 186—187° zersetzt. — Die Aminoazoverb. scheint auch die Eigenschaften einer schwachen S. zu besitzen, da sie in alkali-, bezw. NH_3 -haltigem W. merklich löslicher ist als in reinem W. — *Benzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gelbe Nadelchen aus Aceton; F. 219—220°. — *Phenylharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; rötlichgelbe Nadeln aus A.; zers. sich bei ca. 210°. — *Dibromsubstitutionsprodukt* (IX.?), durch Einw. von Br auf den Azokörper in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat. Gelbe Nadelchen aus A., F. 155—156°. — *3-Methyl-4-aminobenzolazoformanilid* (X.), aus dem Phenylcarbaminsäurehydrazon des Nitroso-m-kresols;

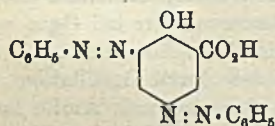


rotbraune Blätter aus Methylalkohol; zers. sich bei 150—151°. — *2-Methyl-4-aminobenzolazoformanilid* (XI.) wird erhalten aus Nitroso-o-kresolphenylcarbaminsäurehydrazon durch Erwärmen mit Sn + HCl, Versetzen mit NaOH und Durchsaugen von Luft. Dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenreflex; F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3806—15. 28/9. [15.8.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)
JOST.

W. Schaposchnikow, *Über eine neue Darstellungsmethode des Azophenins*. Man löst 3,5 g Chinondichlordiimin in 35 ccm Bzl., versetzt mit 11 g Anilin, fügt nach 24-stg. Stehen 35 ccm Ä. hinzu u. überläßt das Prod. einige Zeit sich selbst; alsdann saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Ä. aus und extrahiert sie zunächst mit h. W. u. dann mit A. Das zurückbleibende *Azophenin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4$, krystallisiert aus h. Bzl. in granatroten Nadeln, hat F. 240° und ist unl. in A., Ä. und k. Bzl. — *Chinondichlordiimin*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, wird zweckmäßig in der

Weise bereitet, daß man p-Phenylendiaminchlorhydrat in 10 Tln. W. und 2 Tln. 10%ig. HCl löst, unter Eiskühlung mit überschüssiger Chlorkalklsg. behandelt und aus Eg., A. oder Bzl. umkristallisiert. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 289—91. 15/9. Kiew. Lab. f. Farb- u. Faserstoffe im polytechn. Institut.) HENLE.

Eugen Grandmougin, J. R. Guisan u. H. Freimann, *Über Disazoderivate der Salicylsäure*. Durch Einw. von Phenyl diazoniumchlorid auf Salol in alkal. Lsg. entsteht nicht Salicylsäurephenylesterdisazobenzol (LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 263. 229), sondern *Oxyazobenzol*. — Zur Darst. von *Disbenzolzosalicylsäure*, $C_{16}H_{14}O_8N_4$



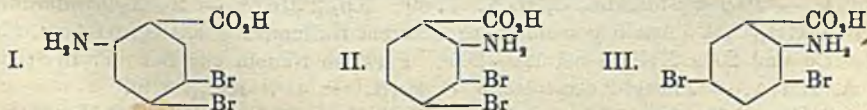
(Formel nebensteh.), diazotiert man 18,6 g Anilin in 60 cem HCl (20° Bé.) und 120 cem W. mit 15 g NaNO_2 in 60 cem W., fügt die Lösung zu 13,8 g Salicylsäure in 24 g NaOH und 300 cem W. unter Eiskühlung und läßt 5 Tage stehen. Rötlichbraune Nadeln (aus Chlf.), F. 218°; ll. in

Nitrobrzl., A., Eg., Aceton und Chlf. mit dunkelroter Farbe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orange u. wird beim Verdünnen rotviolett. Wl. in k., l. in w. Alkalien, fast unl. in Carbonaten. Gibt mit SnCl_2 und HCl Diaminosalicylsäure. — Neben der Disazoverb. entstehen *Benzoazosalicylsäure* und *Phenoltrisazobenzol*.

Die entsprechenden Toluolverbb. sind auf analoge Weise erhältlich. — *Diso-toluolazosalicylsäure*, $C_{21}H_{18}O_8N_4$, metallglänzende, dunkelviolette Krystalle, F. 170°. *Acetylverb.*, gelbe Krystalle, F. 173°. — *o-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{13}O_8N_3$, gelbbraune Nadeln, F. 191°. *Acetylverb.*, F. 145°. — *Phenoltrisazo-o-toluol*, $C_{27}H_{22}ON_6$, bronzefarbene Krystalle, F. 198°. *Acetylverb.*, orange Krystalle, F. 195°. — Nitrierte Amine geben mit Salicylsäure nur Monoazoderivate. Durch Einw. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Benzoazosalicylsäure entsteht *p-Nitrobenzolzosalicylsäure* und *Phenoldisazo-p-nitrobenzol*, $C_{13}H_{12}O_8N_6$; braune Nadeln (aus Nitrobenzol oder Tetrachloräthan), F. 278°. *Acetylverb.*, F. 208°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3450—53. 26/7. [28/9.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

Eug. Grandmougin u. H. Freimann, *Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die p-Oxybenzoesäure*. (Vgl. LIMPRICHT, FITZE, LIEBIGS Ann. 263. 236.) Bei der Einw. von Phenyl diazoniumchlorid auf p-Oxybenzoesäure in sodaalkal. Lsg. entsteht neben hauptsächlich gebildetem *Phenoldisazobenzol* etwas *Benzoazo-p-oxybenzoesäure*, $C_{13}H_{10}O_8N_3$; gelbe Krystalle (aus A. oder Eg.), F. 220°. — *Acetylverb.*, orangerote Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 198—199°. — Beim Kuppeln in ätzalkal. Lsg. entsteht neben Phenoldisazobenzol *Phenoltrisazobenzol*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3453—54. 27/7. [28/9.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

P. Friedländer und V. Laske, *Über die Konstitution der Greiff'schen Dibromanthranilsäure*. Die von WACHENDORF (LIEBIGS Ann. 185. 281) bei Einw. von Br auf o-Nitrotoluol erhaltene und von GREIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 288) als *Dibromanthranilsäure* erkannte Substanz ist entgegen der bisherigen Annahme (vgl. BEILSTEIN, III. Aufl. II. 1280) nicht von der Konstitution I. oder II., sondern von der Konstitution III., denn die über das Ca-Salz gereinigte S. ließ sich durch Ein-



tragen der Diazolsg. in viel sd. A. zur m,m-Dibrombenzoesäure, andererseits durch CO_2 -Abspaltung (aus dem Ag-Salz) zu o,p-Dibromanilin abbauen. Es kommt also

bei dieser Entstehung dem Br in erster Linie eine katalytisch, die Atomverschiebung (Wanderung des Nitrosauerstoffs zur CH_3 -Gruppe) begünstigende Rolle, und erst nachher eine bromierende Wrkg. auf die gebildete Anthranilsäure zu, so daß die eintretenden Br-Atome zur CO_2H -Gruppe in m-, zur NH_2 -Gruppe in o- u. p-Stellung treten. — Die gleiche Stellung der Bromatome dürfte auch der von DORSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 33. 36; vgl. BELSTEIN II. 1280. 1607) aus *Dibromisatin* erhaltenen Dibromanthranilsäure zugeschrieben werden müssen. (Monatshefte f. Chemie 28. 987—90. 14/7. [6/6.*] Wien. Chem. Lab. des K. K. Technol. Gewerbemuseums.)

BLOCH,

Fritz Ullmann, *Über Arylanthranilsäuren*. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2211; C. 1905. II. 245) beobachtet, daß *o*-Chlorbenzoesäure bei Ggw. von Kupferpulver mit sd. Anilin *Phenylanthranilsäure* in reichlicher Menge liefert. Er hat diese Rk. jetzt eingehender studiert und gefunden, daß durch Destillation gereinigte Chlorbenzoesäure ohne Ggw. von Katalysatoren sich nicht mit Anilin kondensieren läßt, daß aber manche Metallsalze, besonders Cu- und Fe-Salze, schon in äußerst geringer Menge (1 g Cu für 2000 kg Chlorbenzoesäure) als Katalysatoren wirken und die genannte Rk. herbeiführen. *o*-Brombenzoesäure u. *o*-Jodbenzoesäure scheinen dagegen auch ohne Ggw. von Katalysatoren *Phenylanthranilsäure* zu liefern. Weitere Verss. haben dann gezeigt, daß man an Stelle von Anilin auch andere aromatische Amine verwenden und so nach dieser Methode beliebige Arylanthranilsäuren darstellen kann. Zur Erzielung hoher Ausbeuten leistete hierbei ein Zusatz von Amylalkohol oder Nitrobenzol gute Dienste. Die so erhaltenen Arylanthranilsäuren sind wichtig als Ausgangsmaterial zur Darst. *unsymmetrischer Diphenylamin*derivate und durch ihre leichte Überführbarkeit in die entsprechenden *Acridon*derivate. Letztere entstehen entweder durch einfaches Erwärmen mit konz. H_2SO_4 oder, wenn diese Rk. versagt, durch Überführung in das Säurechlorid und Kondensation des letzteren mit Aluminiumchlorid. Die zahlreich erhaltenen Acridonderivate wurden auf ihre Fluorescenz geprüft. Die Halogenacridone fluorescieren schön, die Nitroacridone fast garnicht. Bei den übrigen Derivaten bedingt die Stellung der Substituenten wesentliche Verschiedenheiten.

Phenylanthranilsäure (bearbeitet von Paul Dieterle). Zur Darst. dieser S. werden am zweckmäßigsten 5 g *o*-Chlorbenzoesäure mit 5 g K_2CO_3 und 20 ccm Anilin zum Sieden erhitzt und nach Zusatz eines kleinen Stückchens gekörnten Kupferoxyds 2 Stdn. gekocht. F. 184° . Ausbeute 97%.

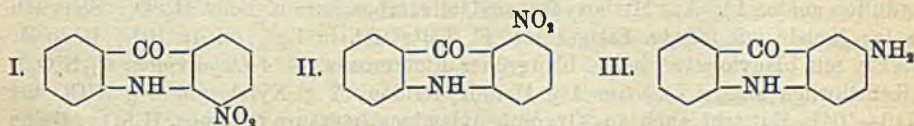
Über Arylanthranilsäuren (bearbeitet von Walter Bader). *o*-Tolylanthranilsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Aus 2 g *o*-Chlorbenzoesäure, 8 g *o*-Toluidin, 2 g K_2CO_3 und 0,01 g Cu beim Kochen (2 Stdn.). Farblose Blättchen aus Bzl. F. 185° ; unl. in verd. SS., zll. in Ä., Bzl., A., wl. in Lg. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch Spuren HNO_3 violett gefärbt. Liefert bei 200 bis 250° CO_2 und *Phenyl-o-toluidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$. Weiße Nadeln. Kp_{735} . $304,9^\circ$. F. 38° . Riecht nach Orangenblüten. — *m*-Tolylanthranilsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, entsteht analog. Farblose Blättchen aus Bzl. F. 139° . Die farblose Lsg. in H_2SO_4 färbt sich beim Erhitzen gelb u. fluoresciert grün; unl. in W., wl. in Lg., zll. in A., Ä., Bzl., Eg. Liefert bei der Destillation *Phenyl-m-toluidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$. F. 30° . Kp_{734} . 315° . — *p*-Tolylanthranilsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Farblose Blättchen aus Bzl. F. 196° ; ll. in h. A., Bzl. und Ä. — *Phenyl-p-toluidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}$. F. 89° . Kp_{704} . $316,6^\circ$. — *2,4-Xylylanthranilsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$. Aus 5 g *o*-chlorbenzoesaurem Kalium, 2 g K_2CO_3 , 0,02 g CuCl_2 oder Cu und 20 g Xylidin bei 190 — 200° . Farblose Nadeln aus Bzl. F. 187° ; zll. in A. und Ä. — *Phenyl-2,4-xylylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$. F. 44° . Kp_{734} . 318° .

2'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Aus 7 g *o*-chlorbenzoesaurem Kalium, 21 g *o*-Nitranilin und 0,2 g Kupferacetat unter Zusatz von K_2CO_3 und Amylalkohol. Besser aus 5 g Anthranilsäure, 5 g

o-Bromnitrobenzol, 5 g K_2CO_3 , 5 ccm Amylalkohol und 0,05 g Cu beim Sieden. Dunkelgelbe Nadeln aus Bzl. F. 219°; l. in H_2SO_4 mit gelber, bei Zusatz von HNO_3 grüner Farbe; swl. in Lg., zwl. in Bzl. und Ä., ll. in A. u. Eg. — *4-Nitroacridon*, $C_{13}H_9O_3N_2$ (I). Aus 6 g Nitrophenylanthranilsäure und 42 ccm H_2SO_4 bei 100°. Orangerote Nadeln aus Toluol. F. 262°; unl. in verd. SS., swl. in Ä. und Lg., zll. in h. A. und Eg. — *4-Aminoacridon*, $C_{13}H_{10}ON_2$. Aus 1 g Nitroacridon, 4 g Schwefelnatrium und 10 Tln. A. beim Sieden. Dunkelgelbe Nadeln aus A. F. 355° unter Zers., l. in H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe u. blauer Fluorescenz; swl. in Lg., wl. in A., Ä., Bzl., ll. in Eg.

3'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_{11}O_4N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 2 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 3 g m-Nitranilin, etwas Cu u. 7 ccm Amylalkohol beim Sieden. Gelbe Nadeln aus A. F. 218°; unl. in Lg., wl. in Bzl., ll. in A. und Eg. Die gelbe Lsg. in H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 erst braun, dann grün. — *3'-Aminodiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_3N_2$. Aus 4 g Nitrophenylanthranilsäure, 10,5 g $SnCl_4$, 10 ccm rauchender Salzsäure und etwas A. Farblose Nadeln aus Toluol. F. 166° unter Zers.; unl. in Ä. und Lg., wl. in Bzl., ll. in A. u. Eg. Die farblose Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert beim Erwärmen grün. — *3-Nitrodiphenylamin*, $C_{13}H_{11}O_2N_2$. Aus Nitrodiphenylamin-carbonsäure bei 215–220°. Rote Blättchen aus verd. A. F. 114°; swl. in verd. SS. und Lg., ll. in A., Ä., Bzl. Die Lsg. in H_2SO_4 wird mit HNO_3 erst violett, dann braun. — *1-Nitroacridon*, $C_{13}H_9O_3N_2$ (II). Aus 3'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 . Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. Die Lsg. in H_2SO_4 zeigt keine Fluorescenz. — *1-Aminoacridon*, $C_{13}H_{10}ON_2$. Aus 0,9 g Nitroacridon, 3,3 g $SnCl_4$, 3,5 ccm rauchender Salzsäure u. etwas A. beim Erwärmen oder aus m-Aminophenylanthranilsäure mit konz. H_2SO_4 bei 100°. Gelbe Nadeln aus A. F. 285°; unl. in Lg., wl. in Ä. und Bzl., ll. in A. und Eg. Die alkoh. Lsg. fluoresciert auf Zusatz von HCl grün, die Lsg. in H_2SO_4 blaugrün.

4'-Aminodiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_{13}O_3N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 5 g o-Chlorbenzoesäure, 5 g p-Phenyldiamin, 12 ccm Amylalkohol, 5 g K_2CO_3 und 0,1 g Cu bei 140–150°. Hellgelbe Nadeln aus Xylol. F. 205° unter Zers.; unl. in Lg. und Bzl., ll. in h. A. und Eg. Die Lsg. in verd. HCl färbt sich an der Luft violett. — *2-Aminoacridon*, $C_{13}H_{10}ON_2$ (III). Aus 4'-Aminodiphenyl-



amin-2-carbonsäure mit der 10-fachen Menge H_2SO_4 bei 100°. Gelbe Nadeln aus A. F. 298°; unl. in W. und Lg., swl. in Bzl., ll. in h. A. mit grüner Fluorescenz, die auf Zusatz von HCl verschwindet. Die gelbe Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blaugrün.

Über Halogendiphenylamin-carbonsäuren (bearbeitet von Ernst Tedesco). *2'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3NCl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 2 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 3 g o-Chloranilin, 5 ccm Amylalkohol und 0,1 g Cu beim Kochen (4 Stdn.). Weiße Krystalle aus Bzl. F. 192°; unl. in W., wl. in k., zll. in h. A., Bzl. und Eg. — *4-Chloracridon*, $C_{13}H_9ONCl$ (Konstitution analog I). Aus vorstehender S. mit H_2SO_4 . Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. über 360°; unl. in W., Ä., Lg. und Bzl., swl. in A., ll. in sd. Eg. Die alkoh. Lsg. fluoresciert blauviolett, die Lsg. in H_2SO_4 blaugrün. — *3'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3NCl$. Fast farblose Nadeln aus Bzl. F. 167°; unl. in W., wl. in k., ll. in h. A., Bzl. und Eg. Liefert beim Erhitzen auf 250–260°

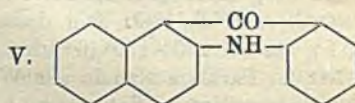
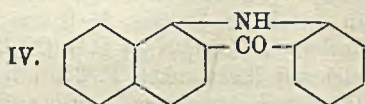
3-Chlordiphenylamin, $C_{12}H_{10}NCl$. Öl. Kp₇₃₄. 335—336°. Färbt sich an der Luft blaugrün; unl. in W. Mischbar mit A., Bzl., Ä. und Eg. — *1(?)-Chloracridon*, $C_{13}H_8ONCl$. Aus 3'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure mit H_2SO_4 . Gelbe Nadeln aus Eg. F. über 360°; swl. in A. Die Lsg. fluoresciert schwach blau. — *4'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_2NCl$. Aus 2 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 3 g p-Chloranilin, 5 g Amylalkohol und 0,05 g Cu beim Kochen (4 Stdn.). Gelbe Nadeln. F. 177°; wl. in k., ll. in h. Ä., Bzl. u. A. — *2-Chloracridon*, $C_{13}H_8ONCl$. Gelbe Nadeln. F. über 360°; wl. in A. mit blauvioletter Fluorescenz, zll. in h. Eg. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blaugrün. — *4-Chlordiphenylamin*, $C_{12}H_{10}NCl$. F. 74°. Kp₇₃₄. 334—335°.

2', 4'-Dichlordiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{13}H_8O_2NCl_2 = Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 5 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 7,5 g Dichloranilin, 12 ccm Amylalkohol u. 0,1 g Cu bei 6-stündigem Kochen. Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 249°; wl. in Ä., A., Bzl., ll. in h. Eg. — *2,4-Dichloracridon*. Gelbe Nadeln aus Eg. F. über 360°; swl. in Ä. und Bzl., wl. in A., ll. in Eg. mit blauvioletter Fluorescenz. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blau. — *2,4-Dichlordiphenylamin*, $C_{12}H_8NCl_2$. Aus Dichlordiphenylamin-carbonsäure bei 285°. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 64°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in A., Ä. und Bzl. Die Lsg. in H_2SO_4 färbt sich mit HNO_3 violett, dann rot raun. — *4'-Bromdiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_2NBr$. Farblose Blättchen aus Bzl. + Lg. F. 185°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in A., Bzl. und Eg. — *2-Bromacridon*, $C_{13}H_8ONBr$. Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. über 360°; swl. in Lg., Ä., Bzl., wl. in A. mit blauvioletter Fluorescenz, zll. in h. Eg. mit blauer Fluorescenz. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blaugrün.

Über Oxydiphenylamin-carbonsäuren (bearbeitet von Hermann Kipper). *2'-Oxydiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{11}O_3N = OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 5 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 7 g o-Aminophenol, 25 ccm Amylalkohol und 0,1 g Cu beim Sieden. Nadeln aus verd. A. F. 190°; swl. in W. und Lg., wl. in k., ll. in h. A., Bzl. u. Eg. — *2'-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Entsteht analog mit o-Anisidin. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 176°; swl. in W. und Lg., ll. in A. u. Eg. — *2-Methoxydiphenylamin*, $C_{13}H_{13}ON$. Aus Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure bei 240—260°. Farblose Fl. Kp₇₃₃. 325—326°. Mit A. und Ä. mischbar. — *4-Methoxyacridon*, $C_{14}H_{11}O_2N$ (Konstitution analog I.). Aus Methoxydiphenylamin-carbonsäure u. konz. H_2SO_4 . Schwach gelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure. F. 293°; unl. in Lg., wl. in Bzl., ll. in A. u. Eg. mit blauvioletter, bezw. blaugrüner Fluorescenz. — *4-Oxyacridon*, $C_{13}H_9O_3N$ (Konstitution analog I.). Aus 1 g Methoxyacridon, 2 g Xylol und 2 g $AlCl_3$ bei 110—104°. Entsteht auch aus Oxydiphenylamin-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 . Gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure. Erweicht bei 290°, schm. bei 300°; unl. in Lg., wl. in Bzl., ll. in Eg. u. A. Letztere Lsg. fluoresciert blau, die Lsg. in H_2SO_4 grün. — *3'-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{14}H_{13}O_3N$. Entsteht analog der o-Verb. aus m-Anisidin. Fast farblose Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 132°; unl. in k. W., swl. in Lg., ll. in A., Bzl. und Eg. — *4'-Äthoxydiphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{15}O_3N = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Entsteht analog aus p-Phenetidin. Farblose Nadeln aus verd. Eg. F. 209°; unl. in W. und Lg., ll. in h. Bzl., A. und Eg. — *2-Oxyacridon*, $C_{13}H_9O_3N$ (Konstitution analog III.). Durch zweistündiges Erhitzen der 4'-Äthoxydiphenylamin-2-carbonsäure mit 10 Tln. konz. H_2SO_4 . Gelbe Nadelchen aus A. Erweicht bei 335°. F. 345—350°; l. in sd. A. mit blaugrüner, in Eg. mit schwacher, grüner Fluorescenz; swl. in Lg. u. Bzl. Die Lsg. in verd. NaOH oder konz. H_2SO_4 fluoresciert grün.

Über Naphthylphenylamin-carbonsäuren (bearbeitet von Georges Rasetti). *α-Naphthylphenylamin-2-carbonsäure*, $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 5 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 5 g α-Naphthylamin, 15 ccm Amylalkohol,

1,3 g K_2CO_3 und 0,1 g Cu beim Erhitzen. Farblose Blättchen aus Bzl. + Eg. F. 208°; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen gelb und fluoresciert blaugrün. — *2,1-Naphthacridon*, $C_{17}H_{11}ON$ (IV.). Aus 1 g Naphthyl-anthranilsäure in 10 g Bzl. mit 1,2 g PCl_5 durch schließliches Erhitzen mit 1,5 g $AlCl_3$. Gelbe Nadeln aus Pyridin. F. über 360°; unl. in Ä. und Lg., swl. in Bzl., A. und Eg. Die Lsg. in Pyridin fluoresciert schwach grün, die in H_2SO_4 schön blau. Erhitzt man 1 g dieser Verb. langsam mit 50 g Zinkstaub, so destilliert *2,1-Naphthacridin*, $C_{17}H_{11}N$. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. F. 108°. — β -Naphthyl-phenylamin-2-carbonsäure, $C_{17}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht analog aus β -Naphthylamin. Weiße Nadeln aus Aceton. F. 212°; unl. in W., swl. in Lg., ll. in h. Bzl., A. und Aceton. — *1,2-Naphthacridon*, $C_{17}H_{11}ON$ (V.). Wird analog



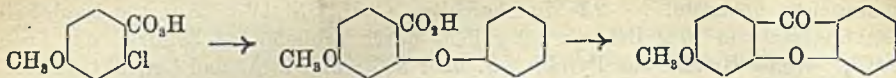
der isomeren Verb. dargestellt. Citronengelbe Nadeln. F. über 360°; unl. in Ä., Lg. u. Bzl., wl. in sd. A., ll. in Pyridin. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blaugrün. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub *1,2-Naphthacridin*, $C_{17}H_{11}N$. Hellgelbe Nadeln vom F. 131°.

Über Diphenylamindicarbonsäuren (bearbeitet von Heinrich Hoz). *Diphenylamin-2,2'-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{11}O_4N = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 3 g o-chlorbenzoesaurem Kalium, 5 ccm konz. NH_3 u. 0,01 g Cu im Rohr bei 120 bis 125° oder aus 5 g o-chlorbenzoesaurem Kalium und 3,7 g Anthranilsäure mit 2,7 g Na_2CO_3 , 0,1 g Cu und etwas Amylalkohol beim Kochen. Farblose Krystalle aus A. F. 295° unter Zers.; unl. in W., swl. in Bzl., wl. in A. — *Acridon-4-carbonsäure*, $C_{14}H_9O_3N$ (Konstitution analog I.). Beim Erwärmen der Diphenylamindicarbonsäure mit 10 Tln. H_2SO_4 . Dunkelgelbe Nadeln aus A. F. 325°; l. in Alkali mit blauer Fluorescenz. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert grün; wl. in A., swl. in Bzl., Chlf., Lg. — *Methylester*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Mit Dimethylsulfat in Sodalg. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 172°; wenig löslich in kalten Alkohol. Die Lsg. fluoresciert blauviolett, die Lsg. in H_2SO_4 blaugrün. — *Diphenylamin-2,3'-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{11}O_4N = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Entsteht analog aus m-Aminobenzoesäure. Hellbraune Nadeln aus A. F. 296° unter Zers.; unl. in W., wl. in Bzl. und Lg., ll. in h. A. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert beim Erwärmen blau. — *Diphenylamin-2,4'-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{11}O_4N$. Aus p-Aminobenzoesäure u. o-chlorbenzoesaurem Kalium analog. Farblose Nadeln aus A. F. 290° unter Zers.; unl. in W. und Lg., wl. in Bzl., ll. in h. A. Liefert mit H_2SO_4 bei 160° *Acridon-2-carbonsäure*, $C_{14}H_9O_3N$ (Konstitution analog III.). Gelbliches Pulver. F. über 350°; unl. in W., Lg. und Bzl., swl. in sd. A. mit blauer Fluorescenz. Die Lsg. in Alkali fluoresciert blau, die in H_2SO_4 schwach blaugrün. — *Methylester*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln, F. 339°; unl. in W. u. Lg., l. in sd. A. mit blauer Fluorescenz. (LIEBIGS Ann. 355. 312—58. 17/8. [17/6.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

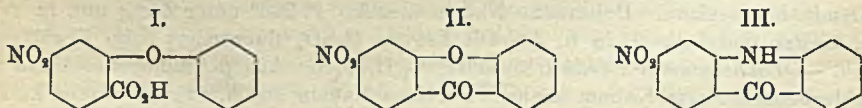
POSNER.

Fritz Ullmann u. Carl Wagner, *Über Umsetzungen substituierter o-Chlorbenzoesäuren bei Gegenwart von Kupfer*. In vorstehender Arbeit ist gezeigt worden, daß Amine bei Ggw. von Katalysatoren mit o-Chlorbenzoesäure unter B. von Arylanthranilsäuren reagieren. Diese Rk. wird nun an substituierten o-Chlorbenzoesäuren geprüft. Alle untersuchten Verbb. lieferten die entsprechenden *Diphenylamino-o-carbonsäuren*, welche weiter in *Acridone* verwandelt wurden. Beim Be-

handeln mit Alkaliphenolat lieferten die substituierten *o*-Chlorbenzoesäuren Derivate der *Phenyläthersalicylsäure*, die leicht in die entsprechenden *Xanthone* übergeführt werden können:



Das als Ausgangsmaterial dienende *4-Nitro-2-chlortoluol* wurde auf folgende Weise gewonnen. 20 g Nitrotoluidin werden in 10 ccm konz. HCl gelöst, auf ein Gemisch von 40 ccm starker HCl u. 200 g Eis gegossen, mit einer Lsg. von 9,3 g NaNO₂ diazotiert und in eine 40° warme CuCl₂-Lsg. (30 g CuCl₂ in 70 ccm verd. HCl mit 10 g Zinkstreifen reduziert) gegossen. F. 65°. 21 g Chlornitrotoluol wurden dann mit 38 g KMnO₄ in 2,1 l W. oxydiert u. lieferten *4-Nitro-2-chlorbenzoesäure*, C₇H₅NO₂Cl, vom F. 138°. 2 g dieser S. liefern mit 1,2 g Ätzkalk, 5–6 ccm W. und 0,1 g Cu bei 160–170° (6 Stdn.) *4-Nitrosalicylsäure*, C₇H₅O₅N = C₆H₃(CO₂H)¹·(OH)³(NO₂)¹. Farblose Nadeln aus W. Färbt sich bei 220° dunkel, F. 226°; ll. in A. und Eg., swl. in k. Bzl., ll. in h. W. — *5-Nitrodiphenyläther-2-carbonsäure*, C₁₃H₉O₅N (I.). 0,46 g Na in 10 ccm Methylalkohol, 4 g Phenol und 2 g Chlornitrobenzoesäure werden nach Verjagen des A. mit 0,1 g Cu auf 180° erhitzt. Fast farblose Blättchen aus Bzl., F. 156°, unl. in W. und Lg., l. in sd. Bzl., ll. in A. und Eg. — *3-Nitroxanthon*, C₁₁H₇O₄N (II.). Aus der 5-Nitrodiphenyläther-2-carbonsäure durch Erhitzen mit H₂SO₄ oder durch Überführung in das Säurechlorid und Behandeln desselben mit AlCl₃. Schwach gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 176°, unl. in W., wl. in Lg., ll. in Bzl. und sd. A. Die Lsg. in H₂SO₄ fluoresciert sehr schwach grün. — *3-Aminoxanthon*, C₁₁H₉O₃N. Aus 1 g Nitroxanthon, 3,8 g SnCl₂, 10 ccm A. und 4 ccm starker HCl. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 232°, ll. in A. mit blauer, bei Zusatz von HCl grüner Fluorescenz, unl. in Lg., wl. in k. Bzl. Die Lösung in H₂SO₄ fluoresciert blaugrün. — *5-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₃H₁₁O₄N₂ = C₆H₃(NHC₆H₅)¹(CO₂H)²(NO₂)². Aus 1 g 4-Nitro-2-chlorbenzoesäure, 5 g Anilin, 0,9 g K₂CO₃ und 0,02 g Cu. Orangegelbe Nadeln aus Toluol, F. 230°. Fast unl. in Lg., wl. in k. Bzl. und A. — *3-Nitroacridon*, C₁₃H₉O₃N₂ (III.). Aus 5-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure durch Überführung in das Säurechlorid und Behandeln desselben mit AlCl₃. Gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol oder viel Eg., F. über 350°, unl. in Ä. und Eg., swl. in Lg. und A.



2,4-Dichlorbenzoesäure wurde aus 2,4-Dichlortoluol durch Oxydation mit KMnO₄ gewonnen. — *5-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure*, C₁₃H₁₀O₂NCl = C₆H₃(NHC₆H₄)¹·(CO₂H)²(Cl)². Aus 2,4-Dichlorbenzoesäure und Anilin in Amylalkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus Bzl. aus verd. A., F. 207°, wl. in k. A., Bzl., Eg. Liefert über das Säurechlorid mit AlCl₃ *3-Chloracridon*, C₁₃H₈ONCl (Konstitution analog III.). Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. über 360°, unl. in Lg. und Bzl., l. in h. A. mit blauer Fluorescenz. Die Lsg. in H₂SO₄ fluoresciert blaugrün. — *5-Chlordiphenyläther-2-carbonsäure*, C₁₃H₉O₃Cl (Konstitution analog I.), entsteht analog der entsprechenden 5-Nitrodiphenyläther-2-carbonsäure. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 115°, wl. in W., ll. in A., Bzl., Eg. und h. Lg. — *3-Chlorxanthon*, C₁₁H₇O₃Cl (Konstitution analog II.). Aus Chlordiphenyläthercarbonsäure mit der 10-fachen Menge H₂SO₄ bei 100°. Weiße Nadeln aus A. oder Bzl.-Lg., F. 171°, wl. in A., ll. in Eg. und Bzl. Die Lsg. in H₂SO₄ fluoresciert blaugrün.

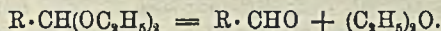
2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol (2-Chlor-p-kresol), $C_7H_7OCl = C_6H_5(CH_3)(Cl)(OH)^4$. 42,3 g 2-Chlor-4-toluidin werden in 20 g $H_2SO_4 + 150$ g W. gelöst, auf 400 g Eis + 20 g H_2SO_4 gegossen und mit einer Lsg. von 21 g $NaNO_2$ diazotiert. Die Diazoniumlsg. wird in ein sd. Gemisch von 50 ccm H_2SO_4 und 50 ccm W. getropft. Farblose Nadeln, F. 55° , Kp₇₃₅. 229° , ll. in A., Ä., Bzl. Liefert mit Dimethylsulfat und 20%_{ig} Natronlauge 2-Chlor-4-methoxy-1-methylbenzol, C_8H_9OCl . Farblose Fl., Kp. 212° . — 4-Methoxy-2-chlorbenzoesäure, $C_8H_7O_3Cl = C_6H_5(CO_2H)(Cl)(OCH_3)^4$. 10,5 g Chlormethoxybenzol werden mit 32 g $KMnO_4$ in 1 l W. 5 Stdn. gekocht. Farblose Nadeln, F. 208° , wl. in sd. Bzl. — 5-Methoxydiphenyläther-2-carbonsäure (Konstitution analog I.). Aus 1,9 g 4-Methoxy-2-chlorbenzoesäure 1,9 g Phenol, 1 g KOH, 0,05 g Cu und etwas A. beim Erhitzen bis 200° . Farblose Nadeln aus verd. A. oder Bzl.-Lg., F. 177° , ll. in A., Bzl., Ä., swl. in Lg. Liefert mit H_2SO_4 bei 100° 3-Methoxyxanthon, $C_{14}H_{10}O_3$ (Konstitution analog II.). Blättchen aus 50%_{ig} A., F. 129° , ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Lg. Die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blau. Liefert mit $AlCl_3$ in Toluol 3-Oxyxanthon, F. 243° , ll. in A. und Eg. Die Lsg. in H_2SO_4 oder Alkali fluoresciert grünblau. — 5-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure, $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5(NHC_6H_5)(CO_2H)(OCH_3)^6$. Aus 4-Methoxy-2-chlorbenzoesäure u. Anilin in amyalkoh. Lsg. Hellgelbliche Blättchen aus Bzl., F. 178° , unl. in W., swl. in Lg., wl. in k. Bzl., ll. in A. und Eg. Liefert mit konz. H_2SO_4 bei 100° 3-Methoxyacridon (Konstitution analog III.). Hellgelbe Nadeln aus verd. Eg., F. 290° , wl. in Bzl., ll. in A. mit blauer Fluorescenz. (LIEBIGS Ann. 355. 359—71. 17/8. [17/6.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

L. Claisen, Zur Acetalisierung der Aldehyde und Ketone. Veranlaßt durch die Angaben mehrerer Forscher teilt Vf. über sein Verf. zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen mittels Orthoameisensäureester folgendes mit. Die Acetalisierung läßt sich nach 2 Methoden ausführen: 1. mit freiem und 2. mit nascierendem Orthoameisensäureester (Mischung von A. u. salzsaurem Formimidoester) (vgl. Ber. Dtech. Chem. Ges. 26. 2731; 29. 1005. 2931; 31. 1010. 1019. 1022; 33. 3778; 36. 3664. 3670; LIEBIGS Ann. 281. 312; 291. 43; 297. 3. 28). Letzteres Verf. ist zwar billiger, aber es erfordert einen komplizierten App.; zudem muß der wenig beständige, salzsaure Formimidoester für zeitlich auseinander liegende Operationen jedesmal frisch dargestellt werden. Es dürfte daher dem ersten Verf. der Vorzug zu geben sein. — Im Gegensatz zu den vielfachen Mißerfolgen, welche die Anwendung dieser Methode in Frage stellten, hat Vf., allerdings nur bei richtiger Handhabung, ausgezeichnete Resultate mit derselben erzielt. — Es zeigte sich, daß der Zusatz kleiner Mengen eines Katalysators zum Rk.-Gemisch äußerst förderlich war. Die Verwendung von NH_4Cl als Kontaksubstanz führte zur Ausbidung der einen Methode aus der andern. Wenn z. B. aus Acetessigester + Orthoameiseneester + A. + NH_4Cl der O-Äthylacetessigester entsteht, so muß letzterer auch aus Acetessigester + A. + salzsaurem Formimidoester zu erhalten sein. Denn, da die beiden letzteren Substanzen sich zu NH_4Cl u. Orthoameisensäureester zers., so enthält die Mischung alle für die B. des O-Äthylacetessigesters erforderlichen Stoffe. Nachdem auf diese Weise ein Einblick in den Mechanismus der Rk. gewonnen war, konnte das primäre Acetalisierungsprod., der β -Diäthoxybuttersäureester, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, isoliert werden, der erst beim Destillieren in A. und den O-Äthylester zerfiel. Der Diäthoxybuttersäureester lieferte über die freie S. das Acetonacetal, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_3$. — Die Übertragung dieses Acetalisierungsprozesses auf die gewöhnlichen Ketone und auf die Aldehyde gelang bei der Formimidocestermethode sofort; bei dem freien Orthoameisensäureester wurde sie schließlich durch Anwendung von Katalysatoren erreicht. Als solche dienen Mineralsäuren, NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , die Chlorhydrate von Mono-, Di- und Triäthylamin, salzsaures Pyridin (sehr stark),

ferner FeCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 u. K_2SO_4 ; ganz wirkungslos sind dagegen Tetraäthylammoniumchlorid, die Chloride und Jodide der Alkalimetalle, BaCl_2 , Na_2SO_4 etc.

Als Beispiele für die *Acetalisierung von Aldehyden* werden angeführt: *Benzaldehyd*, *Furfurol*, *Anisaldehyd*, *Piperonal*, *Monobromzimtaldehyd* u. *Dibrompropanal*. In letzterem Falle war der Zusatz einer Kontaksubstanz überflüssig, da dem destillierten Dibromid eine genügende Menge HBr anhaftet. — Gleich hohe Ausbeuten liefert auch die Acetalisierung von Aceton und von *Acetophenon*. — Aus Acetonoxalester, Orthoameisenester und A. entsteht bei Ggw. von NH_4Cl *O-Äthylacetonoxalester*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (?); wasserhelles Öl, das beim Abkühlen erstarrt; Kp_{11} . 127—129°. — Wird in diesem Falle nach der Formimidoestermethode gearbeitet, so erhält man das 1 Mol. A. mehr enthaltende *Acetal des Acetonoxalesters*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (?). Kp . 252—254° fast ohne Zers. — *O-Äthylbenzoylacetone*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, aus Benzoylacetone, Orthoester, A. u. FeCl_3 bei 5—10 Min. langem Kochen. Wasserhelles, angenehm riechendes Öl; Kp_{18} . 162—164°; D^{15} . 1,058. Wird leicht zu Benzoylacetone verseift. — Durch Behandlung mit Hydroxylamin wurde ein neues Phenylmethylisoxazol vom F. 42—43° erhalten.

Bei allen diesen Verss., über die später eingehend berichtet werden soll, sind nur ganz geringe Mengen des Kontaktmittels erforderlich. Es zeigte sich, daß die Ausbeute von Art u. Menge des Katalysators sowie von der Reaktionsdauer wesentlich abhängig ist. In der Regel verläuft die Rk. normal, bis die theoretische Menge Acetal gebildet ist; wird bei diesem günstigen Zeitpunkt der Vers. nicht unterbrochen, so nimmt die Ausbeute wieder ab. Dieselbe Beobachtung macht man bei gleicher Dauer der Einw. aber Vermehrung der Kontaksubstanz. An Stelle des verschwundenen Acetals findet sich dann wieder der freie Aldehyd vor. Es setzt also unter dem Einfluß desselben Katalysators, der die Acetylierung bewirkt, nach Ablauf der letzteren (oder manchmal vielleicht schon während derselben) eine zweite Rk. ein, die das entstandene Acetal in den Aldehyd zurückverwandelt. Vielleicht geschieht dies durch Spaltung des Acetals in Aldehyd und Äthyläther:



Zur Erzielung eines Maximums der Ausbeute ist eine bestimmte Zeitdauer und eine bestimmte Katalysatormenge nötig; es empfiehlt sich nicht die stärksten Kontaksubstanz, sondern die milder wirkenden zu benutzen. — Das Ende der Rk. läßt sich häufig am Konstantwerden der Kp . der Mischung erkennen.

Die Tatsache, daß ARBUSOW auch ohne Kontaktmittel einen glatten Rk.-Verlauf erzielte, erklärt Vf. damit, daß der von jenem Forscher verwendete A. Säure aus der Laboratoriumsluft angezogen hatte, die sich nur durch Dest. über Na beseitigen läßt. In der Tat trat bei Verwendung von reinem A. keine Rk. ein; erst durch Zufügen geringer Spuren von SS. konnte letztere eingeleitet werden. Gleichfalls konnte Vf. eine Volumenkontraktion des Reaktionsgemisches nicht feststellen; er führt die diesbezügliche Beobachtung ARBUSOWS auf Verdampfungsverluste zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3903—14. 28/9. [15,8].) JOST.

J. Th. Henrard, *Über die Reduktion von Safrol und Isosafrol*. So wie früher Anethol und Methylchavicol (Chemisch Weekblad 3. 761; C. 1906. II. 343) hat Vf. jetzt *Safrol* und *Isosafrol* nach SABATIER und SENDERENS dadurch reduziert, daß er sie bei ca. 200° über Bimssteinstücke leitete, die mit Ni-Nitrat-Lsg. getränkt und erst an der Luft, dann im H_2 -Strom geglüht worden waren. Dabei wurde neben unverändertem Ausgangsmaterial ein bei 228° sd. *Dihydroprod.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, erhalten, das durch Reduktion der Seitenkette $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ entstanden war, und *m-Propylphenol*, das aus der alkal. Ausschüttlung beim Ansäuern ausfiel. Es

sd. bei 228° und gab bei der Oxydation mit KMnO_4 m-Methoxybenzoesäure. Entstanden sein mußte es aus der Dihydroverb. bei weiterer Reduktion unter Abspaltung von Methylalkohol, worauf auch ein besonderer Reduktionsvers. mit der isolierten Dihydroverb. hinwies. (Chemisch Weekblad 4. 630—32. 28/9. [Aug.] Groningen. Part. Lab.)

LEIMBACH.

S. Rothenfußer, Kondensation von p-Phenylendiamin, β -Naphthylamin und β -Naphthylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen. — *Kondensationsprod. aus p-Phenylendiamin u. Zimtaldehyd*, erhalten durch viertelstündiges Erhitzen einer Lsg. von 5 g p-Phenylendiamin in 25 ccm W. mit einer solchen von 12,5 g Zimtaldehyd in 25 g 96%ig. A. oder einer Lsg. von 2,5 g p-Phenylendiaminchlorhydrat u. 5 g Na-Acetat in 50 ccm W. mit einer solchen von 3,5 g Zimtaldehyd in 75 ccm 96%ig. A. am Rückflußkühler. Gelbe Nadelchen aus 96%ig. A. oder glänzende, gelbe Blättchen aus Bzl., F. 223—224°, ll. in h. Bzl., Toluol u. Chlf., wl. in Essigester, A., Aceton, Ä., swl. in Lg. u. PAe., 100 ccm des letzteren lösen bei 16—17° 0,0048 g, bildet kirschrot gefärbte Salze, u. a. ein swl. Phosphat, ist jedoch gegen 10%ig. Essigsäure indifferent. Ausbeute quantitativ. Der gleiche Körper entsteht auch bei der Einw. von p-Phenylendiamin auf Zimtöl, und zwar ist der Eintritt der Kondensation noch bei einer Zimtaldehydverdünnung von 1:1000000 durch eine deutlich gelbe Färbung zu erkennen. Andere in äth. Ölen vorkommende Aldehyde und Ketone lieferten dagegen kein in Farbe, F. und Löslichkeit ähnliches Prod.

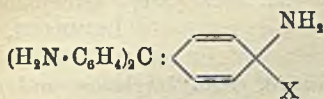
Kondensationsprod. aus β -Naphthylamin und Zimtaldehyd, erhalten aus einer Lsg. von 6 g β -Naphthylamin in je 25 g W. und 96%ig. A. und einer solchen von 5 g Zimtaldehyd in 96%ig. A., gelbes Krystallpulver, F. 125°, ll. in Holzgeist, Bzl. u. Ä., l. in Toluol, Essigester und Aceton, schwerer in Amylalkohol, sl. in Chlf., wl. in PAe. und Lg., zwl. in A., 100 ccm PAe. lösen bei 17° 0,0938 g, verhält sich SS. gegenüber wie das vorhergehende Prod. Aus Zimtöl u. β -Naphthylamin entsteht das gleiche Kondensationsprod.

Kondensationsprod. aus β -Naphthylhydrazin u. Citral, scheidet sich aus 96%ig. A. in weißen, beim Aufbewahren erst fleischfarben, dann rötlich, am Licht gelb werdenden Krystallen, F. 122°, ll. in Ä., Chlf. und Aceton, zll. in h. A. u. Toluol, swl. in PAe., ab. Aus Lemongrasöl und β -Naphthylhydrazin entsteht der gleiche Körper. — *Kondensationsprod. aus β -Naphthylhydrazin und Zimtaldehyd*, gelbe, sehr lichtempfindliche Krystalle, F. 188°, indifferent gegen Säuren und Alkalien; 100 ccm Petroleumäther lösen bei 17° 0,0075 g. Cassiaöl liefert den gleichen Körper. — *Kondensationsprod. aus β -Naphthylhydrazin und Anisaldehyd*, etwas gelbliche Krystalle, F. 187°, sehr leicht löslich in Chloroform u. Aceton, zll. in Bzl., zwl. in Ä., swl. in A., Holzgeist u. PAe.; 100 ccm PAe. lösen bei 17° 0,0088 g. — *Kondensationsprod. aus β -Naphthylhydrazin und Piperonal*, in größerer Menge fleischfarben aussehende Krystalle aus A., F. 186°; 100 ccm PAe. lösen bei 17° 0,0168 g. — *Kondensationsprod. aus β -Naphthylhydrazin und Vanillin*, weiße, glänzende, am Licht erst fleischfarben, dann rot werdende Blättchen, F. 187°; 100 ccm PAe. lösen bei 17° 0,0272 g. — *Kondensationsprod. aus β -Naphthylhydrazin und Carvon*, weiße, sich am Licht bald rot färbende Nadeln aus A., F. 147°, sl. in Ä., swl. in PAe. — Diese Kondensationsprodd. werden sich in der Nahrungsmittelchemie zur Identifizierung und Best. der äth. Öle etc. verwerten lassen. (Arch. der Pharm. 245. 360—76. 31/8. München.)

DÜSTERBEHN.

Frank Baker, *Die Struktur von Carboniumsalzen*. Die spektroskopische Unters. von Benzalaceton, Dibenzalaceton, Anisalaceton, Dianisalaceton, Benzalanisalaceton, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, Triphenylcarbinolsulfat, Triphenylchlormethan, Trianisylmethan, Pararosanilin, Hexaphenyläthan, des Carbinols

aus diesem, von *Di*- u. *Triphenylamin* ergibt, daß die Sulfate der Methoxyderivate des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols eine ähnliche Struktur wie die Stammsubstanzen besitzen. Die Salze des Pararosanilins sind Carboniumsalze vom



Typus des Triphenylcarbinolsulfats und haben daher nebenstehende Konstitution. In alkoh. Lsg. ist Pararosanilin, wie aus der Leitfähigkeit hervorgeht, ein schwach basisches Hydroxyd. Ferner sind die Salze von *Oxyazoverbb.* u. ihren

Äthern ebenfalls Carboniumsalze, was aus der Ähnlichkeit ihrer Absorption mit der der Derivate des Dibenzalacetons geschlossen wird. (Proceedings Chem. Soc. 23. 192—93. 13/7.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1490—1500. September. London. Univ. College.) FRANZ.

H. Fecht, Über die *p*-Aminocinnamalessigsäure. Die durch Reduktion der Nitrosäure mit Eisenoxydulsalz in NH_3 -Lsg. bereitete *p*-Aminocinnamalessigsäure zeigt, im Gegensatz zur *o*-Säure, eine ausgesprochene Neigung zur B. von Farbsalzen; dagegen konnte, wie auch beim *o*-Derivat, auf keine Weise eine intramolekulare Wasserabspaltung herbeigeführt werden. — Die Lsg. der S, sowie ihres Methylesters in Essigsäure oder alkoh. HCl ist tiefrot, die in mineralaurer, wss. Lsg. hellgelb. Aus letzterer krystallisiert weinrotes Salz aus; Methylester u. Dicarbonsäure bläulichrot. — Die tiefrote Lsg. des salzsauren Salzes in W. wird durch Hydroxylaminchlorhydrat entfärbt, und es krystallisiert ein farbloses, 2 Mol. H_2O enthaltendes, salzsaures Salz einer isomeren S. aus. Stark lichtbrochende Blättchen, die das Krystallwasser im Vakuum bei 80° verlieren. Beim Kochen der Lsg. fällt, wenn keine überschüssige HCl da ist, die intensiv gelbe, isomere β -Säure (im Gegensatz zur ursprünglichen α -Säure). Sie löst sich in Alkalien hellgelb, in Mineralsäuren farblos, in Essigsäure gelb. Bei Abwesenheit von Hydroxylamin fallen aus der salzsauren Lsg. farblose Nadeln des krystallwasserfreien, salzsauren Salzes. — Beim Kochen mit Hydroxylamin in verd. essigsaurer Lsg. spaltet die β -Säure CO_2 ab. Wird die salzsaure Lsg. für sich gekocht, so färbt sie sich gelb, u. es krystallisieren die weiuoten Salze der α -Säure aus. — Die Umlagerung der α - in die β -Säure gelingt mit verschiedenen Ketonreagenzien. — Mit Acetanhydrid geben beide Säuren das gleiche, fast farblose Acetylderivat (vgl. das folgende Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3891—93. 28/9. [31/7.]) JOST.

H. Fecht, Über Chinonbildung. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe. Vf. hat die in nachfolgender Tabelle angeführten Substanzen I. bis V. auf ihre Neigung zur Chinonbildung geprüft.

Die Lsg. in Acetanhydrid + Spur H_2SO_4 erwies sich als günstigste Bedingung für die B. der Farbsalze. Die Farbe verschwindet, wenn etwas zuviel H_2SO_4 zugegeben wird, kann dann aber durch Zusatz von Na-Acetat wieder hervorgerufen werden. Dabei muß der N zweifach methyliert sein, weil sonst Acetylivate entstehen, die keine Farbreaktion geben. — Vf. erörtert die Färbungen der einzelnen Substanzen im Hinblick auf ihre Struktur. Die Fähigkeit der Farbsalzbildung verschwindet, sobald die N-Atome nicht mehr zwei Valenzen zur Chinonbildung abgeben können. Acetyl-*p*-cinnamalessigsäure, sowie die aus dem MICHLERSchen Keton (V.) dargestellte diquartäre Ammoniumbase in Form ihres Acetats bleiben in Acetanhydrid + H_2SO_4 vollständig farblos.

p-Nitrozimtaldehyd wird gewonnen entweder durch Nitrieren von Zimtaldehyd oder, besser, durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd. — Mittels der PERKINSchen Rk. erhält man hieraus Nitrocinnamalessigsäure, die durch Auskochen mit A., in dem sie fast unl. ist, gereinigt wird. — Diese liefert bei der

Reduktion mit $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3$ die *p*-Aminocinnamalessigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (vgl. das vorhergehende Ref.). Bräunlichgelbe Nadeln aus W. oder A.; F. ca. 200° unter Zers. (α -Säure). Kocht man die Säure in wss. Emulsion mit Hydroxylaminchlorhydrat, so färbt sie sich leuchtend gelb (β -Säure). Diese hat, aus W. umkrystallisiert, gleichfalls den F. ca. 200° unter Zers. In Essigsäure oder alkoh. HCl löst sich die α -Säure blutrot, die β -Säure gelb. Die roten Salze der α -Säure fallen beim Verdünnen der essigsäuren Lsg. mit HCl aus; F. ca. 260° unter Zers. —

Substanz	Farbe in Acet- anhydrid + Spur H_2SO_4	Farbe in verd. Salzsäure
I. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Dimethylaminobenzophenon	schwach gelb	farblos
II. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Dimethylaminophenylphenyläthylen	orange	schwach gelb
III. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$ Dimethylaminocinnamalessigsäuremethylester	rot	gelb
IV. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Benzal- <i>p</i> -dimethylaminoacetophenon	rot	gelb
V. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ MICHLERSches Keton	tiefblaurot	gelb
VI. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>p</i> -Tetramethyldiaminodiphenyläthylen	blaugrün	gelb

Das farblose HCl-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$, der β -Säure hat den unscharfen F. 250 bis 260° . — Betreffs Überführung der Salze ineinander s. das vorhergehende Referat. Durch Anwendung von Aminoguanidinnitrat erhält man das normale, wasserfreie, farblose Nitrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HNO}_3$, der β -Säure. — Das sowohl aus α - wie aus β -Säure darstellbare Acetylderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, ist fast farblos und schmilzt gegen 265° unter Zers. — Die Methylester der α - und β -Säure, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (III.), entstehen beim Übergießen der freien Säure mit äth. Diazomethanlsg. Sie haben, aus Bzl. umkrystallisiert, dieselben Farben wie die Säuren; F. 145 – 146° . — Das HCl-Salz des α -Esters bildet blaurote Nadeln; das des β -Esters ist farblos (in Ggw. von Hydroxylamin). — Wird der α -Ester in Ä. mit CH_3J geschüttelt, aus dem entstandenen roten Salz die Base mit Soda frei gemacht und diese wieder mit CH_3J

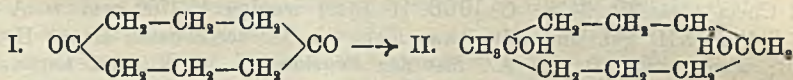
behandelt, so erhält man die *tertiäre Base* $C_{14}H_{17}O_2N$; Krystalle aus Methylalkohol; F. 142°. — Die *o-Aminocinnamalmalonsäure*, $C_{12}H_{11}O_4N$, analog der Aminocinnamalessigsäure gewonnen, bildet orangegelbe Nadeln vom F. 175°. Gibt keine sauren Farbsalzlsgg. — *p-Aminocinnamalmalonsäure*, braune Nadeln; F. 190°. Verhält sich wie die entsprechende Essigsäure, doch ist die essigsäure Lsg. schwächer gefärbt. Das swl. NH_4 -Salz ist (braun)rot. — Das saure NH_4 -Salz der o-Säure bildet orangegelbe Nadeln, die beim Trocknen orangert werden und sich im Vakuum bei 90° unter Aufkochen zers. — *Asymm. p-Dimethylaminodiphenyläthylen*, $C_{16}H_{17}N$ (II.), aus p-Dimethylaminobenzophenon in Bzl. u. $Mg \cdot CH_3 \cdot J$ in Ä. Das zunächst beim Ansäuern erhaltene Carbinol ist ein Öl, das gegen 130° W. verliert; Kp_{14} . 202°. F. der farblosen Anhydrobase 56°. — In analoger Weise behandelt, liefert das MICHLERSche Keton das *Tetramethyldiaminodiphenyläthylencarbinol*, $C_{18}H_{24}ON_2$; farblose Nadeln aus A. oder Bzl. + PAe.; F. 152°. — Beim Erhitzen entsteht daraus unter Wasserverlust die *Anhydrobase* $C_{16}H_{22}N_2$ (VI.); farblose Nadeln aus A.; F. 124°, Kp_{19} . 250°. Löst sich (ebenso das Carbinol) in Essigsäure blau, in Mineralsäuren gelblich. — Durch Erwärmen von Zimtsäureanilid und Dimethylanilin mit $POCl_3$ und Behandeln mit NaOH erhält man *Benzal-p-dimethylaminacetophenon*, $C_{17}H_{17}ON$ (IV.). Intensiv gelbe Nadeln aus A.; F. 165°. Die Lsg. in Essigsäure und Mineralsäuren ist gelb, in alkoh. HCl rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3893—3903. 28/9. [31/7.] Straßburg i./E. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

J. Schindelmeiser, *Das Öl der Artemisia Cina*. Das vom Vf. untersuchte Öl war hellgelb, dunkelte jedoch in der Einschmelzflasche nach und reduzierte feuchtes Ag_2O beim Stehen, schien also kleine Mengen eines Ketons oder Aldehyds zu enthalten; D^{20} . 0,924, $\alpha_D = -2^\circ 18'$, $n_D^{20} = 1,4652$. Es siedete, gleich verschiedenen anderen Proben, zwischen 160 und 230°; der Vorlauf bestand aus wenigen cem W. und war stark sauer, während das Öl selbst nur schwach auf Lackmus reagierte. Als Bestandteile des Öles wurden außer Cineol *i-Pinen*, *Terpinen* und *l-Terpineol*, das teils frei, teils aber auch wohl verestert im Öle enthalten ist, ermittelt. (Apoth.-Ztg. 22. 876—77. 9/10. Dorpat.) HELLE.

J. Schindelmeiser, *Krystalle aus französischem Thymianöl*. Vf. untersuchte *Krystalle*, die sich bei längerem Stehen aus *französischem Thymianöl*, in dem neben sehr geringen Mengen eines KW-stoffs (Pinen?) Thymol und Linalool nachgewiesen werden konnten, abgeschieden hatten; sie waren verhältnismäßig wl. in A., Chlf., Essigester, wl. in k. W., aber ll. in h. W., fast unl. in Ä., unl. in PAe., schieden sich aus A. oder W. in geruchlosen, glasartigen Säulen vom F. 169° (jedoch schon bei 80° sublimierend) aus, hatten die Zus. $C_{10}H_{16}O_2$ und waren optisch-inaktiv. Sie lieferten bei der Einw. von Eg.-HBr eine *Verb.* $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$, F. 68° (Dipentendihydrobromid?) und beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 ein zwischen 170 und 230° sd. Gemenge verschiedener Prodd., darunter scheinbar Terpinolen. Vf. ist der Ansicht, daß die beschriebene Verb. entweder ein dem trans-Terpin nahestehendes, noch unbekanntes Hydrat ist, oder daß sie einem dem Öle zugesetzten Verfälschungsmittel entstammt (Wacholderbeercampher?). (Apoth.-Ztg. 22. 853. 2/10. Dorpat.) HELLE.

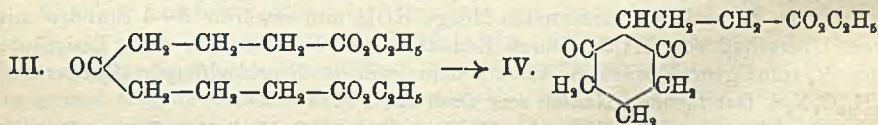
C. Harries, *Über Kautschuk*. Vf. gibt einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Chemie des Kautschuks und berichtet zusammenfassend über die Resultate seiner Unterss. über das Verhalten des Salpetrigsäureanhydrids und des Stickstoffdioxids gegen Kautschuk (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2991; 35. 3256. 4429; 36. 1937; 38. 87; C. 1901. II. 1007; 1902. II. 1257; 1903. I. 335; II. 201; 1905. I. 606), über die Präexistenz des Kautschuks im Latex (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3842; C. 1904. II. 1612) und über den Abbau des Parakautschuks u. der

Guttapercha durch Ozon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2708; **38**. 1195. 3985; C. 1904. II. 528; 1905. I. 1244; 1906. I. 233). Im Anschluß daran erwähnt Vf. kurz bisher negativ verlaufene Verss. zur *Regenerierung des KW-stoffes* $C_{10}H_{18}$ aus dem *Diozonid* $C_{10}H_{18}O_6$ und *Verss. zur Synthese des Achtringes*. Bei den Verss. zur Regenerierung des KW-stoffes aus dem Ozonid traten immer Spaltungen auf, und es konnten nur *Lävulinaldehyd* oder *Lävulinsäure*, bezw. ihre Substitutionsprodd. gefaßt werden. Bei der Einw. von Aluminiumamalgam in Ä. entsteht je nach den Bedingungen *Lävulinaldehyd*, *Acetylpropionalkohol* und *1,4-Pentandiol*. Andere Reduktionsmittel wirken ähnlich. Mit Zinkstaub in methylalkoh. Lsg. entsteht neben sehr wenig *Lävulinaldehyd* *lävulinsaures Zn*. Zinkmethyl in äth. Lsg. addiert sich unter heftiger Rk. zu einem weißen Körper, der sich mit W. unter Gasentw. und B. von lävulinsaurem Zn zers. GRIGNARDS Reagens wirkt ähnlich. Versetzt man eine Lsg. des Diozonids in Eg. mit Brom, so entsteht bei starker Kühlung als Hauptprod. der Rk. *Tribromlävulinaldehyd*, bei gewöhnlicher Temperatur wird neben höher bromierten SS. die von CIAMICIAN u. ANGELI auf anderem Wege gewonnene *Dibromlävulinsäure* (Kp. 114°) gebildet. Bei den Verss. zur Synthese von Kohlen-



stoffachtringen ging Vf. von der Absicht aus, zuerst ein Cyclooctadion (I.) zu gewinnen. Dieses würde sich wahrscheinlich mit GRIGNARDS Reagens zu II. umsetzen und letzteres leicht 2 Mol. W. abspalten.

Vf. ließ Trimethylbromid auf das Dinatriumsalz des Trimethyldimalonesters einwirken. Dabei entsteht aber nicht, wie erwartet wurde, eine Cyclooctandicarbonsäure, sondern es werden 2 Mol. Trimethyldimalonester durch das Trimethylbromid verkettet. Weiter wurde aus 2 Mol. Jodpropionsäureester u. Dinatriumaceticarbonsäureester der *Homochelidonsäureester* (III.) dargestellt. Bei der Einw. von



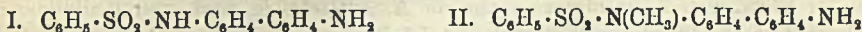
NaOC_2H_5 auf diesen Ester findet unter Alkoholabspaltung Ringschließung statt, die entstandene cyclische Verb. ist aber kein Derivat eines Achtringes, sondern *Dihydroresorcinpropionsäureäthylester* (IV.), der auch aus Natriumdihydroresorcin und Jodpropionsäureester synthetisiert werden konnte. Bei der trockenen Dest. des Ca- oder Pb-Salzes der Homochelidonsäure wurden nur geringe Mengen teeriger Öle erhalten. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß die Synthese von Achtringen mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1265—71. Juli. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Danzig am 24/5.)

ALEXANDER.

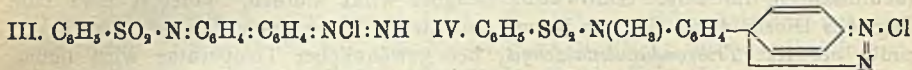
Paul Alexander, *Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Rohkautschuken und Kautschukwaren*. Die Arbeit gibt in erweiterter Form den Inhalt der nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. referierten Abhandlung (C. 1907. I. 1795) wieder. — In einer Nachschrift macht Vf. die vorläufige Mitteilung, daß er auch bei Anwendung der nitrosen Gase aus verdünnter HNO_2 und As_2O_3 eine Verb. ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_{3/2}$) nicht erhalten konnte, und daß auch in diesem Falle die Abspaltung reichlicher Mengen CO_2 beobachtet wurde. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1355—66. 9/8.)

ALEXANDER.

sulfonylbenzidins. Zur Erklärung des Auftretens gefärbter Diazoniumsalze (vergl. S. 1075) nimmt man auf der einen Seite an, daß diese eine wesentlich andere Konstitution als die farblosen Diazoverbb. haben, während andererseits das Auftreten von Farbe der Natur des aromatischen Teiles der Molekel zugeschrieben wird. Nun sind aber die Diazoniumhalogenide des Benzolsulfonylbenzidins (I.) und des *a.* Benzolsulfonylmethylbenzidins (II.) gefärbt. Wenn nun die erstere Auffassung



zutreffend wäre, so würde man für die Derivate von I. zur Formel III. kommen, deren Analogon aus II. nicht abgeleitet werden kann, so daß für die Diazoverbb. der methylierten Base die CAINSche Formulierung IV. angenommen wird.



Experimentelles. 12 g *4,4'*-Dinitrodiphenyl (WILLSTÄTTER, KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3478; C. 1906. II. 1645) werden in 700 ccm w. A. und 100 g 25%ig. NH_3 gel. und mit etwas mehr als der berechneten Menge H_2S behandelt; man verdampft den A., löst das Benzidin in h. W., das entstandene *4-Nitro-4'-aminodiphenyl* in h., verd. HCl u. fällt es durch NH_3 wieder. Letzteres wird, in Pyridin gel., 3—4 Stunden mit der gleichen Menge Benzolsulfochlorid erwärmt; man gießt in Eiswasser, wäscht den Nd. mit HCl und löst ihn in h., wss. Na_2CO_3 , woraus sich beim Abkühlen das gelbe Na-Salz des *4'-Benzolsulfonylamino-4-nitrodiphenyls* abscheidet, das mit verd. Essigsäure zers. wird; $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ bildet gelbe Tafeln aus verd. A., F. 174°. Beim 1-stdg. Erwärmen mit Eisenfeile u. sehr verd. Essigsäure erfolgt Reduktion zu *Benzolsulfonylbenzidin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, farblose Nadeln, F. 165°. — Zur Darst. des *4'-Benzolsulfonylmethylamino-4-nitrodiphenyls*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, gelbe Tafeln aus A., F. 132°, löst man *4'-Benzolsulfonylamino-4-nitrodiphenyl* in A. und der berechneten Menge KOH und erwärmt 3—4 Stunden mit einem Überschuß von CH_3J . Durch Reduktion mit Fe und sehr verd. Essigsäure unter $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen kommt man zum *a. Benzolsulfonylmethylbenzidin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 134—135°.

4'-Benzolsulfonylamino-diphenyl-4-diazoniumchlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} \cdot \text{Cl}$, aus Benzolsulfonylbenzidin und einem geringen Überschuß Amylnitrit in A. bei Zusatz von alkoh. HCl , orange Nadeln aus A. durch Ä. abgechieden, bei 121—122° Zers. — *Bromid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} \cdot \text{Br}$, orange Krystalle, bei 124° Zers. — *Sulfat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HSO}_4$, gelber, mikrokristallinischer Nd. — *Benzolsulfonyldiphenyl-4,4'-diazoidimid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}, 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelbraune Krystalle aus den Diazoniumsalzen durch Einw. von wss. Natriumacetat oder KHCO_3 , zers. sich bei 105° unter N-Abgabe u. Gelbfärbung, bei 128° wird die Zers. lebhaft; verbindet sich beim Verreiben mit β -Naphthol in Ggw. von Pyridin zum Azonaphthol-derivat.

4'-Benzolsulfonylmethylaminodiphenyl-4-diazoniumchlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} \cdot \text{Cl}$, gelbe Nadeln aus A. bei Zusatz von 3—4 Vol. Ä. — *Bromid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} \cdot \text{Br}$, goldgelbe Nadeln. — *Sulfat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HSO}_4$, gelbliche Krystalle. — *4'-Benzolsulfonylamino-diphenyl-4-azo- β -naphthol*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$, rote Nadeln aus Eg., F. 218—219°. — *4'-Benzolsulfonylmethylamino-diphenyl-4-azo- β -naphthol*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, dunkelrote Flitter aus Eg., F. 198—199°. Beide Azo- β -naphthole werden durch konz. H_2SO_4 purpurrot. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1505—11. September. London. South Kensington, SW. Royal College of Science.)

FRANZ.

Hans von Liebig u. Paul Keim, *m-Oxytritansäurelacton*. (Vorläufige Mitteilung.) Vereinigt man Benzil bei Ggw. von Chlorzink mit Phenol, so entstehen neben Schmierem zwei krystallisierende Körper. Eine noch unaufgeklärte Verb. vom F. 239° und *m-Oxytritansäurelacton*, $C_{20}H_{14}O$. (Nomenklatur s. Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 115 u. 74. 378; C. 1905. II. 1024; 1907. I. 892). Farblose Rhomboeder oder rhombische Blättchen aus Ä. oder A., F. 120°. Verdampft unzers. — $C_{20}H_{15}O_3Na$. Nadeln. — $C_{20}H_{14}O_3Na_2 + 6H_2O$. Rechteckige Blättchen. — $C_{20}H_{14}O_3K_2 + 4H_2O$. Rhombisch begrenzte Nadelprismen. — Die Alkalisalze spalten beim Erhitzen Diphenylmethan ab. — *Monobrom-m-oxytritansäurelacton*, $C_{20}H_{15}O_3Br$. Farblose, rhombische Blättchen aus A., F. 129°. — *m-Methoxytritansäure*, $C_{21}H_{18}O_3$. Aus der Dimethylverb. durch Verseifung. Rhomboeder oder rhombische Blättchen aus A., F. 235°. Gegen 280° CO_2 -Abspaltung. — $C_{21}H_{17}O_3K + 2H_2O$. Nadeln aus W. — *m-Methoxytritansäuremethylester*, $C_{22}H_{20}O_3$. Mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. derbe Prismen aus A., F. 134°. — *m-Äthoxytritansäure*, $C_{23}H_{20}O_3$. Aus der Diäthylverb. durch Verseifung. Nadeln aus Eg.; F. 264°. Im Vakuum unzers. flüchtig. Bei gewöhnlichem Druck CO_2 -Abspaltung. — $C_{23}H_{19}O_3K$. Nadeln aus W. — *m-Äthoxytritansäureäthylester*, $C_{24}H_{24}O_3$. Mit Diäthylsulfat in alkal. Lsg. Große Rhomboeder aus Ä., F. 84°. — *m-Methoxytritanol*, $C_{20}H_{18}O_2$. Aus *m-Methoxytritansäure* und H_2SO_4 oder besser beim Kochen mit Eg. und Bleisuperoxyd. Bleibt bis 360° unverändert. — *m-Methoxytritan*, $C_{20}H_{18}O$. Durch Erhitzen von *m-Methoxytritansäure*. Kleine, rhombische Krystalle aus A., F. 116°. — *m-Äthoxytritan*. Durch Erhitzen der *m-Äthoxytritansäure*. Große Prismen aus A., F. 68°. — *m-Oxytritan*, $C_{19}H_{16}O$. Aus *m-Methoxy-* oder *m-Äthoxytritan* oder *m-tritanol* mit Jodwasserstoff und Eg. Hexagonale, zu Büscheln vereinigte Blättchen aus A. (mit Krystallalkohol), F. 124°. Sämtliche Methyl- und Äthyltritansäure- und -tritanolverb. sind in H_2SO_4 mit violetter, die Tritanverb. mit gelber Farbe, das *m-Oxytritansäurelacton* farblos l. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 275—77. 12/9. [30/7.])

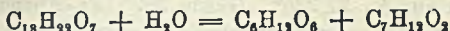
POSNER.

Charles Lefebvre, *Über das Taxicatin, ein neues Glucosid aus Taxus baccata L.* (Vgl. S. 1089.) Bei einer Prüfung der Blätter und jungen Zweige von *Taxus baccata* nach dem Emulsinverf. von BOURQUELOT stellte sich heraus, daß die grünen Organe dieser Pflanze ein neues Glucosid, vom Vf. Taxicatin genannt, enthalten; 0,702 g Glucose entsprechen einem Rückgang des Drehungsvermögens nach rechts um 1°. — Zur Darst. des Taxicatins kocht man 8 kg der frischen Zweige 20 Minuten mit 26 l W. unter Zusatz von etwas $CaCO_3$, zerkleinert die Zweige, wiederholt das Auskochen mit der gleichen Menge W., preßt aus, rührt den Preßrückstand mit 10 l sd. W. an, preßt wieder ab und engt die vereinigten Fl. (28 l) im Vakuum in Ggw. von $CaCO_3$ zum Extrakt ein. Dieses Extrakt zieht man zehnmal mit 1500 ccm neutralem Essigester in der Siedehitze aus, konz. die Auszüge auf etwa 300 ccm, entfernt die sich beim Erkalten in geringer Menge abscheidenden, in W. unl., in A., Ä. und Aceton wl., bei 56—57° schm. Krystalle durch Filtration, dampft das sirupöse Filtrat auf dem Wasserbade vollends ein, nimmt den Rückstand in wenig 95%ig. A. wieder auf und dampft die Lsg. von neuem zur Trockne. Das Extrakt löst man in 2500 ccm W., wobei eine geringe Menge des oben erwähnten Körpers vom F. 56—57° zurückbleibt, filtriert, versetzt das Filtrat mit 700 ccm Bleiessig, filtriert wiederum, gibt 170 ccm NH_3 hinzu, verteilt den Nd. in 1000 ccm W., zers. ihn mit der berechneten Menge 10%ig. H_2SO_4 , filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand zieht man fünfmal mit je 400 ccm sd. wasserfreiem, neutralem Essigester aus, entfernt das Lösungsmittel durch Dest., nimmt das Extrakt in 100 ccm 95%ig. A. wieder auf, verdampft die Lsg. von neuem und überläßt den Rückstand der Krystallisation. Das mit A. und Ä. gewaschene Robprod. (8,5 g) zerreibt man zur

weiteren Reinigung dreimal mit je 20 ccm Ä. und krystallisiert es dreimal aus A. und einmal aus W. um.

Das Taxicatin, $C_{13}H_{22}O_7$, krystallisiert aus 95%ig. A. wasserfrei, aus W. mit 2 Mol. Krystallwasser, welche es erst bei 100° völlig verliert; farblose, geruchlose Nadeln von sehr schwach bitterem Geschmack, F. auf dem MAQUENNESchen Block in wasserhaltigem Zustande $164-165^\circ$, in wasserfreiem Zustande $170-171^\circ$, im offenen Capillarrohr 165° (168° korr.), bezw. $166-167^\circ$ ($169-170^\circ$ korr.), $[\alpha]_D^{20} = -72^\circ 87'$ ($0,4230$ g gel. in 50 ccm W.), $= -67^\circ 25'$ ($0,2565$ g gel. in 15 ccm 95%ig. A.), l. bei 20° in 59 Tln. W., zl. in A. und Essigester, unl. in Ä. und Chlf.

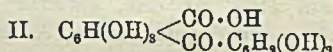
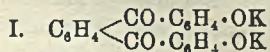
Durch 3-stdg. Einw. von 2%ig. H_2SO_4 im Rohr im Wasserbade oder durch Emulsin wird das Taxicatin gemäß der Gleichung:



in 1 Mol. d-Glucose und 1 Mol. eines nicht krystallinischen, in W. wl., in A. zl., in Ä., Essigester und Chlf. ll. Prod. $C_7H_{13}O_2$ gespalten. — Mit einem Tropfen nitroser HNO_3 entwickelt das Taxicatin sofort eine berlinerblaue Farbe, während das Spaltungsprod. $C_7H_{13}O_2$ durch die gleiche Säure lebhaft violett gefärbt wird. $NaOCl$ und $FeCl_3$ reagieren mit dem Taxicatin nicht; das eben erwähnte Spaltungsprod. gibt dagegen mit $NaOCl$ eine gelbe, mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. — In den Zweigen von *Taxus baccata* fand Vf. außerdem *Invertin* und *Emulsin*. — Der Taxicatingehalt ist im Herbst und Winter größer, wie vom April bis Juli. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 241—54. 16/9. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

C. Glücksmann, Zur Kenntnis des Tannins. Beiträge zum Gerbstoffproblem.

1. Die Konstitution des Tannins. WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3167; C. 99. I. 426) hat nachgewiesen, daß die α -Digallussäure SCHIFFs nicht mit dem Tannin identisch ist. Die Untersuchungen DEKKERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2497; C. 1906. II. 678), die besprochen werden, führen zu der Annahme, daß Tannin ein Digallussäurederivat ist entsprechend der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_9$. — 2. Die Säurezahl des Tannins. Die direkte Titration des Tannins begegnet großen Schwierigkeiten, da es als ein Pyrogallolderivat, wie nach HERZIG und ZEISEL die Phenole überhaupt, in alkal. Lsg. Bindungswechseln und Atomverschiebungen unterliegt. Noch verwickelter werden die Verhältnisse, wenn berücksichtigt wird, daß nach DEKKER (l. c.) das Tannin als ein Phthalsäureanhydridderivat, entsprechend der Konstitution des Phenolphthaleins, aufzufassen ist. Wie dieses nach MEYER sich in alkal. Lsg. umzulagern scheint unter Sprengung der O-Bindung (I.), so kann vielleicht auch das Tannin durch eine entsprechende Umlagerung, unabhängig von den durch seine Phenolnatur bedingten Umlagerungen, in alkal. Lsg. als einbasische S. vorhanden sein (II.). Da sich Tannin in alkal.



Lsg. ferner leicht oxydiert, so ist eine direkte Titrierung nicht auszuführen. Eine Prüfung von Handelstannin auf verunreinigende SS. kann demnach erst nach quantitativer Abscheidung seines Reintannins erfolgen; hierfür sind aber geeignete Fällungsmittel noch nicht vorhanden. Hautpulver und seine Ersatzmittel genügen hierzu nicht. — 3. Tannin als Gerbstoff. Zur Theorie der Gerbung. So wie man zwischen substantiven und adjektiven Farbstoffen zu unterscheiden gelernt hat, glaubt Vf. auch zwischen echten, substantiven, und unechten, adjektiven Gerbstoffen unterscheiden zu sollen. Die eigenartige gerbende Atomgruppe ist vermutlich in der Phenolhydroxylgruppe zu suchen, die Vf. deshalb als „dephosphore“ Gruppe zu bezeichnen vorschlägt. Nun ist aber nicht jedes

Phenol ohne weiteres als Gerbstoff zu verwenden; es ist aber WEINSCHENK („Naphtholgerbung“, S. 197) gelungen, mittels α - u. β -Naphthol und Formaldehyd eine regelrechte Gerbung zu erzielen, wobei letzterer die Funktionen einer „Gerbbeize“ übernimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Ausnutzung einer gewissen Menge Rohgerbstoff (Rinde etc.) sehr steigern lassen wird, wenn zwischen dem Vorgang der Schwellung der tierischen Haut u. dem der eigentlichen Gerbung eine Formaldehydbeizung stattfände, da nicht ausgeschlossen ist, daß die Rohgerbstoffe verschiedene Stoffe, darunter auch adjektive Gerbstoffe, enthalten, die eben erst durch Anwendung geeigneter Gerbbeizen voll ausgenützt werden. Nach einer Besprechung des Wesens der bisher gebräuchlichen analytischen Verff. zur Best. des Gerbwertes von Rohgerbstoffen, hebt Vf. hervor, daß hierbei eine quantitative Best. der Gesamtgerbstoffe nicht erreicht wird, weil die adjektiven Gerbstoffe eine noch nicht behobene Fehlerquelle darstellen. Als ein brauchbares quantitatives Reagens hat sich für diese Zwecke der Formaldehyd erwiesen, wie Vf. bereits in früheren Unterss. (Pharm. Post 37. 429 u. 533; C. 1904. II. 740 u. 1261) dargetan hat. Weiterhin bezeichnet es Vf. als sehr fraglich, ob es überhaupt echte Gerbstoffe gibt, also solche, die in reiner Form für sich allein angewandt, Tierhaut zu gerben vermögen. Die Behandlung mit reinem Eichenrindengerbstoff braucht nicht identisch zu sein mit der Behandlung mit einem Eichenrindenextrakt. Letzterer kann Stoffe enthalten, die als Gerbbeizen wirken. Viele als Gerbmateriale benutzte Drogen enthalten Phlobaphene, und es scheint, daß, je mehr sich davon vorfindet je geringer das Gerbvermögen ist. Vf. vermutet deshalb, daß die Phlobaphene als Gerbstofflacke, als Verb. von Gerbstoff mit Gerbbeizen, anzusprechen sind. Da bei den Lebensprozessen der Pflanzen B. von Formaldehyd nicht bestritten wird, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß dieser, wenn nicht in allen, so doch in einzelnen Fällen als natürliche Gerbbeize wirkt. Die analytische Wertbest. eines Rohgerbstoffes sollte demnach Rücksicht nehmen: 1. auf die Menge des wasserlöslichen Gerbstoffs, 2. auf die Menge der freien Gerbbeize und 3. auf die Menge der wasserunlöslichen Gerbstoffe (Phlobaphene, Kalksalze der Gerbstoffe etc.). Den Beschluß der Abhandlung bilden Bemerkungen polemischer Art. (Collegium 1907. 282–84. 3/8. 287–92. 10/8. 294–300. 17/8. 301–8. 24/8. 313–16. 31/8. 321–24. 7/9. 325–32. 14/9. 333–39. 21/9.; Pharm. Praxis 1907. 115.)

RÜHLE.

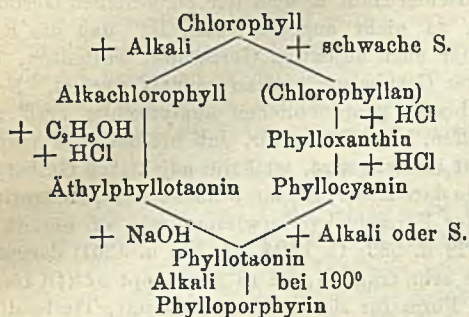
M. Nierenstein, *Über das Tannin*. Der Vf. verteidigt seine früher ausgesprochene Auffassung über die *Konstitution des Tannins* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 916; C. 1907. I. 1034) gegen die Einwände GLÜCKSMANNs (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 31. 880. 7/9.)

SCHMIDT.

Ernest George Hill und Annoda Prasad Sirkar, *Ein neuer Farbstoff aus Nyctanthes Arbor-tristis*. Erwärmt man den wss. Extrakt der Blüten von *Nyctanthes Arbor-tristis* mit 1% Salzsäure längere Zeit auf 70°, so scheidet sich ein roter, flockiger Nd. ab, der aus der Lsg. in Pyridin in mkr. ziegelroten, sechseckigen Krystallen, F. 225–230°, erhalten wird; aus Phenylhydrazin bildet er rhombische Krystalle. Aus der Analyse der *Nyctanthin* genannten Verb. und ihres Acetyl-derivates wird die Formel $C_{20}H_{17}O_4$ abgeleitet. Sie ist unl. in W., swl. in Ä., Bzl., A., PAe., wl. in Toluol; löst sich in Alkalien und wird durch SS. wieder gefällt; konz. H_2SO_4 erzeugt eine sehr unbeständige Blaufärbung. Beim Kochen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverb.* $C_{20}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5O$, amorphes Pulver aus Essigester, A., Pyridin, Phenylhydrazin. Die Einw. von Brom führt zur *Verb.* $C_{20}H_{15}O_{15}Br_6$, ein braunes, amorphes Pulver, das beim Erwärmen

mit KOH Bromoform abspaltet. — Aus dem konz. alkoh. Extrakt krystallisiert *Mannit*. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1501—5. September. Allahabad.) FRANZ.

Wilhelm Müllermeister, *Über Absorptionsspektren des Chlorophylls und seiner Derivate*. Der Vf. unterzieht die spektroskopischen Resultate der Untersuchungen



von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (vgl. LIEBIGS ANN. 278. 349 u. später; s. auch WILLSTÄTTER S. 910 und KOZNIIEWSKI u. MARCHLEWSKI S. 1418) einer Nachprüfung. Der Zusammenhang der in Betracht kommenden Chlorophyllderivate geht aus nebenstehendem Schema hervor. Der Vf. bestimmt mit Hilfe photographischer Aufnahmen die Spektren von *Rohchlorophyll*, *Reinchlorophyll*, *Phylloxanthin*, *Phyllocyanin*, *Alkachlorophyll*, *Phyllotaonin*, *Äthylphyllotaonin*.

Die Ergebnisse weichen von denen früherer Forscher stark ab. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 339—48. September. [Juni.] Bonn. Physikal. Inst.) POSNER.

P. Friedländer, *Zur Kenntnis des Farbstoffs des antiken Purpurs aus Murex brandaris*. LETELLIER u. SCHUNCK konstatierten die auffallende Ähnlichkeit dieses Farbstoffs mit Indigblau, BIZIO und DE NEGRI nahmen sogar Identität der beiden an und sprachen einen roten Begleitfarbstoff aus Murex trunculus und brandaris für Indigrot an. O. N. WITT vermutete, daß die Färbungen des antiken Purpurs im wesentlichen Indigoblau enthielten, das nur mit einem (weniger echten) roten Farbstoff nuanciert wäre. Der Vf. hielt eine Verwandtschaft des antiken Purpurs mit dem von ihm dargestellten Thioindigo (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1060; LIEBIGS ANN. 351. 390; C. 1906. I. 1499; 1907. I. 1585) nicht für ausgeschlossen u. studierte ihn aufs neue. Zur Materialbeschaffung streicht er die Drüsen von Murex brandaris (aus der Adria) möglichst dünn auf reines Filtrierpapier, entwickelt durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Belichtung an der Sonne, digeriert mit verd. HCl (1 : 1) auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, nimmt den rölich violett gefärbten Cellulosebrei mit h. W. auf, nutschet auf dem Saugfilter ab, wäscht wiederholt mit h. W., schließlich mit A. u. Ä., extrahiert das Zurückbleibende in einer Soxhletöhse innerhalb des Kolbens mit Anisol (oder auch Acetylentetrachlorid), filtriert nach dem Erkalten u. krystallisiert aus viel sd. Nitrobenzol um. Kleine Mengen von leichter l., braun bis braunrot gefärbten Substanzen, die sich aus den (auch nicht mit HCl behandelten) Drüsen extrahieren lassen, dürften Zersetzungsprodd. sein und nicht Farbstoffe, wenn sie die Nuance des Purpurs auf der Faser auch etwas nach braunrot verschieben und trüben können.

Der Farbstoff bildet kupferglänzende, dunkelviolette, indigoähnliche Kryställchen (aus Anisol, Nitrobenzol, Chinolin, Phenol und Anilin), verdampft bei vorsichtigem Erhitzen und sublimiert in Kryställchen, der Dampf ist indigoähnlich rotviolett; unl. in der Kälte in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, swl. in h. Eg., Chlf., Bzl. und Toluol, löslicher mit rotvioletter Farbe in Solventnaphtha, Petroleum-KW-stoffen vom Kp. 200—230° mit rosenroter Farbe, in Anisol, Nitrobenzol, Chinolin, Phenol und Anilin mit stark blautichig violetter Farbe. Das Absorptionsspektrum zeigt einen nach Rot hin schärfer als bei Indigo abgegrenzten Streifen in Gelb u. Orange. Kochendes Pyridin färbt sich nur ganz schwach violett. Purpur löst sich

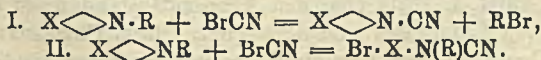
in konz. H_2SO_4 in der Kälte nur ganz unbedeutend mit rotvioletter Färbung, bei gelindem Erwärmen mit bräunlichvioletter Farbe. W. erzeugt rotviolette Fällung anscheinend des ursprünglichen Farbstoffs. Erst mit rauchender H_2SO_4 tritt Sulfurierung ein unter B. einer mit blauer Farbe l. Sulfosäure, die sich beim Stehen in rotvioletten Flocken abscheidet. Geht mit alkal. Hydrosulfit mit schwach gelber Farbe in Lsg. und bildet eine Küpe, aus welcher Luft den Purpur in rotvioletten Flocken abscheidet. Der Purpur enthält N, aber keinen Schwefel.

Danach ist eine Identität mit Thioindigo und Indigo (letzterer ist in allen Lösungsmitteln leichter l., unterschiedlich ist auch das Verhalten zu Pyridin und konz. H_2SO_4 u. der Farbstoff aus der Küpe) ausgeschlossen, doch ist das chemische u. physikalische Verhalten dem der beiden Farbstoffe sehr ähnlich. Vielleicht gehört der Purpur zu den „indigoiden“ Farbstoffen mit der Gruppe $-\overset{CO}{\text{C}}>\text{C}=\text{C}<\overset{CO}{\text{C}}$.
BLOCH.

S. Bondi, *Beiträge zur Chemie der Galle. 2. Mitteilung. Über die Stärke der Glykocholsäure.* Nach der vom Vf. gefundenen Affinitätskonstante der Glykocholsäure ($K = 0,0132$) gehört diese zu den starken organischen SS. u. steht in dieser Hinsicht mehr in der Nähe der Oxysäuren (namentlich der Milchsäure), als der n. Fettsäuren, die sie an Stärke weit übertrifft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 8—13. 4/9. [15/7.] Wien. I. chem. Lab. an der K. K. Univ.)
RONA.

Franz Feist, *Hydroperbromide negativ substituierter γ -Pyrone.* Der Vf. sah sich durch seine Kontroverse mit HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 243; C. 1907. I. 741) veranlaßt, die Hydroperbromide des Monobrom- und Dibromdimethylpyrons (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3569; C. 1905. II. 1678), die bisher nur in rohem Zustande untersucht worden waren, rein darzustellen. Man erhält die Salze, wenn man das gebromte Pyron in überschüssigem Br löst, HBr einleitet und das überschüssige Br an der Luft verdampfen läßt. — *Monobromdimethylpyronhydroperbromid*, $(C_7H_7BrO_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Gelbes Krystallpulver, zers. sich bei 150° . — *Dibromdimethylpyronhydroperbromid*, $(C_7H_5O_2Br_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Flächenreiche Krystalle aus bromhaltigem Chlf., zers. sich bei 147 — 148° , gibt beim Aufbewahren Brom ab. — Hydroperbromide werden auch von dem Chelidonsäurediäthylester und Dibromchelidonsäureester, einer Pyronverb. mit 4 negativen Substituenten, erhalten. Die wie oben gewonnenen Hydroperbromide zers. sich beim Waschen mit Ä. oder PAc., sowie beim Liegen an der Luft, sind aber in geschlossenen Gefäßen haltbar. Ihre Zus. weicht von der allgemeinen Formel $(\text{Pyron})_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ insofern ab, als in ihnen trotz der fehlenden Basizität der zugrundeliegenden Pyrone eine bedeutend größere Zahl von Perbrommolekülen enthalten ist. — *Hydroperbromid des Chelidonsäureesters*, $C_{11}H_{12}O_6 \cdot HBr \cdot Br_2$. Rotbraune Nadeln. — *Hydroperbromid des Dibromchelidonsäureesters*, $C_{11}H_{10}Br_2O_6 \cdot HBr \cdot Br_2$. Rotbraune Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3647—52. 28/9. [12/8.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

J. v. Braun, *Die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan.* (I. Mitteilung.) Bei der Einw. von Bromcyan auf tertiäre cyclische Basen von der Form $X \langle \rangle N \cdot R$ sind auf Grund der beim Chinolin (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1483; C. 1900. II. 44) beobachteten Ringspaltung u. der Gesetzmäßigkeit, die für die Leichtigkeit des Austausches von N-Alkylen gegen Cyan ermittelt worden sind, je nach der Haftfestigkeit des Alkyls folgende Fälle vorauszusehen:



Nach der Gleichung I. verläuft die Umsetzung mit N-Methylpyridin, für Um-

setzung nach der Gleichung II. liegen Andeutungen beim Verhalten des Tropidins, des Narkotins und des N-Phenylpiperidins vor (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2734; C. 1900. II. 950). Nach den jetzigen Verss. des Vfs. scheint eine Aufspaltung nach der Gleichung II. immer dann einzutreten, wenn ein Austritt des Alkyls R aus dem Molekül nicht stattfindet. Die hierbei gewonnenen gebromten Cyanamide, $\text{Br}\cdot\text{X}\cdot\text{N}(\text{CN})\text{R}$, können zu gebromten, sekundären Aminen, $\text{Br}\cdot\text{X}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$, verseift werden; es wird so ein Endeffekt, ähnlich dem bei der Einw. von Halogenphosphor, auf cyclische Basen von der Form $\text{X}\langle\text{NH}$ (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2915; C. 1904. II. 1236) erreicht. Die gebromten Cyanamide tauschen ihr Brom glatt gegen den Cyanrest, gegen Alkoxyreste, gegen die Reste $-\text{NHR}$ und $-\text{NHR}_2$ etc. aus. — Es wurden folgende Piperidinderivate untersucht: *Phenyl-, p-Tolyl-, p-Bromphenyl-, Isoamyl-, Butylpiperidin* und einige komplizierte Verbb. des Amylpiperidins. Alle Basen liefern neben den ätherlöslichen gebromten Cyanamiden ätherunlös. Verbb., die sich zum Teil als quartäre Ammoniumverbb., die durch Addition der gebromten Cyanamide an die Ausgangsbasen entstehen, zum Teil als die HBr-Salze der Ausgangsbasen erweisen. Die gebromten Cyanamide sind nicht destillierbar und bis auf das Prod. aus p-Bromphenylpiperidin nicht in festem Zustande gewonnen worden; ihre CN-Gruppe wird nur schwer verändert.

Die Umsetzung des *N-Phenylpiperidins* mit Bromcyan erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Dem Gemisch der Reaktionsprodd. wird durch Ä. neben unverändertem Ausgangsmaterial das ϵ -*Bromamylphenylcyanamid* entzogen. Das in Ä. ungelöst bleibende quaternäre ölige *Bromid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Br})\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, wird in wss. Lsg. durch AgCl in das entsprechende *Chlorid* übergeführt u. dies als PtCl_4 -Salz gefällt. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Hellgelb; F. 121—122°. — Die äth. Lsg. liefert nach der Entfernung des überschüssigen Phenylpiperidins und Bromcyan das ϵ -*Bromamylcyananilin*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, als braunes Öl, das bei Temperaturen bis 100° beständig ist, sich oberhalb dieser Temperatur auch im Vakuum zers., in organischen Solvenzien u. in konz. SS. l., in verd. SS. kaum l. ist. — Beim Kochen mit 48%ig. HBr geht das Cyanamid in das ölige, bromwasserstoffsäure ϵ -*Bromamylanilin* über. Die aus dem Salz gewonnene Base, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}$, ist ein wenig gefärbtes, schwach riechendes Öl. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBr}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Rotgelbe Krystalle; F. 117—118°; fast unl. in W. — Pikrat. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbgrünes Krystallpulver, erweicht bei 137°, schm. bei 141°. — Beim Erwärmen geht das Bromamylanilin quantitativ in das *HBr-Salz des N-Phenylpiperidins*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HBr}$, über; Blättchen aus A. + Ä.; F. 235°; l. in A. — Pikrat des Phenylpiperidins, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 148°. — Erwärmt man das Bromcyanamylanilin mit Piperidin auf dem Wa.erbade, so erhält man das *Piperylencyanphenylpentamethylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, als fast farbloses, schwach basisches Öl vom Kp. 230—232°. — Pikrat. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Blättchen aus A., F. 112°. — *Jodmethylat* $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Blättchen aus A., F. 101°. — Aus Phenylpiperidin und Jodmethyl entsteht das *Methylphenylpiperidiniumjodid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\cdot\text{J}$; Krystalle aus A. + Ä.; F. 146°, färbt sich an der Luft gelblich; wird nach dem Verf. von Hofmann nicht aufgespalten. Die nach der Umsetzung mit Ag_2O resultierende Lsg. der Ammoniumbase, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH}$, spaltet sich beim Destillieren in W. und Phenylpiperidin.

Das aus p-Toluidin u. 1,5-Dibrompentan dargestellte *N-p-Tolylpiperidin*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NC}_6\text{H}_{10}$, ist eine Fl. von Kp. 268—269°, die in Eis erstarrt und bei Zimmer-temperatur schm. Die Angabe von SCHOLTZ u. WASSERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 852; C. 1907. I. 1122) über den Aggregatzustand u. F. der Base ist irrtümlich und die von LELLMANN und JUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2099) zutreffend. — Die Umsetzung des Tolylpiperidins mit Bromcyan u. die Trennung der Reaktionsprodd. wird in der gleichen Weise wie beim Phenylpiperidin ausgeführt.

Das in Ä. unl. quartäre *p*-Tolyl- ϵ -cyanatolylaminoamylpiperidiniumbromid, $C_9H_{10}N(C_6H_4 \cdot CH_3)(Br) \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wird aus A. + Ä. in hygroskopischen Krystallblättern erhalten, die bei 123° erweichen und bei 124—125° schm. — Das in Ä. l. ϵ -Bromamylcyanatoluidin, $CH_2Br \cdot C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, ähneln in seinem Aussehen und Verhalten der Phenylverb. — Es gibt mit *p*-Toluidin auf dem Wasserbade das *Di-p*-tolylcyanpentamethylendiamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; Nadeln aus A. durch W., F. 87°; wl. in Ä. — $C_{20}H_{26}N_8 \cdot HCl$. Blättchen aus A., F. 153—154°; unl. in Ä., swl. in W., verd. SS.; zwl. in k. A., zll. in konz. SS. — $C_{23}H_{25}N_3 \cdot HBr$. Blättchen aus A., F. 149°. — Beim Kochen des Pentamethylenderivats mit 30%ig. H_2SO_4 entsteht das *Di-p*-tolylpentamethylendiamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; Krystalle aus verd. A., F. 60°. — $C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$. Krystallpulver aus Ä.-A. — $C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HBr$. Krystalle aus W., F. 185° nach vorangehendem Erweichen. — Die beiden zuletzt erwähnten Pentamethylendiaminderivate geben mit Bromcyan in äth. Lsg. das *Dicyan-di-p*-tolylpentamethylendiamin, $C_7H_7 \cdot N(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CN) \cdot C_7H_7$; Krystalle aus A.-Ä.; F. 92°; l. in Ä., wl. in k. A. — *Dinitrosoditolylpentamethylendiamin*, $C_7H_7 \cdot N(NO) \cdot [CH_2]_5 \cdot N(NO) \cdot C_7H_7$; aus $NaNO_2$ und der salzsauren Lsg. der Tolybase erhalten; gelbes, bei 70—71° schm. Krystallpulver aus Ä., l. in Ä. und verd. A.

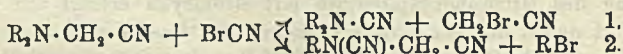
Das *N-p*-Bromphenylpiperidin, $C_9H_{10}N \cdot C_6H_4Br$, wird aus *p*-Bromanilin und Dibrompentaen erhalten; Blättchen aus Methylalkohol, F. 77°. — Das bei der Entfernung des überschüssigen Bromanilins erhaltene *Benzolsulfo-p*-bromanilin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, scheidet sich aus A. in spießigen Krystallen von F. 134° ab. — Die Umsetzung des Bromphenylpiperidin mit Bromcyan erfolgt auf dem Wasserbade und liefert neben dem in Ä. unl. HBr -Salz der Base das in Ä. l. ϵ -Bromamylcyanbromanilin, $CH_2Br \cdot C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4Br$. Letzteres krystallisiert aus Lg. u. wenig Ä. in quadratischen Tafeln von 53°, ist ll. außer in k. Lg., u. zers. sich beim Erhitzen. Kocht man die Verb. in alkoh. Lsg. mit Phenolnatrium, so entsteht der *Phenoläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4Br$. Krystalle, F. 60°; Kp_{10} . 270 bis 280°.

Das *N-Isoamylpiperidin*, $C_9H_{10}N \cdot C_6H_{11}$, wird aus Isoamylamin u. Dibrompentaen in sd. Ä. in 90% Ausbeute gewonnen. — Mit Bromcyan setzt sich die Base ziemlich heftig um. Aus dem öligen Gemisch der Reaktionsprodd. wird durch Ä. das *HBr-Salz des Isoamylpiperidins*, $C_{11}H_{21}N \cdot HBr$, gefällt; Krystalle aus A. + Ä., F. 255°. — Die äth. Lsg. hinterläßt nach dem Ausschüteln mit verd. S. ein bromhaltiges, hell gefärbtes Öl, das sich beim Erhitzen im Vakuum zers. — Mit Piperidin gibt das ϵ -Bromamylcyanisoamylamin, $CH_2Br \cdot C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_{11}$, das *Piperylenisamylcyanpentamethylendiamin*, $C_6H_{10}N \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_{11}$; basisch riechende Fl.; Kp_{12} . 213—215°. — Letzteres liefert ein öliges Jodmethylat, aus dem das entsprechende Chlormethylat u. dessen $PtCl_4$ -Salz gewonnen werden. — $(C_{17}H_{24}N_3Cl)_2$, $PtCl_4$. Rote Krystalle aus h. W., erweichen bei 137°, schm. bei 145°. — Beim Erhitzen des Piperidinderivats mit rauchender HCl auf 130° wird das *Piperylenisamylpentamethylendiamin*, $C_6H_{10}N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$, erhalten; leicht bewegliche, basisch riechende Fl., Kp_9 . 170—172°. — Pikrat. $C_{18}H_{22}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. F. 152°; zwl. in k. A.

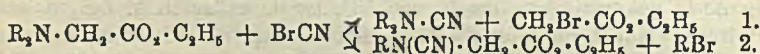
Das *N-n*-Butylpiperidin, $C_9H_{10}N \cdot C_4H_9$, wird aus Dibrompentaen und Butylamin in Ä. erhalten; basisch riechende Fl.; Kp . 175—176°. — Pikrat. $C_9H_{10}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 132°. — Die Einw. von Bromcyan erfolgt wie beim Isoamylpiperidin. Der in Ä. unl. Teil der Reaktionsmasse besteht im wesentlichen aus dem HBr -Salz der Base, $C_9H_{10}N \cdot HBr$; Krystalle aus A. + Ä.; F. 205—215°. — Das in Ä. l. ölige ϵ -Bromamylcyanbutylamin, $CH_2Br \cdot C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_4H_9$, zers. sich bei der Dest. im Vakuum. Das aus dem Cyanamid gewonnene *Piperylenisamylcyanpentamethylendiamin*, $C_6H_{10}N \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CN) \cdot C_4H_9$, ist eine schwach basisch

riechende Fl.; Kp₁₂, 206–207°. — Ebenso wie das Amylpiperidin reagieren auch seine Derivate, das Cyanphenyl-, Cyanisoamyl- u. Cyanbutyl-ε-aminoamylpiperidin, sowie das von v. BRAUN und STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 175; C. 1905. I. 506) beschriebene Benzoylpiperidylcadaverin mit Bromcyan; es entstehen hierbei in geringer Menge in Ä. unl. Verbb., die sich als die HBr-Salze der Ausgangsbasen erweisen und als Hauptprodd. ätherlösliche, bromhaltige Öle, denen wahrscheinlich die Formeln Br·[CH₂]₅·N(CN)·[CH₂]₅·N(CN)·C₆H₅ etc. zukommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3914–33. 28/9. [12/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyanreaktion*. Die Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1196; C. 1903. I. 1214) zwischen tertiären Aminen u. Bromcyan verläuft immer vollkommen eindeutig; die aus den Basen R₃N u. BrCN wahrscheinlich primär entstandenen Additionsprodd. R₃N·BrCN liefern, auch wenn die Reste R voneinander verschieden sind, immer nur ein einziges dialkyliertes Cyanamid, R'R''·N·CN, und ein einziges Bromalkyl, R'''Br, niemals Gemenge verschiedener Cyanamide und verschiedener Bromalkyle. Die Richtung der Spaltung ist durch die relative Haftfestigkeit der einzelnen Alkylreste am Stickstoff vorgezeichnet. Für diese ergibt sich, mit dem Radikal von geringster Haftfestigkeit beginnend, folgende Reihe: Allyl, Benzyl, Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl. Eine Abweichung von dem eindeutigen Verlauf zeigen tertiäre Aminosäurenitrile und tertiäre Aminosäureester; hier finden ohne Rücksicht auf die Größe der Alkylreste R zwei Rkk. statt:



und:



Ist R = Äthyl, so finden beide Rkk. statt, ohne daß eine bevorzugt ist; beim Propylrest verläuft die Rk. vorzugsweise nach 1., Rk. 2. findet nur in untergeordnetem Maße statt; beim Butylrest tritt die Rk. 2. nur noch spurenweise ein, und umgekehrt wächst der Umfang der Rk. 2. bedeutend für R = CH₃. Wenn demnach auch der Acetonitril- und Essigesterrest annähernd die Haftfestigkeit des Äthyls besitzen, so kann ihnen doch kein bestimmter Platz in der oben angeführten Haftreihe zugewiesen werden; für sie gilt die einfache, für andere Radikale ermittelte Gesetzmäßigkeit nicht mehr. — Untersucht wurden das *Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Diisobutylaminoacetonitril*, sowie der *Diäthyl- und Dipropylaminoessigsäureäthylester*. Für den Nachweis der beiden nebeneinander verlaufenden Rkk. eignen sich besonders die Acetonitrilbasen, da die hier entstehenden am C und N cyanierten Verbb. infolge ihres hohen Kp. eine bequeme Isolierung gestattet, u. das für den Umfang der Rk. 1. maßgebende Bromacetonitril sich durch die Fähigkeit auszeichnet, mit tertiären Aminen (Aminosäurenitrilen, z. B. Piperidoacetonitril) zu schwer l. quartären Ammoniumverbb. zusammenzutreten.

Beim Erwärmen des Piperidoacetonitrils mit Bromacetonitril auf dem Wasserbade entsteht das *Biscyanomethylpiperidiniumbromid*, C₆H₁₀N(CH₂·CN)₂·Br; Kristalle, F. 173° unter Aufschäumen; 1 l. W. löst nicht ganz 1 g. — [C₆H₁₀N(CH₂·CN)₂Cl₂·PtCl₄]. Gelbrote Nadeln aus W., schm. bei 192° unter Zers. — Zur Darst. des *Dimethylaminoacetonitrils*, (CH₃)₂N·CH₂·CN, setzt man zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lsg. von Formaldehyd und Na-Bisulfit eine 33%ig. wss. Dimethylaminlsg. und fügt KCN, in wenig W. gelöst, hinzu. — Bringt man die Base mit BrCN zusammen, so scheidet sich aus der Lsg. unter Gasentw. (Methylbromid) eine Krystallmasse aus, deren Abscheidung durch Ä. vervollständig wird. Die äth. Lsg.

liefert das *N*-Methylcyanaminoacetonitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, als ein Öl vom Kp_{12} , 150—151°. Das in Ä. unl. Reaktionsprod. erweist sich als das *Trimethylcyanmethylammoniumbromid* (Nadeln aus A.), $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})\text{Br}$, das mit Ag_2O das *Betain* liefert; es entsteht durch Addition des durch BrCN abgespaltenen CH_3Br an Dimethylaminoacetonitril. — Bei Verarbeitung größerer Mengen des Nitrils (100 g) gelingt es auch, Bromacetonitril nachzuweisen, so daß in ganz untergeordnetem Maße auf das Stattfinden der Rk. 1 geschlossen werden kann.

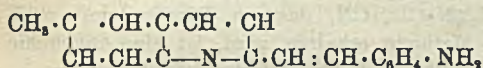
Die Umsetzung des *Diäthylaminoacetonitrils*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, mit Bromcyan erfolgt im Rohr auf dem Wasserbade. Die Reaktionsmasse besteht aus einem festen, ätherunl. Körper und einem ätherl. Öl, das bei der Dest. eine größere Fraktion vom Kp_{10} , 55—75° und eine kleinere vom Kp_{10} , 150° liefert. Aus letzterer wird das *N*-Äthylcyanaminoacetonitril, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, erhalten; Kp. 150°. In der niedrig sd. Fraktion wird das *Diäthylcyanamid* durch Überführung in Diäthylamin (Verseifen mit HBr) und das *Bromacetonitril* als Biscyanopiperidiniumbromid (s. o) nachgewiesen. Das in Ä. unl. Prod. besteht im wesentlichen aus dem *HBr-Salz des Äthylaminoacetonitrils*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, HBr , das aus einem primär gebildeten Anlagerungsprod. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ an Diäthylaminoacetonitril unter Äthylenabspaltung entsteht. — Das bei der Einw. von BrCN auf *Diäthylaminoessigsäureäthylester* (bei gewöhnlicher Temperatur und in Ggw. von Ä.) entstehende Reaktionsprod. enthält neben einer nicht untersuchten ätherunl. Verb. ein Öl, welches eine niedrig sd. (55—100°) und eine hoch sd. Fraktion (139°) liefert. In ersterer wird *Diäthylcyanamid* (s. o.) und *Bromessigester* nachgewiesen; letztere besteht aus *Äthylcyanaminoessigester*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Das *Dipropylaminoacetonitril*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, das aus Dipropylamin nach der beim Dimethylamin angegebenen Methode erhalten wird, ist eine angenehm riechende Fl. vom Kp_{12} , 89—90°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Blättchen aus Ä., schm. bei 150° unter Aufschäumen, sl. in A. — Die Einw. von Bromcyan auf das Nitril im Rohr bei 100° gibt neben Spuren einer ätherunl., öligen Verb. ein ätherl. Öl, dessen Hauptmenge bei 50—100° (12 mm) übergeht und aus *Dipropylcyanamid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CN}$ (Verseifung zu Dipropylamin) und *Bromacetonitril* besteht. Der bei 155—160° destillierte Teil erweist sich als *Propylcyanaminoacetonitril*, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. — Der *Dipropylaminoessigsäureäthylester*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wird aus Dipropylamin (2 Mol.) und Bromessigester (1 Mol.) in Ä. erhalten; basisch riechende Fl.; Kp_{15} , 104°; Kp. 204° unter geringer Zers. — Unter den Umsetzungsprod. des Esters mit BrCN werden Bromessigester und Dipropylcyanamid nachgewiesen. — Das aus Diisobutylamin erhaltene *Diisobutylaminoacetonitril*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, ist ein basisch riechendes Öl vom Kp_{11} , 95—96°. — Die Umsetzung des Nitrils mit BrCN ist erst nach 30 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade eine erhebliche. Bei der Dest. des stark verharzten Reaktionsprod. geht bis 90° *Bromacetonitril* in reichlicher Menge über; bei 100—115° erhält man das mit etwas Ausgangsmaterial verunreinigte *Diisobutylcyanamid*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CN}$, u. der Rest destilliert unter Zers. und Hinterlassung von Harz von 120—160°; die Isolierung des Isobutylcyanaminoacetonitrils ist nicht möglich. — Das *Diisobutyl- α -aminopropionitril*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$, u. das *Diisoamyl- α -aminopropionitril*, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$, gaben noch ungünstigere Resultate als das Dibutylaminoacetonitril. — *Diisobutylaminopropionitril*, aus Diisobutylamin und Aldehydecyanhydrin erhalten. Kp_{10} , 101 bis 102°. — *Diisoamylaminopropionitril*. Kp_{11} , 129°. Beide Verb. verharzen beim Erhitzen mit BrCN . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3933—43. 28/9. [12/8] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

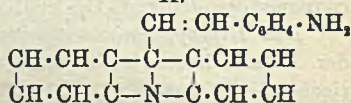
A. Porai-Koschitz, *Über einige Methinammoniumfarbstoffe*. (Mitbearbeitet von P. Ssolodownikow u. M. Troitzki.) Unter Verwendung von Abkömmlingen des

p-Methylchinaldins und des *ms*-Methylacridins als Ausgangsmaterialien wurde eine Reihe von *m*- und *p*-Aminobenzalderivaten dieser Verb. dargestellt; von diesen erwiesen sich die *p*-Aminoderivate als Farbstoffe, wogegen die *m*-Verb. keine oder nur sehr schwache Farbstoffnatur zeigten. — Kocht man *m*-Nitrobenzal-*p*-methylchinaldin mit SnCl_2 , HCl u. Eg., so erfolgt Reduktion, und es resultiert *m*-Aminobenzal-*p*-methylchinaldin (I), schwach gelblichgefärbte Nadeln aus verd. A., F. 160,5°, ll. in organischen Lösungsmitteln, fast unl. in W. — Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, braungelbe Nadeln. — Sulfat, orangebraune Nadeln. — Beide Salze färben Wolle, Seide und tannierte Baumwolle hellgelb an. — Durch Zusammenschmelzen von *p*-Nitrobenzaldehyd mit *p*-Methylchinaldin u. Behandlung der Schmelze mit Essigsäureanhydrid erhält man *p*-Nitrobenzal-*p*-methylchinaldin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, hellgrünes Krystallpulver aus Pyridin, F. 177°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; diese Verb. wird durch SnCl_2 u. HCl reduziert zu *p*-Aminobenzal-*p*-methylchinaldin (I), hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 173°, ll. in A., Ä. — Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, purpurroter Nd., ll. in W.; färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle rotorange. — Benzoylderivat, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, oranges Krystallpulver aus A., F. 224°. — Erhitzt man Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd u. *p*-Methylchinaldin bei Ggw. von ZnCl_2 auf 130–140°, so entsteht Dimethyl-*p*-aminobenzal-*p*-methylchinaldin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, gelbliche Nadeln aus Pyridin, F. 198°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, purpurfarbiger, krystallinischer Nd.; färbt Wolle, Seide u. tannierte Baumwolle dunkelrosa.

I.



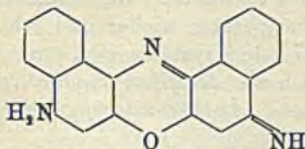
II.



Das durch Erhitzen von *ms*-Methylacridin mit *m*-Nitrobenzaldehyd und ZnCl_2 auf 140–150° zu gewinnende *m*-Nitrobenzal-*ms*-methylacridin ergibt bei der Reduktion mit SnCl_2 , HCl und Eg. *m*-Aminobenzal-*ms*-methylacridin (II), schwach gelblichgefärbte Nadeln aus Pyridin, F. 232–234°, unl. in W., wl. in A., Bzl. — Chlorhydrat, ziegelrotes Krystallpulver, l. in W. mit grünlichgelber Farbe; besitzt keinerlei Färbvermögen. — Durch Zusammenschmelzen von *ms*-Methylacridin mit *p*-Nitrobenzaldehyd u. ZnCl_2 erhält man *p*-Nitrobenzal-*ms*-methylacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 212°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; diese Verb. wird durch SnCl_2 u. HCl reduziert zu *p*-Aminobenzal-*ms*-methylacridin (II), braungelbes Krystallpulver aus A., F. 209°, unl. in W., ll. in A., Ä. Durch Zusammenschmelzen von *ms*-Methylacridin mit *p*-Aminobenzaldehyd u. ZnCl_2 ist die Base gleichfalls zu gewinnen; sie färbt Wolle u. Seide in schwach saurer Lsg. reinviolett, tannierte Baumwolle braunviolett. — Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd reagiert mit *ms*-Methylacridin beim Erhitzen auf 135° unter B. von Dimethyl-*p*-aminobenzal-*ms*-methylacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, orange-farbige Krystalle aus A., F. 238–239,5°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat, $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, dunkelblauer, krystallinischer Nd.; färbt Wolle und Seide indigblau, tannierte Baumwolle grünlichblau. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 291–95. 15/9. St. Petersburg. Chem. Lab. des technol. Inst.) HENLE.

B. Nietzki u. Victor Becker, Zur Kenntnis der Oxasinfarbstoffe. Unters. von Otto Wolf u. B. Schalk ergaben, daß durch Nitrierung des Diacetyl-1-amino-2-naphthols ein Mononitroderivat vom F. 200° entsteht, das sich durch Alkali zum 4-Nitro-1-acetoamino-2-naphthol (F. 210°) verseifen läßt. Durch Reduktion des 4-Nitrodiaacetyl-1-amino-2-naphthols entsteht 1,4-Diamino-2-naphthol. — Eine er-

giebigere Darstellungsmethode und zugleich einen Konstitutionsbeweis für letzteres fanden die Vf. in der Reduktion von Azofarbstoffen aus 1-Amino-2-naphthol und Diazoverbb. Das 1,4-Diamino-2-naphthol bildet ein beständiges Dihydrochlorid, das getrocknet zum Niesen reizt und sich beim Auflösen in h. W. blauviolett färbt. Die freie Base färbt sich an der Luft schnell braun. — Durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen von 20 g des Dihydrochlorids mit 20 g Natriumacetat in 250 ccm A. entsteht das einfachste Nilblau der Naphthalinreihe, *Diaminonaphthoxazon* (Formel nebensteh.),



grün glänzende Krystalle, swl. in A., Eg., Glycerin etc., ll. in Phenol. Die Lsgg. in A. u. Eg. fluorescieren rot. Die Lsg. in Phenol gibt mit A. und HCl das Dihydrochlorid, das bei 100° in das einsäuerige Salz, $C_{20}H_{14}ON_2Cl$, übergeht. Der Farbstoff färbt tanninrote Baumwolle mit durch Alkalien nach Rot umschlagender Nuance und

läßt sich schwierig zu einer unbeständigen, gelben Leukoverb. reduzieren.

Durch Einw. von Diazoverbb. auf Eikonogen und Reduktion entsteht *1,4-Diamino-2-naphthol-6-sulfosäure*, die mit HCl ein einbasisches, zwl. Hydrochlorid, $C_{20}H_{11}O_4N_2ClS$, liefert. Durch Erhitzen mit W. und schwachen Alkalien entsteht daraus *Diaminonaphthoxazondisulfosäure*, die in W. wl. ist u. im sauren Bad blau auf Wolle zieht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3397—3400. 9/7. [28/9.] Basel. Univ.-Lab.)

BLOCH.

L. Pelet u. L. Grand, *Über einige Sulphydrate und Sulfosulphydrate von Farbbasen*. Läßt man auf die Chlorhydrate des *Methylenblaus* oder *Krystallvioletts* in konz. wss. Lsg. Na_2S einwirken, so erhält man die Sulphydrate der genannten Farbbasen, $2C_{16}H_{17}N_3S \cdot H_2S$ u. $2C_{25}H_{29}N_3 \cdot H_2S$; dieselben fallen als farbige Ndd. aus u. lassen sich leicht auswaschen und trocknen. — Mit K-Polysulfid lassen sich in derselben Weise Sulfosulphydrate gewinnen; dieselben sind wl. in W., unl. in Bzl., Ä., leichter l. in A., Chlf.; unl. in Alkalien, l. in SS. Derartige Polysulfide wurden dargestellt aus den Chlorhydraten des *Methylenblaus*, *Krystallvioletts*, *Neufuchsin*, *Malachitgrün*, *Viktoriablau*, *Anisolin*; die Zus. der Ndd. entsprach den Formeln: $2C_{16}H_{17}N_3S \cdot H_2S \cdot S_7$ (?) (*Methylenblau*); $2C_{25}H_{29}N_3 \cdot H_2S \cdot S_8$ (*Krystallviolett*); $2C_{22}H_{23}N_3 \cdot H_2S \cdot S_4$ (*Neufuchsin*); $2C_{33}H_{33}N_3 \cdot H_2S \cdot S_7$ (*Malachitgrün*); $2C_{33}H_{31}N_3Cl \cdot H_2S \cdot S_6$ (*Viktoriablau*); $2C_{20}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2S \cdot S_6$ (*Anisolin*). (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 375—77. 22/6. Lausanne. Chem. Handelslab.)

HENLE.

Henry L. Wheeler, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über einige Salze des Cytosins, Isocytosins, 6-Aminopyrimidins und 6-Oxypprimidins*. 22. Mitteilung. (Vgl. S. 1248.) Bei der energischen hydrolytischen Spaltung der Nucleinsäuren werden wahrscheinlich die drei Pyrimidinbasen *Isocytosin*, *6-Aminopyrimidin* und *6-Oxypprimidin* gebildet. Da diese Basen durch die gleichen Mittel gefällt werden wie *Cytosin*, hat Vf. die Eigenschaften dieser Verbb. und ihrer Salze und der entsprechenden Salze des *Cytosins* einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die Voraussetzung BURIANS (S. 141), daß *6-Aminopyrimidin* und *Isocytosin* ihrem ganzen Verhalten nach hartnäckig dem *Cytosin* anhaften müßten, hat sich besonders beim *Isocytosin* bestätigt.

Experimentelles. *6-Oxypprimidin*, $C_4H_4ON_2$. B. aus 2,6-Dichlorpyrimidin bei der Einw. von konz. HJ und rotem P oder aus 2-Thiouracil (WHEELER und BRISTOL, Amer. Chem. Journ. 33. 458; C. 1905. I. 1713) beim Erwärmen mit H_2O_2 . Lange, prismatische Nadeln (aus Essigester oder Bzl.), F. 164 — 165° , unl. in PAe., swl. in Ä., etwas leichter l. in Bzl. und noch leichter l. in Essigester; sll. in W. und A. (*Cytosin* und *Isocytosin* sind in W. und A. bedeutend schwerer l.). Dieses

Monoxyppyrimidin gibt im Gegensatz zum Dioxypyrimidin (Uracil) (vgl. S. 1087 mit Brom und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ keine Färbung. — 6-Aminopyrimidin (S. 1087) ist zuerst von BÜTTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2232; C. 1903. II. 448) dargestellt worden. F. 151—152°. Wird, wie 6-Oxyppyrimidin, durch Phosphorwolframsäure, AgNO_3 , HgCl_2 , Pikrinsäure u. H_2PtCl_6 gefällt, u. zwar noch aus verdünnteren Lsgg.

Acetyl-derivate. 6-Oxyppyrimidin gibt beim Eindampfen mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl-derivat, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$, das sich von den Acetyl-derivaten der anderen Basen deutlich dadurch unterscheidet, daß es zwei FF. besitzt. Bei schnellem Erhitzen schm. es bei ca. 180°, erstarrt bei dieser Temperatur wieder und schm. von neuem bei 215—220° unter Aufbrausen. Es scheint kein Krystallwasser, sondern Konstitutionswasser zu enthalten und ist wahrscheinlich als Acetylformamidinacrylsäure, $\text{CH}_3\text{CONH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CHCO}_2\text{H}$, anzusehen. — Acetyl-6-aminopyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3$, abestartige M. feiner Nadeln (aus W.), F. 202°.

Pikrate. 6-Oxyppyrimidin-pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_5$ (lange, flache, farnartige Krystalle, F. 190°), ist bedeutend leichter l. als die Pikrate des Cytosins und Isocytosins. — 6-Aminopyrimidin-pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_5$ (haarförmige Nadeln, die etwas unterhalb 200° sich zu verändern scheinen, bei 226° plötzlich zu einem klaren Öle schmelzen, das dann braun wird und bei 270—280° stark aufbraust), gleicht dem Cytosin-pikrat in seiner Löslichkeit sowohl, als auch in der Krystallform, und seine Ggw. ist wahrscheinlich die Veranlassung, daß das Pikrat des aus natürlichen Quellen stammenden Cytosins immer niedriger schmilzt, als das Pikrat des synthetischen Cytosins.

Hydrochloride. Die Hydrochloride des 6-Oxyppyrimidins, 6-Aminopyrimidins und Isocytosins sind in W. noch leichter l. als das des Cytosins. Letzteres und 6-Oxyppyrimidinhydrochlorid enthalten Krystallwasser. Alle HCl-Salze sind wl. in A. — 6-Oxyppyrimidinhydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, dicke, zuweilen 10—15 mm lange Prismen, die teilweise unterhalb 100°, vollkommen bei ca. 205—210° schm. und sich oberhalb 100° langsam verflüchtigen. — 6-Aminopyrimidinhydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl}$, Prismen oder Tafeln, F. 257° unter Aufbrausen. — Isocytosinhydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3\cdot\text{HCl}$, Prismen (aus W.), quadratische Tafeln (aus W. durch A. gefällt), die sich bei ca. 250° zu verändern beginnen und bei ca. 270° aufbrausen. — Wird eine Lsg. von Cytosin in konz. HCl im Exsiccator eingedampft, so entsteht das Dihydrochlorid (vgl. WHEELER und JOHNSON, Amer. Chem. Journ. 31. 598; C. 1904. II. 240). Verdampft man dagegen die saure Lsg. zur Trockne und läßt die wss. Lsg. des Rückstandes spontan verdunsten, so erhält man Cytosinmonohydrochlorid, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Große Platten, die ihr Krystallwasser bei 50° schnell verlieren und an der Luft verwittern. Ist leichter l. als das Dihydrochlorid und schm., wie dieses, bei 275—279°.

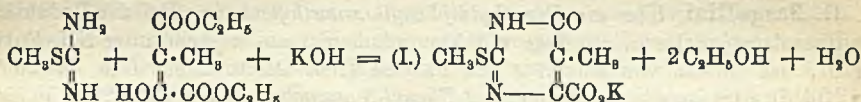
Die Sulfate wurden aus den Hydrochloriden durch Einw. von Ag_2SO_4 und Beseitigung des überschüssigen Ag mittels H_2S dargestellt. Die Sulfate des 6-Oxy- und des 6-Aminopyrimidins sind in W. all. und wurden aus wss. Lsg. durch A. gefällt. Das neutrale Isocytosinsulfat ist schwerer l. und gleicht dem neutralen Cytosinsulfat, enthält aber kein Krystallwasser. — 6-Oxyppyrimidinsulfat, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, mkr. Prismen, F. 218° unter Aufbrausen. — 6-Aminopyrimidinsulfat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, vgl. S. 1087. — Isocytosinsulfat, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, kugelige Aggregate kleiner Prismen, F. 276° unter Aufbrausen. — Bas. Cytosinsulfat, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. LEVENE, Ztschr. f. physiol. Ch. 39. 7; C. 1903. II. 449), lange, nadel-förmige Prismen, die sich, wie Cytosin selbst, erst bei 323° (höher als die Sulfate aller anderen Basen) zersetzen. — Neutrales Cytosinsulfat, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man, wenn man die Mutterlauge des basischen Salzes an der Luft verdunsten läßt. Gedrungene Prismen, F. 287° unter Aufbrausen. — Saures Cytosinsulfat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (vgl. KOSSEL u. STEUDEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 81; C. 1903. I. 1364) wird leicht erhalten, wenn eine Lsg. des neutralen Sulfats in 20%ig. H_2SO_4

im Exsiccator zur Krystallisation gebracht wird. Gedrungene, scheinbar rhomboedrische Krystalle, F. 197°. — Wird Cytosinmonohydrochlorid mit POCl_3 gekocht, so entsteht saures Cytosinphosphat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, Prismen (aus W.), F. 236° unter Aufbrausen. (Journ. of Biol. Chem. 3. 285—97. Sept. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

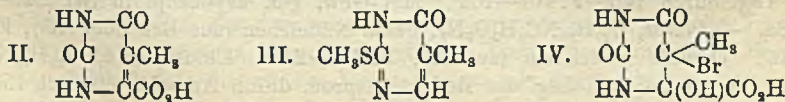
ALEXANDER.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Thymin-4-carbonsäure*. Die Unters. der Carbonsäuren des Uracils, Cytosins u. Thymins ist von Interesse, weil diese Pyrimidine in den Nucleinsäuren durch Säureamidgruppen —CO-NH gebunden sein können. Früher (Amer. Chem. Journ. 37. 392; C. 1907. I. 1632) ist gezeigt worden, daß Uracil-5-carbonsäure durch Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf 160—170° quantitativ in Uracil übergeführt werden kann. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Thymin-4-carbonsäure (II.) bleibt unter gleichen Bedingungen unverändert. Thymin kann demnach in Nucleinsäuren nicht als 4-Carbonsäurederivat enthalten sein.

WISLICENUS hat gezeigt, daß Oxalessigester und dessen Homologen gegen NH_3 und Amine in verschiedener Weise reagieren (vgl. WISLICENUS u. BECK, LIEBIGS Ann. 295. 339; C. 97. I. 1016; WISLICENUS u. KIESEWETTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 194; C. 98. I. 660). Wesentlich verschieden ist auch das Verhalten von Oxalessigester und Methyloxalessigester gegen Pseudothioäthylharnstoffe. Während Oxalessigester ein beständiges Additionsprod. gibt (WHEELER), kondensiert sich Methyloxalessigester mit Pseudomethylthioharnstoff bei Ggw. von KOH entsprechend der Gleichung:



unter B. des K-Salzes der 2-Methylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäure (I.). Bei einem Vers. wurde der Äthylester als Nebenprod. erhalten. Beim Digerieren mit konz. HCl geht die Mercaptosäure in Thymin-4-carbonsäure (II.) über. Letztere gibt beim Kochen ihrer alkoh. Lsg. mit etwas H_2SO_4 den Äthylester, der auch aus 2-Methylmercapto-4-carbäthoxy-5-methyl-6-oxypyrimidin durch Kochen der alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 erhalten werden kann. Thymin-4-carbonsäure wird beim Schmelzen vollkommen zersetzt, während 2-Methylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäure beim Schmelzen unter Abspaltung von CO_2 quantitativ in 2-Methylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin (III.) (F. 233°, vgl. WHEELER u. MERRIAM, Amer. Chem. Journ. 29. 487; C. 1903. I. 1309) übergeht, aus dem beim Kochen mit HCl Thymin entsteht. Die B. von Thymin aus 2-Methylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäure beweist, daß die Kondensation in der angegebenen Weise verläuft, und daß das Prod kein Hydantoinderivat ist. Thymin-4-carbonsäure ist durch ihre Unlöslichkeit in k. W. und durch die Fähigkeit charakterisiert aus W. mit oder ohne Krystallwasser zu krystallisieren. Sie wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Das Ba- u. Pb-Salz ist vollkommen unl. Mit Bromwasser reagiert sie in normaler Weise unter B. von Oxybromhydrothymin-4-carbonsäure (IV.).

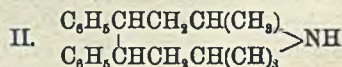
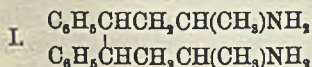


Experimentelles. 2-Methylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ (I.). B. 30 g Pseudomethylthioharnstoffhydrojodid und 50 g Na-Salz des Oxalpropionsäureesters löst man in ca. 500 ccm W., fügt 16 g KOH hinzu und

läßt 8—10 Stdn. lang auf dem Dampfbade stehen. Dann wird auf 150 ccm eingedampft und die abgekühlte Lsg. mit HCl angesäuert. Rechtwinkelige Prismen (aus W. oder A.), F. 243—244° unter Aufbrausen. Praktisch unl. in k., wl. in sd. W. u. A., l. in Eg. Säuert man nicht mit HCl, sondern mit Essigsäure an, so erhält man das K-Salz, $C_7H_7O_3N_3SK \cdot 6H_2O$. Gedrehte Nadeln, die sich oberhalb 230° zers., all. in h. W. — *2-Methylmercapto-4-carbäthoxy-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_9H_{11}O_3N_3S$, schlanke Nadeln (aus A. oder W.), F. 201—202°, swl. in k. W. und k. A. — *Thymin-4-carbonsäure*, $C_8H_9O_4N_3$ u. $C_8H_9O_4N_3 \cdot H_2O$ (II.). Läßt man eine h. gesättigte wss. Lsg. langsam abkühlen, so scheidet sich zuerst die wasserfreie S. (Kugeln mkr. Prismen, die dem Uracil in ihrer Krystallform sehr ähnlich sind) und dann die wasserhaltige S. (rechtwinkelige Prismen) aus. Beide Formen zers. sich bei 328—330°. K-Salz, $C_8H_9O_4N_3K \cdot 2H_2O$, Prismen, Pb Salz, $(C_8H_9O_4N_3)_2Pb$, gut entwickelte Prismen, unl. in k. W. Ba-Salz, $(C_8H_9O_4N_3)_2Ba$, körnige Krystalle. — *Thymin-4-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_4N_3$, gedrehte Prismen (aus W.), F. 255° ohne Aufbrausen. — *Oxybromhydrothymin-4-carbonsäure*, $C_8H_7O_6N_3Br$ (IV.). B. 3,5 g Thymin-4-carbonsäure werden in 40 ccm Bromwasser suspendiert u. allmählich Brom zugesetzt, bis die S. vollkommen gelöst ist. Gut entwickelte Prismen (bei spontaner Verdunstung der Lsg.), kleine Prismen (aus Bromwasser), die oberhalb 270° zu verkohlen beginnen und sich bei 295—300° unter starkem Aufbrausen zersetzen. Wird Thymin-4-carbonsäure mit Bromwasser auf 146—152° erhitzt, so erfolgt vollkommene Zers. unter B. von Bromoform. (Journ. of Biol. Chem. 3. 299—306. Sept. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

G. Bargellini, *Über ein Dimethyldiphenylhexamethylenimin*. Bei der Reduktion von Benzalacetoxim in äth. Lsg. mit Aluminiumamalgam entsteht unter NH_3 -Entw. ein Öl, das in das von HARRIES und DE OSA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2997; C. 1903. II. 948) bereits beschriebene *1-Phenyl-3-aminobutan*, Kp. 221—222°, in eine Verb., Kp. 235—238°, und in eine weit höher sd. Verb. durch fraktionierte Dest. zerlegt wurde. Für die Verb., Kp. 235—238°, ergibt sich die Formel $C_{20}H_{25}N$. Wahrscheinlich bildet sich, wie bei der Reduktion des Benzalacetons in äth. Lsg. mit Aluminiumamalgam (vgl. HARRIES u. ESCHENBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 380; C. 96. I. 703) als Zwischenprod. ein *Diaminodiphenyloctan* (Formel I.), das unter NH_3 -Entw. in die Verb. $C_{20}H_{25}N$ (Formel II.), das *1,6-Dimethyl-3,4-diphenyl-*



hexamethylenimin, ein Derivat des von WALLACH (LIEBIGS Ann. 324. 293) beschriebenen Hexamethylenimins, übergeht.

Experimenteller Teil. Zu einer Lsg. von 30 g Benzalacetoxim in 500 ccm Ä. am Rückflußkühler fügt man 60—70 g Aluminiumamalgam und alle 3—4 Stdn. 2—3 ccm W.; in 6—7 Tagen ist die Rk. beendet. Die neben *1-Phenyl-3-aminobutan*, aber noch nicht ganz rein erhaltene Verb., $C_{20}H_{25}N$, Fl. von piperidinartigem Geruch, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. etc., liefert in 15%ig. NaOH-Lsg. mit überschüssigem C_6H_5COCl das *Benzoylprod.*, $C_{20}H_{24}NCOC_6H_5$, weiße Nadelchen (aus der alkoh. Lsg. durch W.), F. 101—102°. Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 347—372, ber. 383. — *Pikrat*, $C_{20}H_{25}NC_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadelchen (aus Bzl. oder W.), F. 143 bis 144°. *Oxalat*, Nadelchen (aus A.), F. 212—213°. Chlorhydrat, $C_{20}H_{25}NHCl$, auch direkt aus der äth. Lsg. des Reduktionsprod. durch Ausschütteln mit 15%ig. HCl erhältlich, weiße Nadelchen (aus HCl-haltigem w. W.) F. 154—155°. Pt-Salz, $(C_{20}H_{25}N)_2PtCl_4$, hellgelbe, u. Mk. rhombische Tafeln, F. 185—187°. Au-Salz, $C_{20}H_{25}NHCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 162—163°, ll. in A. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 344—49. 1/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Emil Abderhalden u. Casimir Funk, *Beitrag zur Kenntnis der beim Kochen von Casein mit 25prozentiger Schwefelsäure und mit starker Salzsäure entstehenden Spaltungsprodukte*. Vff. ist es gelungen, bei der Hydrolyse von Casein mit sd., 25%ig. H_2SO_4 , wie mit sd., konz. HCl, *Anhydride von Dipeptiden* aufzufinden. Die Ausbeute an Anhydriden betrug bei 20-stdg. Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 bei Anwendung von rohem Casein ca. 2% an Rohprod., weniger als 1% an reiner Substanz, bei Anwendung von Casein Hammarsten nach 16-stdg. Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 0,75% an reinen Anhydriden. Nach 6-stdg. Kochen von rohem Casein mit rauchender HCl (D. 1,19) konnten 0,76% einheitliches, optisch aktives *Leucinimid* isoliert werden. Die bei der H_2SO_4 -Hydrolyse isolierten Anhydride stellten ein Gemisch dar. Vorläufig konnten aktives *Leucinimid* u. *l-Phenylalanyl-d-alaninanhydrid* sicher nachgewiesen, das Vorhandensein von *l-Leucyl-d-valinanhydrid* sehr wahrscheinlich gemacht werden. — Am naheliegendsten ist die Annahme, daß die B. der Anhydride eine sekundäre ist, und zwar aus den entsprechenden Dipeptiden, sie wären also Prodd. einer nicht ganz vollständigen Hydrolyse. Für diese Entstehung spricht, daß ihre Ausbeute steigt, je kürzere Zeit das Casein mit den SS. gekocht wird, ferner, daß beim Kochen von Leucylleucin mit der 5-fachen Menge 25%ig. H_2SO_4 während 16 Stunden die B. von Leucinimid (in geringer Menge) sich nachweisen läßt. Möglicherweise sind aber auch derartige Anhydride im Eiweiß vorgebildet enthalten. Beim Kochen von Aminosäuren mit HCl oder H_2SO_4 unter gleichen Bedingungen, wie bei der Hydrolyse des Caseins, entstanden niemals Diketopiperazine. — Die vorliegenden Resultate zeigen, daß bei der Säurehydrolyse in der Tat ein kleiner Teil der Spaltungsprodd. der Proteine sich dem Nachweise entzieht, so z. B. geringe Mengen von Phenylalanin durch die B. von Anhydriden ganz dem Nachweis nach den gewöhnlichen Methoden entgehen könnten. — Eingangs weisen Vff. darauf hin, daß sie bei Spaltung der Proteine sowohl nach Hydrolyse mit konz. HCl, als mit 25%ig. H_2SO_4 im wesentlichen bei genügend langer Einw. der betreffenden SS. stets dieselben Resultate erhalten haben und die diesbezüglichen Angaben von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 298; C. 1906. II. 1855) nicht bestätigen können.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben, daß die nach Hydrolyse von 2 kg Casein gewonnene, von der H_2SO_4 befreite Fl. zum Sirup eingedampft, mit Kieselgur vermengt und im Soxhletapp. mit Essigäther erschöpft wurde. Der nach dem Abdestillieren vom Essigäther hinterbleibende Rückstand wurde in A. aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, aus dem klaren Filtrat durch Einengen drei Krystallfraktionen gewonnen, die einzeln durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt wurden. Aus Fraktion I. konnte ein Prod., dessen Zus. gut auf *l-Leucyl-d-valinanhydrid* stimmt, u. das bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 Leucin u. Valin lieferte, isoliert werden. Aus Fraktion II. wurde Leucinimid, aus Fraktion III. *l-Phenylalanyl-d-alaninanhydrid* isoliert. Bei der Hydrolyse mit rauchender HCl wurde nur Leucinimid aufgefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 19—30. 4/9. [22/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

ROMA.

Emil Abderhalden und Alfred Gigon, *Vergleichende Untersuchung über den Abbau des Edestins durch Pankreassaft allein und durch Magensaft und Pankreassaft*. Um den Einfluß der vorangegangenen Magenverdauung auf die Verdauung mit Pankreassaft zu prüfen, wurde *Edestin* aus Hanfsamen einmal mit Magensaft, dann zu gleicher Zeit die gleiche Menge davon mit durch Darmsaft aktiviertem Pankreassaft angesetzt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Magenverdauung abgebrochen, nach dem Neutralisieren mit Pankreassaft weiter verdaut. Eine gleiche Menge Edestin wurde gleichzeitig mit Pankreassaft angesetzt und dann wieder alle drei Verss. zu gleicher Zeit unterbrochen und der Gehalt der Verdauungsflüssigkeit

an freiem Tyrosin und an freier Glutaminsäure bestimmt. In allen Fällen war die Verdauung bei dem Vers. am weitesten vorgeschritten, bei dem während der ganzen Dauer Pankreassaft zur Wrkg. kam, dann folgt die Probe, bei der eine Magenverdauung vorangegangen war. Am wenigsten weit ging die Spaltung bei derjenigen Probe, die gleich lange mit Pankreassaft verdaut worden war, wie die mit Magensaft vorverdaute. Bei einem Vers. mit Fleisch war der Einfluß der Magensaftverdauung noch deutlicher, und zwar um so prägnanter, je weniger die Verss. ausgedehnt worden waren. — Ferner zeigen die Verss. in Übereinstimmung mit früheren (E. ABDERHALDEN und B. REINBOLD, Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 159; C. 1905. II. 1456), daß der Abbau der Proteine stufenweise erfolgt, und nicht alle Aminosäuren gleichmäßig rasch abgespalten werden. So wird das gesamte Tyrosin viel früher frei als die gesamte Glutaminsäure. — Verss., um den Einfluß des Erespins klarzustellen, waren nur insofern einheitlich, als die mit Darmextrakt verdaute Probe viel weniger abgebaut war als die mit Pankreassaft angesetzte. Bei Vorverdauung mit Magensaft und nachherigem Zusatz von Pankreassaft war in Parallelverss., in welchen nach einiger Zeit noch Darmextrakt zugefügt wurde, hingegen am meisten Glutaminsäure abgespalten; die Ausbeute an dieser war in den einzelnen Verss. jedoch wechselnd. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 119—25. 4/9. [29/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Leonor Michaelis, Ludwig Pincussohn u. Peter Rona, *Das Verhalten der Elektrolyte bei der Mastixfällung*. Um die von L. MICHAELIS und P. RONA angegebenen Enteiweißungsmethoden (vgl. Biochem. Ztschr. 2. 219; 5. 365; C. 1907. I. 536; II. 1174) physiologischen Problemen nutzbar zu machen, untersuchten Vff. das Verhalten der Elektrolyte bei der Ausflockung einer Mastixsuspension. Von den angewandten Fällungsmitteln wurde von HCl, H₂SO₄, NaCl, NH₄Cl gar nichts adsorbiert: diese Stoffe wirken also, ohne in das Reaktionsprod. einzutreten, durch ihre bloße Anwesenheit. Zum Teil adsorbiert wurden die Schwermetallsalze, und zwar von ihnen nur die basische Komponente. Völlig adsorbiert wurden kolloidale Metalloxyde. — Nicht kolloidale Nichteлектроlyte oder sehr schlechte Elektrolyte rufen an sich keine Ausflockung der Mastixsuspension hervor. Der Vers. zeigte, daß bei der Flockung des Mastix bei Ggw. der untersuchten Nichteлектроlyte, bezw. schlechter Elektrolyte — Traubenzucker, Harnstoff, Glykokoll, Hippursäure — diese von Mastix nicht zurückgehalten werden. — Ähnlich wie Mastix verhält sich in dieser Richtung das Kaolin. So werden z. B. ClNH₄, Harnstoff, Hippursäure, Traubenzucker, Glykokoll, Phenylalanin, Leucin beim Schütteln mit Kaolin nicht adsorbiert. (Biochem. Ztschr. 6. 1—16. 10/9. [6/8.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

Raphael Ed. Liesegang, *Über die Bedeutung der hydrolytischen Spaltung der Gelatine für die Schichtenbildung des Silberchromats*. Vff. stellte eine Reihe von Verss. an zur Aufklärung der Einw. der hydrolytischen Spaltung der Gelatine auf die Schichtenbildung des Silberchromats. Wenn man einen Tropfen AgNO₃-Lsg. auf eine dünne kaliumbichromathaltige Gelatine Gallertschicht bringt, so diffundiert derselbe, und das sich bildende Silberchromat bildet konzentrische Schichtung, die W. OSTWALD aus der Existenz metastabiler Lsgg. erklärt, während H. BECHHOLD (Ztschr. f. physik. Ch. 52. 185; C. 1905. II. 283) eine Reihe von Faktoren erwähnt, die bei der B. dieser Strukturen eine Rolle spielen können, wie z. B. die Löslichkeit des Nd in einem der vorhandenen oder sich bildenden Salze, die Eigenschaft der Ionen, feinste Suspensionen oder kolloide Lsgg. auszuflocken, bezw. deren Ausflockung zu verhindern, Beeinflussung der Gelatine durch ausdiffundierte Substanzen, und ferner die Eigenschaft der Kolloide, sich nur in bestimmten Mischungsverhält-

nissen auszuflocken. Vf. konnte feststellen, daß die Art der Gelatine von Bedeutung für das Auftreten der einen oder anderen Form sei. Zwischen der Viskosität und der Formbildung konnte keine Gesetzmäßigkeit festgestellt werden. Der Grad der hydrolytischen Spaltung, welche die Gelatine erfahren hat, bedingt die Formänderung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 70—75. Sept.) BRAHM.

Emil Fischer, *Über Spinnenseide*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 126—39. — C. 1907. II. 258.) RONA.

D. Lawrow, *Zur Kenntnis der Koagulosen*. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Resultaten. Bei der peptischen Verdauung der Eiweißsubstanzen, wie auch bei der Digestion derselben mit verd. Mineralsäuren, entstehen irgendwelche polypeptidartige Verb. der Monoaminosäuren, die verhältnismäßig leicht in ihre Bestandteile, freie Monoaminosäuren, sich spalten lassen. Man kann mindestens 2 Haupttypen von koagulogenen Substanzen unterscheiden, solche vom Typus der Albumosen und solche vom Typus der polypeptidartigen Verb. Koagulosen, die aus ersteren hervorgegangen sind, liefern bei ihrer Spaltung sowohl basische N-haltige Prodd., wie auch N-haltige Prodd. mit Säurecharakter; Koagulosen, die aus letzteren entstanden sind, liefern allem Anscheine nach nur Monoaminosäuren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 1—7. 4/9. [30/6.] Iurjew, Livland.) RONA.

H. Studel, *Die Zusammensetzung der Nucleinsäuren aus Thymus und aus Heringsperma. 2. Mitteilung*. Die durch die Spaltung der Nucleinsäure mittels starker Salpetersäure gewonnenen Befunde (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 425; 50. 538; C. 1906. II. 1068; 1907. I. 828) sprechen sehr für die Vorstellung, daß die Thymusnucleinsäure, resp. die des Fischspermas eine Tetrametaphosphorsäure ist, die jedem Phosphoratom entsprechend eine Kohlehydratgruppe besitzt (also eine Tetraglykometaphosphorsäure ist); an diese wäre dann je 1 Mol. Guanin, Adenin, Thymin u. Cytosin gebunden. Diese Annahme läßt sich jedoch nicht mit der Formel $C_{46}H_{67}N_{16}O_{36}P_4$ für die Nucleinsäure, wohl aber mit der $C_{45}H_{67}N_{16}O_{30}P_4$ in Übereinstimmung bringen. Bedenkt man, daß die Formel der Nucleinsäure immer sehr gewechselt hat, so ist die Änderung nicht so willkürlich, zumal viele Elementaranalysen des Körpers sich sehr wohl auch durch kohlenstoffreichere Formeln ausdrücken lassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 14—18. 4/9. [27/7.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Physiologische Chemie.

A. Tschirch, *Grundlinien einer physiologischen Chemie der pflanzlichen Sekrete*. Vf. bespricht die wesentlichen und gemeinsamen Züge in der chemischen Physiognomie der Sekrete und legt seine Ansichten über die Entstehung der Harzkörper dar. (Arch. der Pharm. 245. 380—88. 31/8. [27/7.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEEN.

Lindet und L. Ammann, *Über das Drehungsvermögen der Proteine aus dem wässerig-alkoholischen Auszug des Getreidemehls*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 968—74. 5/9. — C. 1907. II. 825.) LÖB.

L. Bourdier, *Über die Gegenwart von Aucubin in den verschiedenen Arten der Gattung Plantago*. Bei der Prüfung der Blätter, Wurzeln und Blütenstände von *Plantago major* und *Plantago media*, der Blätter, Wurzeln u. Samen von *Plantago lanceolata*, der Samen von *Plantago psyllium* u. der ganzen Pflanze von *Plantago*

cynops u. *Plantago arenaria* nach dem Emulsinverf. von BOURQUELOT stellte sich heraus, daß sämtliche untersuchten Arten von *Plantago* glucosidhaltig waren. Aus *Plantago major*, *media* und *lanceolata* isolierte Vf. das Glucosid in reiner Form und identifizierte es mit dem von BOURQUELOT u. HÉRISSEY aus *Aucuba japonica* gewonnenen Aucubin. Die Ggw. dieses Glucosids in den übrigen *Plantago*arten ist höchst wahrscheinlich. Während des Trocknens verschwindet ein Teil des Aucubins. Alle Organe der genannten *Plantago*arten enthielten außerdem *Invertin* und *Emulsin*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 254—66. 16/9. Paris. Lab. v. BOURQUELOT.) DÜSTERBERN.

Diana Bruschi, *Über einige Pflanzenlabfermente oder -chymasen*. Die Zahl der Pflanzen, die Milch zu koagulieren vermögen, ist beträchtlich. Vf. hat das Labferment von *Ficus Carica*, *Ficus Pseudocarica*, *Pircunia (Phytolacca) dioica* und *Ricinus communis var. sanguineus* näher untersucht. Die Extraktion des Fermentes geschah mit destilliertem Wasser bei 35°, die Konservierung der Extrakte mit Chlf. oder gesättigter Thymollsg. Aus seinen Verss. folgert Vf.: 1. Die untersuchten *Fermente*, abgesehen von denen der *Ficus*arten, die als ein einziges Ferment angesehen werden können, das sich den verschiedenen Lebensbedingungen der Pflanze anpaßt, verhalten sich sehr verschieden. — 2. Das Chymosin von *Ricinus* erinnert stark an das tierische Ferment, sein Optimum liegt gegen 47°, sein Maximum gegen 67°; es wirkt nur im sauren Medium. — 3. Die Fermente von *Ficus carica* und *pseudocarica* wirken in schwach saurer oder neutraler Lsg. gut, während starke Acidität oder schwache Alkalinität die Wrkg. vermindern oder vernichten. Das Optimum liegt gegen 90° sehr nahe der Zerstörungstemperatur (95—100°). Das Enzym von *Ficus pseudocarica* ist weniger aktiv bei niederen Temperaturen als das von *Ficus carica* u. rascher wirksam bei hohen Temperaturen als das letztgenannte. An Aktivität nehmen diese Enzyme mit fortschreitender Vegetation zu, so daß die höchste Wrkg. des Enzyms mit dem Auswachsen der Pflanze zusammenfällt. — 4. Die Chymase von *Pircunia dioica* tritt nur bei den im Wachsen befindlichen Teilen der Pflanze in Wirksamkeit, während bei den anderen untersuchten Pflanzen das Enzym auch in den vollständig entwickelten Organen wirkt. Das Optimum der Chymase erniedrigt sich mit dem Fortschreiten der Vegetation von 55 auf 37°. Bei gewöhnlicher Temperatur, bei 26° etwa, wirkt es rascher als alle anderen Enzyme. — 5. Alle diese Chymasen verlieren, mit A. gefällt und wieder in W. gel., viel an ihrer Wirksamkeit, ebenso büßen die Extrakte, die mit W. mehrere Tage (selbst in einem aseptischen Medium) stehen gelassen wurden, allmählich ihre Koagulationsfähigkeit ein; das Enzym von *Pircunia* z. B. schon in 48 Stdn. Das Chymosin von *Ricinus* u. von *Pircunia* geben mit 10%ig. Peptonlsgg. kleine Menge eines pulverförmigen Nd. u. koagulieren rasch in allerdings verschiedenem Grade Eieweiß. — 6. Das verschiedene Verhalten dieser Enzyme deutet auf eine verschiedene Konstitution derselben. Weitere Unterss. sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 360—71. 1/9. Rom. Physiol. Lab. des bot. Inst.) ROTH-Cöthen.

Charlotte Ternetz, *Über die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch Pilze*. Bei der Unters. über die endotrophe Mykorrhiza an Ericaceen züchtete Verfasserin 8 Pyknidenpilze, von denen 5 auf die Fähigkeit, elementaren N zu assimilieren, eingehend geprüft wurden. Die Pilze gehören der Gattung *Phoma* (Fam. *Hyalosporaeae* Sacc.) an. Die Namen der Pilze sind: *Phoma radicis Oxycocci* aus den Wurzeln von *Oxycoccus palustris*, *Phoma radicis Andromedae* aus den Wurzeln von *Andromeda polifolia*, *Phoma radicis Vaccinii* aus den Wurzeln von *Vaccinium Vitis Ideae*, *Phoma radicis Tetralicis* aus der Wurzel von *Erica Tetralix*, *Phoma radicis Ericae* aus

der Wurzel von *Erica carnea*. Die Verss. beschränkten sich ausschließlich auf N-freie Lsgg. von Nährstoffen. Als C-Quelle diente Dextrose. Aus den Verss. ergibt sich, daß 5 Phomaarten in N-freier Nährlsg. zu gedeihen vermögen, doch bestehen bei den verschiedenen Arten bezüglich B. von Trockensubstanz sehr große Unterschiede. Je höher das Trockengewicht, um so niedriger der prozentuale N-Gehalt. Der Hauptteil des assimilierten N befand sich in der Nährlsg. Auf 1 g verarbeitete Dextrose kommen bei *Phoma radiceis Vaccinii* 22, bei *Phoma radiceis Oxycocci* 18, und bei *Phoma radiceis Andromedae* 11 mg N, während diese Werte für *Clostridium Pasteurianum* und *Azotobacter chroococcum* nur bis 9 mg betragen. Von allen bisher bekannten N-bindenden Organismen liefern die Phomaarten den höchsten relativen N-Gewinn. Durch gebundenen N wird die Assimilation von freiem N wesentlich herabgesetzt. Auch *Aspergillus niger* u. *Penicillium glaucum* sind ebenfalls, wenn auch in geringem Grade zur Assimilation des ungebundenen N befähigt. Aus der Tatsache, daß die Entw. dieser Schimmelpilze in N-freien Nährlsgg. nur kümmerlich vor sich geht, und daß bei ihnen die Fähigkeit, den atmosphärischen N zu binden, nur in sehr geringem Maße vorhanden ist, schließt Verfasserin, daß die Assimilation freien N bei diesen Organismen nur ein Notbehelf sei. (Naturw. Rundsch. 22. 497—98. 26/9. nach Jahrb. f. wissensch. Bot. 44. 353—408.) BRAHM.

Camillo Acqua, *Über die Anhäufung von radioaktiven Substanzen in den Pflanzen*. Vf. hat die Verss. von TARCHANOFF u. MOLDENHAUER über die Radioaktivität der Pflanzen (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1905. 728; C. 1906. II. 1071) einer Nachprüfung unterzogen, die jedoch entgegengesetzte Ergebnisse lieferte. Unter normalen Bedingungen konnte Vf. keine Radioaktivität bei den Samen von Getreidesorten beobachten, wenn sie in einfachem W. oder in Uranyl-nitratlsg. keimen gelassen wurden. Nur bei Samen, die in einer 0,5%ig. Lsg. von Thoriumnitrat gekeimt hatten, konnte man anscheinend eine ganz geringe Anhäufung der Aktivität wahrnehmen. Jedoch handelt es sich hierbei durchaus nicht um starke Entladungen des Elektroskops oder gar um Einww. auf photographische Platten, wie TARCHANOFF und MOLDENHAUER angeben, sondern Vf. beobachteten nur bei den im Thoriumnitrat gekeimten jungen Wurzeln einen Potentialfall von 20 Volt, während unter normalen Bedingungen ein solcher von 5 Volt festgestellt wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 357—60. 1/9.) ROTH-Göthen.

Eugen Letsche, *Beiträge zur Kenntnis der organischen Bestandteile des Serums*. Zwecks Unters. der organischen Bestandteile des Blutserums wurden aus dem Serum die Eiweißstoffe durch A. entfernt, der Nd. mit A. und Ä. ausgezogen, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand der Reihe nach mit PAe. (oder Ä.), A. und W. ausgezogen. In dem in PAe. (oder Ä.) l. Gemenge konnten nach Verseifung des äth. Rückstandes neben *Cholesterin*, dessen Formel zu $C_{27}H_{48}O$ anzunehmen ist, in geringen Mengen andere cholesterinartige Stoffe aufgefunden werden. In dem Seifengemenge finden sich neben *Cholin* und neben den Na-Salzen der gewöhnlichen Fettsäuren noch die Na-Salze einer zweibasischen S. $C_{39}H_{59}NO_9$, die in Form ihres Bleisalzes isoliert wurde, ferner eine zweite S. $(C_{19}H_{35}N_4O_{35}Ag_{12})$. Außerdem wurde das in PAe. l. Gemenge durch sukzessive Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln zerlegt und der Beweis erbracht, daß *Cholesterin* nicht nur in Form seiner Ester, sondern auch frei oder jedenfalls lockerer gebunden als in den Estern im Serum sich findet. Neben Lecithin ließen sich weiterhin zwei *jecorinartige*, kräftig reduzierende Substanzen nachweisen. Für das Vorkommen von echten Fetten, wenigstens in wesentlichen Quantitäten, waren keine Anzeichen vorhanden. Von reduzierenden Stoffen konnten neben Glucose u. Glykuronsäure eine

N-haltige reduzierende Substanz aufgefunden werden. Die im Alkoholauszug enthaltenen Stoffe lassen sich durch Ansäuern des Auszugs und Ausschütteln mit Ä. in zwei Gruppen teilen. Aus der äth. Lsg. ließen sich zwei bisher unbekannte N-haltige SS. in Form ihrer Ag-Salze isolieren. Die eine, $C_{61}H_{119}NO_{10}H_5$, ist fünf-basisch, die andere, $C_{69}H_{105}NO_6H_4$, vierbasisch. Daneben findet sich noch eine S., deren Ag-Salz die Formel $C_{39}H_{70}O_6Ag_2$ zukommt. — Im sauren noch. Teil des Alkoholauszugs findet sich neben Harnstoff Cholin und eine Verb. $C_{14}H_{18}N_6O_5Ca_2 \cdot 12H_2O$. — Im W.-(Salzsäure)Auszug sind neben *Kreatin* Verb. (wie $C_4H_{12}NPO_6 \cdot 2CuCl_2$, ferner $C_{28}H_{80}N_8O_{28}Pb_7$), die nicht mehr eiweißartiger Natur, aber auch nicht zu den einfachsten kristallisierten Eiweißbausteinen zu zählen sind. — Monoaminosäuren, Diaminosäuren, Xanthinbasen wie die Harnsäure fehlen im Serum. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 31–112. 4/9. [22/7.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst.)

RONA.

K. Glaessner, *Funktionelle Prüfung der normalen und pathologischen Leber*. Eine Reihe von pathologischen Zuständen (Infektionskrankheiten, Herzaffektionen, Nervenerkrankungen) haben keinen Einfluß auf die normale Verarbeitung der zugeführten *Aminosäuren*. Bei Prozessen, die destruierend auf das Leberparenchym wirken (Lebersyphilis, Fettleber, Lebercirrhose, Phosphorleber), findet eine geringere Verbrennung zugeführter Aminosäuren statt; keinen Einfluß zeigten Leberkrebs, Icterus catarrhalis, Stauungsleber). Die Harnstoffbest nach MÖRNER-SJÖGVIST ist in aminosäurereichen Harnen unverwendbar, weil in den Ä.-A. Aminosäuren zum Teil übergehen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 336–52. 31/7. Wien. II. Med. Abt. u. Chem.-path. Lab. d. K. K. Rudolphspitals.)

ABDERHALDEN.

Heinrich Lehndorff u. Arnold Baumgarten, *Zur Chemie der Cerebrospinalflüssigkeit*. In den meisten Fällen gelang der Nachweis von *Milchsäure in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Besonders reichlich scheint sie sich bei entzündlichen Veränderungen der Gehirnhäute zu finden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 330–35. 31/7. Wien. Karolinen-Kinderspital.)

ABDERHALDEN.

R. Kolb, *Über die Ausnützung der Nahrung während des Gebrauches von Marienbader Kreuz- und Ferdinandsbrunnen*. Bei leicht resorbierbarer Kost von geringem Calorienwert verursacht die Aufnahme von Marienbader Kreuz- oder Ferdinandsbrunnen in den üblichen Mengen eine Verschlechterung der Nahrungsausnutzung, auch dann, wenn eine eigentliche Abführwrkg. nicht vorhanden ist. Die Verluste sind freilich nicht groß. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 353–59. 31/7. Dresden. I. Innere Abt. d. Friedrichstädter Krankenhauses.)

ABDERHALDEN.

Christian Bohr, *Über die Ausscheidung der Kohlensäure in den Lungen*. Bei der ersten Reihe der Verss., bei welchen unter relativ normalen Verhältnissen die partiellen CO_2 -Spannungen teils in der Lungenluft, teils in dem von den Lungen wegströmenden Blute (wie auch im Blute im rechten Herzen) bestimmt worden sind, boten diese in mehreren Fällen solche Werte dar, daß die Ausscheidung der CO_2 aus dem Blute unmöglich durch einen Diffusionsprozeß erklärt werden kann und eine aktive Rolle der Lungen bei der CO_2 -Ausscheidung sicher nachgewiesen erscheint. — In einer zweiten Reihe von Verss. ließ Vf. beide Lungen jede für sich atmen, und zwar eine Luft, welche gleichzeitig für jede Lunge einen verschiedenen Gehalt an CO_2 enthielt. So konnte die CO_2 -Spannung in der Lungenluft konstant größer als in dem vom rechten Herzen zur Lunge strömenden Blute gehalten und der Nachweis der spezifischen CO_2 -Sekretion des Lungenepithels direkt geführt werden, indem gezeigt wurde, daß auch diejenige Lunge, die die stark CO_2 -haltige (ca. 8%) Luft einatmet, gegen den bedeutenden Überdruck CO_2

ausscheidet, wenn die Ausscheidung hier auch bedeutend geringer ist als in der anderen Lunge. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 367—73. 7/9. [12/8.] Kopenhagen. Physik. Lab. der Univ.) RONA.

Johann Feigl, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Arzneimitteln auf die Magensaftsekretion. 1. Mitteilung. Über Eisen und Eisenpräparate.* Vf. untersuchte an Magenblindsackhunden die Wrkg. des Eisens in seinen verschiedenen Formen (Ferrum sesquichloratum, Ferrum sulfuricum oxydulatum, Ferrum hydrogenio reductum, Ferrum hydricum dialysatum, Ferrum citric. oxydatum, ferner Liq. ferri manganici pepton. Helfenberg, Schwabacher Stahlbrunnen, Roncognowasser) auf die sekretorische Funktion der Magendrüsen. Der Gehalt des Magensaftes an Pepsin wurde nach der Methode von E. FULD bestimmt. Von den erhaltenen Resultaten sei hervorgehoben, daß die Wrkg. der Ferriionen und die des nicht dissoziierten kolloidalen Eisenhydroxyds antagonistisch ist. Eine Ferrisalzlsg. (0,5%ige FeCl_3) hat eine deutliche Hemmung der Sekretionstätigkeit im Gefolge, eine rein kolloidale Lsg. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hingegen regt die Sekretion ein wenig an. Das metallische Eisen (0,5 g in 200 ccm W.) erwies sich als sekretionsbeförderndes Agens ersten Ranges.

2. Mitteilung. Über die Wirkung der Metalle. Vf. untersuchte ferner außer Fe noch Mg, Bi, Sn, Ag, Mn, Au, Al, als feines Pulver angewendet, auf ihre Wrkg. auf die Magensaftsekretion. Eine reichliche Saftproduktion wurde im Falle leichter Löslichkeit des betreffenden Metalls in der vorhandenen HCl (wohl infolge der gleichzeitigen H-Entw.) beobachtet. Vergleiche zwischen der Wrkg. der Metalle an sich und ihrer Lsgg. konnten nicht gefunden werden. (Biochem. Ztschr. 6. 17—60. 10/9. [3/8.] Berlin. Exper. biol. Abt. des Path. Inst. der Univ.) RONA.

M. Böniger, *Die Substituierung des Chlors durch Brom im tierischen Körper.* Es scheint, daß bei absolutem Chlorhunger beim Hund Brom Chlor vertreten kann. Ferner findet im Blutserum eines mit Brom gefütterten Tieres eine völlige Vertretung des Chlors statt. Eine Anreicherung an Halogenen wurde nicht beobachtet. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 414—18. 31/7. Berlin. II. Medizin. Klinik.)

ABDERHALDEN.

Alfred Schittenhelm und Julius Schmid, *Ablauf des Nucleinstoffwechsels in menschlichen Organen.* Zur Unters. gelangte Material von einem ausgetragenen Kinde (4 Stunden post mortem), von einem Kinde von 8 Monaten (3 Stunden post mortem), von einem 7 Monate alten Kinde (6 Stunden post mortem), von zwei ausgetragenen Kindern (10 Stunden post mortem). Zunächst prüften Vff. die Uricolyse von Niere, Leber, Muskel, Lunge, Darm. Mit Ausnahme der beiden letzten Organe ließ sich eine sehr starke, Harnsäure zerstörende Wrkg. nachweisen. In weiteren Verss. wurde nachgewiesen, daß Leber u. Muskel eine Nuclease besitzen, die Nucleinsäure unter Befreiung von Purinbasen aufspalten. Die Nuclease kommt wohl allen Organen zu u. ebenso ein desamidierendes Ferment (Überführung der Aminopurine in Oxypurine). Die Oxypurine unterliegen dann der Einw. der Xanthinoxidase. — Anhangsweise teilen Vff. mit, daß sie im kindlichen Blute keine Spur von Purinkörpern fanden, aus Meconium wurde Harnsäure isoliert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 424—31. 31/7. II. Mediz. Klinik, Berlin u. innere Abt. d. Charlottenburger Krankenhauses Westend.)

ABDERHALDEN.

Alfred Schittenhelm u. Julius Schmid, *Ablauf des Nucleinstoffwechsels in der Schweineleber.* Die eindeutigen Verss. ergeben, daß die Schweineleber die ganze Reihe der beim Abbau der Nucleinsäuren u. der sich dabei bildenden Purine wirksamen Fermente enthält, nämlich eine Nuclease, ein desamidierendes Ferment, eine Xanthin-

oxydase u. ein urikolytisches Ferment. Das desamidierende Ferment setzt sowohl Guanin, wie Adenin um. Der Einfluß der Fermente auf die in körpereigener Bindung vorhandenen Purinkörper ist ganz offenbar ein intensiverer, als wenn diese frei oder als Nucleinsäure zugeführt werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 432 bis 437. 31/7. II. Mediz. Univ.-Klinik Berlin u. Innere Abteil. des Charlottenburger Krankenhauses Westend.)
ABDERHALDEN.

W. Siegel, *Ein Stoffwechselversuch bei Uranenephritis am Hunde*. Die Elimination von W., N, NaCl und P_2O_5 ist bei Nephritis an keine bestimmten Gesetze gebunden. Der NaCl-Gehalt des Kotes zeigt nur minimale Schwankungen. Eine vikarierende Ausscheidung von Phosphaten durch den Kot findet nicht statt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 561—75. 31/7. Berlin. II. Medizin. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Eduard Pflüger, *Über die Natur der Kräfte, durch welche das Duodenum den Kohlehydratstoffwechsel beeinflusst*. Verss. an Fröschen zeigen, daß nach Aufhebung der nervösen Beziehungen zwischen Duodenum und Pankreas ein Diabetes ausbricht, obwohl die Blutzirkulation in beiden Organen in ungestörter Weise vor sich geht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 227—48. 31/8. Bonn. Physiol. Lab.)
RONA.

Rudolf Ehrmann, *Über den Einfluß der Ausschaltung des Zwölffingerdarms auf die Zuckerausscheidung und über seine Beziehung zum experimentellen Pankreasdiabetes*. Kurze Mitteilung. Nach den Verss. des Vfs. ruft die Exstirpation des Duodenums beim Hunde keinen Diabetes der Art hervor, wie ihn die Pankreasexstirpation regelmäßig zur Folge hat. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 295—96. 31/8. Berlin. Exper.-biol. Abt. des Kgl. pathol. Inst.)
RONA.

Eduard Pflüger, *Bemerkungen zu Rud. Ehrmanns Exstirpationen des Duodenums*. (Siehe vorsteh. Ref.) Die von EHRMANN aus seinen Verss. gezogenen Schlüsse bezüglich der grundsätzlichen Verschiedenheit beim Säugetier und Frosch, was die Mesenterial- u. Duodenaldiabetes betrifft, sind als von ihm nicht bewiesen anzusehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 119. 297—300. 31/8. Bonn. Physiol. Lab.)
RONA.

F. B. Sumner, *Die physiologischen Einwirkungen von Konzentrations- und Salzgehaltsänderungen des Wassers auf Fische*. Bei wirbellosen Meerestieren sind die Körpersäfte mit dem umgebenden Meerwasser isotonisch, während der osmotische Druck in den Wirbeltieren konstant und von der Umgebung unabhängig ist. Bei den Fischen findet man Zwischenstufen. Das Blut der Knochenfische ist konzentrierter als das des Menschen, aber verdünnter als das Meerwasser. Ob ihr Blut von der Konzentration der Umgebung ganz unabhängig ist, untersucht der Vf. an Fundulusarten, soweit diese den Wechsel zwischen Süß- und Salzwasser überleben. Die Schnelligkeit der Überführung ist dabei von verschwindender Bedeutung. Bei solchen Übertragungen ändert sich das Gewicht der Tiere durch Salz- u. Wasseraufnahme oder Abgabe (durch die Kiemen) ein wenig. Der osmotische Druck der Körperflüssigkeiten ändert sich also etwas mit dem umgebenden Medium, aber stets in viel engeren Grenzen als die Umgebung und nicht der Änderung der Umgebung proportional. Die Salzabgabe des Fisches an das W. wurde auf verschiedenen Wegen festgestellt. Ein sehr geringer Salzgehalt des Meerwassers genügt, um die osmotischen Umsetzungen fast gänzlich zu verhüten. (Naturw. Rundsch. 22. 495 bis 497. 26/6. 1907. [1906])
W. A. ROTH-Greifswald.

Constantin J. Bucura, *Über den Übergang von Arzneistoffen in die Frauenmilch*. In die Milch übergegangen waren Arginin, Jod, Kalomel, Arsen, Brom,

vielleicht auch Urotropin. Quecksilber ging nur bei Einführung per os über, bei sonstiger Zufuhr nicht. Abführmittel gehen nicht in die Milch über. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 398—413. 31/7. Klinik Chrobak.) **ABDERHALDEN.**

Emil Abderhalden, Alfred Gigon und E. S. London, Das Verhalten von d-Alanin im Organismus des Hundes unter verschiedenen Bedingungen. Vff. legten sich die Frage vor, ob in den Kreislauf eingeführte Aminosäuren nach einiger Zeit im Blute noch nachweisbar sind. Zunächst wurde gezeigt, daß dem Blute in vitro zugegebene Aminosäuren leicht wieder in guter Ausbeute zurückzugewinnen sind; dann wurden Verss. an normalen Hunden, wie an solchen, deren Leber teilweise oder ganz aus dem Kreislauf ausgeschaltet war, angestellt. Zum Nachweis des intravenös (in die Vena jugularis externa, bzw. in die Vena portae) oder in den Magen eingeführten d-Alanins wurde das Gesamtblut auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, das fein zerriebene Blut mit W. gründlich ausgekocht, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand verestert, das salzsaure d-Alanin isoliert. In allen Fällen, auch wenn Alanin vom Magen aus zur Resorption gelangt war, ließ sich unverändertes Alanin im Blute nachweisen. Die angewandte Methode läßt demnach den Nachweis selbst kleiner Mengen von Aminosäuren im Blute zu, und sie zeigt, daß bei Einführung von Aminosäuren (speziell d-Alanin) diese wenigstens zum Teil im Blut zirkulieren. Hervorzuheben ist, daß Normaltiere viel höhere Alaninwerte im Blute lieferten als diejenigen, deren Leber ausgeschaltet war. Im Urin wiesen die operierten Tiere im allgemeinen bedeutendere Mengen von d-Alanin auf als die Normaltiere. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 113—18. 4/9. [18/7.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. und St. Petersburg. Path. Abt. des K. Inst. für exper. Medizin.) **RONA.**

Emil Abderhalden, Kornel von Körösy und E. S. London, Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. 3. Mitteilung. Im weiteren Verfolg früherer Verss. (vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 549; 51. 384; C. 1906. II. 1277; 1907. I. 1549), die die Frage entscheiden sollen, ob in einem bestimmten Momente nach Verabreichung der Nahrung in einem bestimmten Teil des Darmes tiefe Abbauprodukte nachweisbar sind, wurden an fünf Fistelhunden (die Fisteln lagen bezw. 4—5, 25, 175 cm hinter dem Pylorus, 100, 2—3 cm vor dem Coecum) *Gliadin* verfüttert. In Übereinstimmung mit den früheren Verss. konnte gezeigt werden, daß im Magen (höchstwahrscheinlich) keine Aminosäuren entstehen, dagegen lassen sich solche stets vom Pylorus an bis zur Ileocoecalclappe im ganzen Darne nachweisen. Im besonderen konnte in allen Darmabschnitten (den Magen ausgenommen) *Leucin*, *Glutaminsäure*, *Asparaginsäure* nachgewiesen werden, *Glykokoll* (in geringen Mengen) nur in dem Chymus des Ileums. *Alanin* wurde nicht ganz rein (vielleicht mit *Valin* gemischt) erhalten; *Prolin* war in dem aus dem Chymus des Ileums gewonnenen Prod. vorhanden.

Im Anschluß daran stellten Vff. Verss. an, die das Ziel verfolgten, den Abbau racemischer Dipeptide im Magendarmkanal unter natürlichen Verhältnissen zu untersuchen. Ein Vers. über die Magenverdauung von Dipeptiden wurde mit *Glycyl-L-tyrosin* an einem Magenfistelhund ausgeführt. Eine Spaltung dieses per os verabreichten Dipeptids konnte nicht nachgewiesen werden, was mit früheren Befunden (E. ABDERHALDEN und P. RONA, Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 359; C. 1906. I. 1752), wonach der Pylorussaft und auch der reine Duodenalsaft *Glycyl-L-tyrosin* nicht angreift, übereinstimmt. Weiterhin haben Vff. Verss. über den Abbau einiger *dl*-Phenylalanindipeptide angestellt, indem sie an Hunde mit Fisteln an verschiedenen Stellen ihres Darmkanals *dl-Leucyl-dl-phenylalanin*, *dl-Alanyl-dl-phenylalanin* und *Glycyl-dl-phenylalanin* verfütterten und den aus den Fisteln austretenden Chymus

auf die Abbauprodd. dieser Dipeptide untersuchten. Es ergab sich, daß bei Verabreichung von dl-Leucyl-dl-phenylalanin in dem aus der Duodenalfistel gesammelten Chymus sich kein Phenylalanin mit Sicherheit nachweisen läßt, wohl aber im Chymus, der aus der ca. in der Mitte des Dünndarms gelegenen Fistel nach Fütterung von dl-Alanyl-dl-phenylalanin aufgefangen worden war; das verfütterte Glycyl-dl-phenylalanin scheint nicht oder nur in geringen Mengen angegriffen worden zu sein. Der Abbau des dl-Alanyl-dl-phenylalanin erfolgt asymmetrisch. Ferner konnte in den entsprechenden Verss. l-Leucin und d-Alanin isoliert werden, die wohl zum Teil wenigstens Prodd. einer asymmetrischen Spaltung der verfütterten Dipeptide sind. Die vorliegenden Verss. sprechen dafür, daß die totale Spaltung der dem Alkaptonuriker einverleibten racemischen Phenylalanindipeptide (vergl. E. ABDERHALDEN, B. BLOCH, P. RONA, S. 721) erst in den Geweben erfolgt, jedoch der asymmetrische Abbau bereits im Darmkanal einsetzt, das frei gewordene l-Phenylalanin als solches zur Resorption gelangt, während das d-Phenylalanin erst in den Geweben zur Abspaltung kommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 148—63. 4/9. [4/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ. und St. Petersburg. Path. Lab. des K. Inst. für exper. Medizin.)

RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Gruber und K. B. Lehmann, *Der Stand der Verwendung von Konservierungsmitteln für Nahrungs- und Genußmittel*. Die Vff. haben dem „IV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie in Berlin, Sektion II“ folgende allgemeine Schlußsätze vorgelegt: 1. Die Konservierung der Nahrungs- und Genußmittel ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Sicherstellung u. Verbesserung der Volksernährung. — 2. Viele der neueren Verff. sind aber hygienisch bedenklich, namentlich kann die Anwendung chemischer Konservierungsmittel Gesundheitsgefahren herbeiführen. — 3. Infolgedessen ist die Benutzung chemischer Konservierungsmittel möglichst zu beschränken; es ist dies um so gerechtfertigter, als wir in der Anwendung der Kälte, der Erhitzung, der Wasserentziehung, sowie in der Verwendung von NaCl, Zucker, Essig u. Holzrauch altbewährte unschädliche Konservierungsverff. bereits besitzen. — 4. Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt es nicht, die Verwendung chemischer Konservierungsmittel durch gerichtliche Verfolgung der Erzeuger und Verkäufer derartig konservierter Lebensmittel wirksam zu verhindern, so daß durch besondere Gesetze oder Verordnungen solche bedenkliche Zusätze zu verbieten sind. — 5. Um einen ausreichenden Schutz der Volksgesundheit zu erreichen, genügt es nicht, solche Verbote nur für die Verwendung von als schädlich erkannten Stoffen zu erlassen, sondern es muß der Grundsatz zur Durchführung gelangen, daß nur solche Stoffe Lebensmitteln zur Konservierung zugesetzt werden dürfen, von denen durch Tierexperiment und Erfahrung am Menschen erwiesen ist, daß sie in den zur Konservierung erforderlichen Mengen auch bei fortgesetztem Gebrauche unschädlich sind. — 6. Es empfiehlt sich nicht, für nicht völlig harmlose Konservierungsmittel Maximalmengen für ihre Verwendung festzusetzen, da die Einhaltung solcher Vorschriften schwer zu kontrollieren ist, u. in allen Fällen das Bedenken der Häufung der Wrkkg. der mit verschiedenen Speisen aufgenommenen Konservierungsmittel bestehen bleibt. — 7. Zusätze von nach Art und Menge nicht völlig harmlosen Konservierungsmitteln dürfen zu Lebensmitteln nur dann erfolgen, wenn sie vor dem Genuße desselben wieder entfernt werden können, und wenn das Lebensmittel durch das ganze Verf. nicht in schädlicher Weise verändert wird. — 8. Nahrungsmittel, die, wie Fleisch und Milch, durch Wucherung pathogener Mikroben häufiger als andere gesundheits-

schädliche Eigenschaften annehmen, dürfen nicht mit Konservierungsmitteln behandelt werden, welche sie scheinbar in unveränderter Frische zu erhalten oder ihnen, für den Fall, daß sie schon verändert sind, den Anschein natürlicher Frische wieder zu erteilen vermögen, ohne die Mikroben gleichzeitig unwirksam zu machen. In diesen Fällen sind auch als harmlos zu bezeichnende Konservierungsmittel grundsätzlich auszuschließen. — 9. In allen Fällen, in denen ein Konservierungsmittel verwendet worden ist, ist die Deklaration der Konservierung vorzuschreiben, sofern diese nicht ohne weiteres an der Beschaffenheit des Lebensmittels erkennbar ist, wie bei Rauch- u. Pökelfleisch, Essig- u. Zuckerfrüchten usw.

Diesen allgemeinen Schlußsätzen schließen sich weitere Schlußsätze an, welche die verschiedenen chemischen Konservierungsmittel im einzelnen betreffen, u. zwar werden nicht nur diejenigen besprochen, deren Verwendung für verschiedene Nahrungs- und Genußmittel bereits gesetzlich verboten ist, sondern auch solche, wie Alkohol, Ameisensäure, Benzoesäure u. a., deren Verwendung eine gesetzliche Regelung noch nicht erfahren hat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 341—50. 30/9.)

RÜHLE.

Francis Marre, *Welchen Bedingungen muß die für die Nahrung des Menschen und des Säuglings bestimmte Milch entsprechen?* Der Vortrag beleuchtet die Anforderungen nicht nur vom chemischen und bakteriologisch-hygienischen, sondern zugleich vom ernährungsphysiologischen Standpunkte aus. Außer den Anforderungen an Reinheit in chemischer u. bakteriologischer Beziehung, Erhaltung der ursprünglichen Eigenschaften der Milchbestandteile u. dgl. m. muß besonders das gegenseitige Verhältnis der Nährstoffe in der Milch jeweilig den Nährbedürfnisse entsprechen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 301—3. 15/9. [10 7.*] Ref. beim 3. internat. Molkereikongreß)

PROSKAUER.

H. Sprinkmeyer und A. Fürstenberg, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Ziegenmilch und Ziegenbutter*. Die untersuchten Milchproben stammten von zehn im Beginne der Lactationsperiode stehenden Ziegen u. zeigten folgende Schwankungen:

Melkzeit	Milchertrag	D. bei 15°	Fett	Trockensubstanz
Morgens . . .	755—1280 g	1,0269—1,0336	2,73—5,84%	11,44—14,34%
Mittags. . . .	185—740 g	1,0260—1,0318	3,40—6,49%	11,73—15,28%
Abends. . . .	245—980 g	1,0275—1,0342	3,35—5,63%	12,32—14,37%

Für die Butterbereitung wurde die gesamte Tagesmilch einer Ziege verwendet; die zehn Proben Butter zeigten folgende Schwankungen der wichtigsten Konstanten:

Refraktometerzahl bei 40°	REICHERT- MEISSLSche Zahl	POLENSKESche Zahl	VZ.
41,1—44,3	20,3—29,1	3,15—8,00	226,1—242,4.

Ein etwaiger Zusatz von Ziegenbutter zu Kuhbutter, der in bäuerlichen Betrieben nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist, wird demnach durch die Analyse Werte der einzelnen Konstanten liefern, die auf einen Zusatz von Cocosfett hinweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 388—91. 15/9. Goch. Staatl. Chem. Unters.-Amt für die Auslandsfleischschau.)

RÜHLE.

Georg Kappeller, *Buttergeschmack und -aroma*. Die Unters. eines neuen, als Butterersatz gebrauchten Präparates ergab, daß demselben nur eine schlecht hergestellte Emulsion aus Sesamöl zugrunde lag, die durch Cumarin aromatisiert und durch Teerfarbstoffe gelb gefärbt war. Irgendwelche natürliche Bestandteile der Butter waren in dem Präparate nicht vorhanden. Folgende Werte wurden gefunden: Sesamöl 5%; Jodzahl 100,2; Cumarin 0,3%; Gummi oder Dextrin 2%;

BAUDOUIsche Rk. stark positiv. (Pharm. Zentralhalle 48. 819. 3/10. Magdeburg. Städt. Nahrungsm.-Untersuchungsamt.) HEIDUSCHKA.

A. Trillat, *Über den anormalen Gehalt von Butter an Wasser*. Vf. bespricht die verschiedenen Verff., Butter mit W. zu mischen; sie bestehen im wesentlichen im Kneten von Butter in w. W., im Emulsionieren von W. und Butter mittels besonderer Apparate, im Erstarrenlassen geschmolzener Butter in k. W. und in dem Zusatze gewisser W. absorbierender Stoffe, wie Caseinnatrium. Zur Best. des W. wägt Vf. 20 g Butter in einer tarierten flachen Schale ab und läßt sie im Vakuum 5 Tage stehen. Um schnell den Wassergehalt zu ermitteln, empfiehlt es sich, 25 g Butter in einem Meßzylinder mit etwa 50 g CCl_4 zu schütteln, in dem sich das Fett auflöst, während sich das W. oberhalb abscheidet und seiner Menge nach gemessen werden kann. (Rev. intern. des falsific. 20. 97—99. Juli-August.)

RÜHLE.

K. Ennenbach, *Kritische Prüfung der „Chemischen Untersuchungen an Moselweinen“ von Dr. W. I. Baragiola*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen BARAGIOLAs (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 135; C. 1906. II. 967), insbesondere gegen dessen Behauptung, daß an der Mosel die ganze Umgärungsarbeit im Grunde genommen ein Arbeiten auf analysenfeste Weine hin sei, und daß es notwendig wäre, Obermoseler Weine, die den Grenzzahlen des Weingesetzes nicht entsprächen, mit extraktreicheren Weinen anderer Weinbaugebiete zu verschneiden, da sie ohne weiteres nicht zum Umgären zu verwenden wären. Auch die Feststellung BARAGIOLAs, daß die chemische Zus. eines Weines in ein und demselben Fasse je nach der Tiefe, in der die Probeentnahme geschehen sei, wechsle, wird für fertige Weine bestritten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 406—13. 15/9. Traben-Trarbach a. d. Mosel.)

RÜHLE.

Nawiasky, *Das spezifische Gewicht gekochter und roher Fleischsorten*. Die Feststellung der D.D. des Fleisches hat namentlich hinsichtlich der Bestimmung der spezifischen Wärme des Fleisches Bedeutung und kann auch für einige physiologische Überlegungen Interesse haben. Die Bestimmung geschah mittels der WESTPHALschen Wage. Die Mittelzahlen waren folgende:

	Rind- fleisch	Kalb- fleisch	Roher Schinken	Gekochter Schinken
Frisch	1,0635	1,0644	1,1267	1,1035
Nach Erhitzen auf 100° .	1,0991	1,1047	1,1455	1,1042
Gewichtsabnahme . . .	48,38	47,30	44,05	23,77.

Nach Vf. kann man die Methode auch dazu benutzen, um nachträglich festzustellen, welche Temperaturen der Schinken früher bei der Erwärmung erreicht hatte. Der Fettgehalt führt für Rind- und Kalbfleisch keine großen Unterschiede herbei; größer sind sie bei Schweinefleisch. (Arch. f. Hyg. 62. 147—51. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

A. Kickton, *Versuche über den Zusatz von Stärke und Wasser zur Knackwurstmasse*. Veranlaßt durch die Arbeiten v. RAUMERS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 405 u. 11. 335; C. 1905. I. 1424 u. 1906. I. 1449), hat Vf. durch Verss. nachgewiesen, daß rohe, gesalzene Wurstmasse auf 100 Teile noch 70 Teile W. aufzunehmen vermag sowohl ohne Zusatz von Kartoffelstärke, als auch bei einem solchen von 1—2%. Größere Mengen von W., und zwar 106, bezw. 137 Teile W. auf 100 Teile der gesalzene Wurstmasse, waren derselben nur bei Erhöhung des Stärkezusatzes auf 3, bezw. 5% einzuverleiben. Zur Herst. der Wurstmasse

wurde als minderwertig geltendes Rinderkopffleisch und Schweinespeck gründlich zerkleinert u. in verschiedenem Verhältnis unter Zusatz von 3% NaCl innig gemischt. Die M. der in W. von 70—75° (während 20 Minuten) oder in kochendem W. (während 15—20 Minuten) erhitzten Würste war in allen Fällen zusammenhängend und schnittfest. Es zeigte sich ferner, daß Würste ohne Wasserzusatz beim Erhitzen in W. nichts oder nur wenig von dem Wassergehalte der entsprechenden rohen Würste verloren hatten. Die Menge des zugesetzten W. verringerte sich bei Abwesenheit von Stärke beim Erhitzen der Würste in W. von 70—75° nur wenig, stärker beim Kochen in W., und zwar trat um so mehr W. aus, je fettreicher die Würste im Verhältnis zu ihrem Gehalte an N-Substanz waren. Dagegen war der Wassergehalt der Würste bei gleichzeitigem Zusatze von Wasser und Stärke zur Wurstmasse sowohl beim Erhitzen in W. von 70—75°, wie beim Kochen teils fast unverändert geblieben, teils hatte er sich nur wenig verringert. Bei Verwendung von 5% Stärke wurden selbst erheblich größere Wasserzusätze, als die Menge der verwendeten Fleischmischung betrug, beim Kochen zurückgehalten, so daß solche ziemlich weiche, aber völlig schnittfeste Würste zu mehr als der Hälfte ihrer M. aus Stärkekleister bestanden. Ein Stärkezusatz von 1—2% ist demnach völlig ausreichend, um dem angeblichen Bedürfnisse der Schlächter, die Bindekraft des Fleisches, d. i. seine Fähigkeit, durch Quellung des Muskeleiweißes W. aufzusaugen, zu erhöhen, Genüge zu leisten; die Deklaration eines solchen ist aber trotzdem zu fordern, da sich Brühwürstchen ohne Stärkezusatz häufig im Handel finden. Vgl. hierzu auch LÜHRIG und SARTORI (Pharm. Zentralhalle 48. 265; C. 1907. I. 1448) und BEHRE (S. 88). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 14. 381—88. 15/9. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) RÜHLE.

M. Lenglen, *Verfälschungen von künstlichen Düngemitteln und von Kraftfuttermitteln*. Vf. bespricht an Hand zahlreicher Beispiele die mannigfachen Verfälschungen, die er bei der Unters. von Kunstdüngern und Kraftfuttermitteln nachzuweisen vermochte, und empfiehlt, derartige Erzeugnisse nur auf Grund einer sachgemäßen Unters. zu kaufen. Hierdurch allein kann man sich vor Überteuerung beim Einkauf und vor Schädigungen bei der Verwendung bewahren. (Rev. intern. des falsific. 20. 91—94. Juli-August. Beauvais [Oise]. Landwirtsch. Lab.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Theodor Brugsch und Alfred Schittenhelm, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht. 1. Mitteilung. Der Harnsäuregehalt des Blutes bei purinfreier Kost*. Trotz wochen- u. monatelanger purinfreier Kost besitzt das Blut der Gichtiker Harnsäure in deutlich nachweisbarer Menge. Unter gleichen Bedingungen zeigt der Nichtgichtiker keine endogene Harnsäure im Blute. Die Gicht bedeutet unzweifelhaft eine Störung im endogenen Harnsäurestoffwechsel, denn der endogene Harnsäuregehalt des Blutes ist beim Gichtiker gegenüber der Norm erhöht — Es muß hervorgehoben werden, daß bei Pneumonie nach der Krise und bei der Leukämie, wie bei allen mit starkem Zellkernzerfall einhergehenden Krankheiten, der Harnsäurewert des Blutes auch erhöht sein kann, die Harnsäure ist jedoch in diesen Fällen ihrer Abstammung gemäß der exogenen Harnsäurebildung parallel zu setzen. Eine andere Stellung nimmt die Nephritis ein, speziell bei Urämie. Hier ist der Harnsäuregehalt des Blutes stark erhöht. Er schwankt je nach dem Funktionszustand der Nieren. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem bei der Gicht, bei der das Harnsäureniveau gleichmäßig bleibt u. unabhängig von der Nierenfunktion zu sein scheint. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 438—45. 31/7. Berlin. II. Mediz. Klinik.) ABDERH.

Theodor Brugsch und Alfred Schittenhelm, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht. II. Mitteilung. Beziehungen zwischen Blut und Harnsäure.* Hammelblut zerstört Harnsäure nicht, auch im menschlichen Blut ist kein wirksames urikolytisches Ferment vorhanden. Das Blut spielt der Harnsäure gegenüber offenbar nur die Rolle eines Transportmittels. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 446—50. 31/7. Berlin. II. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und Alfred Schittenhelm, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht. III. Mitteilung. Der endogene und exogene Harnsäure- und Purinbasenwert bei der chronischen Gicht.* Aus zahlreichen exakten Stoffwechselunterss., deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, ergeben sich folgende wichtigsten Resultate. Beim Gichtiker ist der endogene Harnsäurewert des Harnes durchschnittlich erniedrigt. Bei Verfütterung von thymo- und hefenucleinsäurem Natrium wird im Gegensatz zum Gesunden die Harnsäure langsam ausgeschieden. Die Purinbasenausscheidung ist relativ im Verhältnis zur Harnsäure gesteigert. Der nicht als Harnsäure und als Basen ausgeschiedene Stickstoff der verfütterten Nucleinsäuren erscheint als Harnstoff im Harn. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei der Gicht eine Störung im Umbau, resp. Abbau der Purinbasen zur Harnsäure bei exogener Purinfütterung vorliegt. Die B. der Harnsäure ist eine langsame. Ferner ist die Zerstörung der gebildeten Harnsäure verlangsamt. Es handelt sich bei der Gicht um eine Anomalie des ganzen fermentativen Systems der Harnsäurebildung und -zerstörung. Für den endogenen Harnsäurestoffwechsel gilt genau das gleiche. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 480—531. 31/7. Berlin. II. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und Alfred Schittenhelm, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht. IV. Mitteilung. Über den Befund von Harnsäure in Organen.* Es ist den Vff. der wichtige Nachweis geglückt, daß Harnsäureablagerungen beim Gichtiker nicht nur in den Gelenken und Nieren sich finden, sondern auch in anderen Organen, wie in der Leber. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 532—37. 31/7. Berlin. II. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und Alfred Schittenhelm, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht. V. Mitteilung. Über den Abbau von Glykokoll und Alanin beim gesunden und gichtkranken Menschen.* Exakte Stoffwechselferss., mit Glykokoll- und Alanineingabe kombiniert, ergaben, daß der Gichtiker in seinem Eiweißstoffwechsel offenbar kein anderes Verhalten zeigt als der Normale, und unzweifelhaft beim Gichtiker nur eine Störung des Nucleinumsatzes vorliegt. Vff. nehmen noch besonders Stellung zu der Behauptung HIRSCHSTEINs, daß eine Zers. von Harnsäure durch Alkali unter B. von Glykokoll stattfindet. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 538—50. 31/7. Berlin. II. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Theodor Brugsch und Alfred Schittenhelm, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht. VI. Mitteilung. Pathogenese der Gicht.* Als Endresultate ihrer umfangreichen Arbeiten über die Pathologie der Gicht fassen Vff. folgende zusammen. Der Gichtiker zeigt eine Anomalie des Nucleinstoffwechsels. Sie besteht in folgendem: 1. Der endogene Harnsäuregehalt des Blutes ist erhöht. 2. Die Harnsäurewerte des Urins sind meist unternormal. 3. Der exogene Harnsäurestoffwechsel ist gestört. Die Harnsäureausscheidung ist vermindert und verschleppt bei relativ vermehrter Purinbasenausscheidung. Zurückzuführen sind diese Störungen nicht auf eine mangelhafte Funktion der Niere, sondern auf eine Störung des ganzen Purinstoffwechsels, und zwar ist als Charakteristikum hervorzuheben eine verringerte exogene und endogene Harnsäurebildung, kombiniert mit einer verminderten Harn-

säurezerstörung. Schließlich weisen Vff. darauf hin, daß durch Schonung der harnsäurebildenden und harnsäurezerstörenden Kräfte des Organismus diese ähnlich wie beim Diabetes gefördert und gestärkt werden können, somit eine Richtschnur für eine Therapie der Gicht gegeben ist. Mit all diesen Feststellungen fallen alle Theorien der Gicht, welche eine primäre Störung der Nierenfunktion als Ursache der Gicht auffaßten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 551—57. 31/7. Berlin. II. Mediz. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Tollens, *Gicht und Schrumpfniere. Ausscheidung von Harnsäure und Purinbasen im Urine und im Kote des Gichtkranken bei Nierenstörungen.* Unterss. des Purinstoffwechsels bei einem Gichtkranken mit Nierenstörung zeigen, daß Veränderungen der Niere (besonders Schrumpfniere) beim Gichtkranken die Ausscheidung der Harnsäure aus dem Körper stark beeinflussen und zu ausgedehnter Ablagerung von harnsauren Salzen im Körper führen können. Die konstatierte Vermehrung des Kot-N kann nicht auf eine vikariierende Ausscheidung der Purinbasen an Stelle der niedrigen Harnsäuresekretion im Urin zurückgeführt werden. Man muß dafür die gesteigerte Sekretion N-haltiger Prodd. in den Darm hinein in Betracht ziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 164—80. 4/9. [5/8.] Kiel. Städt. Krankenanstalt.) RONA.

Analytische Chemie.

Josef Schmidt, *Ein neuer Destillierapparat mit Luftkühlung für Stickstoffbestimmungen.* Dieser besteht aus einem eisernen Gestell zur Aufnahme von sechs Destillierkolben nebst Brennern und Kühlrohren, deren Enden man leicht in eine Ebene bringen kann. Durch eine Kurbel kann man das Ganze innerhalb eines eisernen Rahmens senken und heben und dadurch sämtliche Eintauchrohre gleichzeitig in die Vorlagen bringen oder daraus entfernen, ohne letztere zu berühren. Der gesetzlich geschützte App., dessen Einzelheiten aus dem Original und dessen Figuren zu ersehen sind, ist zu beziehen von W. J. ROHRBECKS Nachfolger, Wien I, Kärntnerstr. 59. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 10. 266—67. 1/10. Wien. Lab. f. chem. Technol. d. K. K. Hochsch. f. Bodenkultur.)
HAHN.

W. Lenz, *Die Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher.* Das früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 608; C. 1906. I. 699) beschriebene Verf. (Best. von C und H mit Hilfe des elektrischen Glühens) wird ausführlich geschildert u. auf die Genauigkeit seiner Ergebnisse nachgeprüft. Die Resultate wichen in folgenden Punkten von den Angaben der Vff. ab: Da das bei jeder Verbrennung zum Teil reduzierte CuO durch direkt nachfolgende Oxydation im O-Strom eine zusammenhängende Masse wird, muß es wieder zerrieben werden, so daß der App. nicht sofort nach dem Erkalten wieder für eine neue Verbrennung gebrauchsfertig ist. — Es erwies sich schwierig, das W. vollständig in das CaCl₂-Rohr zu treiben; es ist deshalb nötig, 20—30 Minuten lang trockene Luft durch den App. zu leiten, so daß auch die Dauer der Verbrennung inkl. Vorbereitung etc. länger ist als die von CARRASCO u. PLANCHER auf ca. 75 Minuten angegeben. — Bei allen Verss. bildete sich im oberen Teile des Verbrennungsrohres ein leichter, schwärzlicher Belag, der aus dem zerstäubten Metalle des Glühdrahtes besteht; von den italien. Vff. wurde dies nicht erwähnt. — Das Ergebnis der Verbrennungen, zu denen reine Salicylsäure verwandt wurde, ergab im Durchschnitt für H stimmende Werte, während an C fast 1½% Verlust gefunden wurde, und zwar infolge der B. von CO, das durch die Rkk. mit Palladiumchlorür, ammoniakalische AgNO₃-Lsg. und

alkal. Blutlg. nachgewiesen wurde. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 557—65. 26/8. [Dez. 1906.] Berlin. Pharm. Inst. der Univ.)
BUSCH.

C. Kirschnick, *Indicator zur Bestimmung der freien Säure in Zinkchlorid-Lösungen etc.* Der Vf. empfiehlt folgende Lsg.: Je 1 g Methylorange und indig-schwefelsaures Natrium werden auf je 1 l W. gel., u. von ersterer Lsg. 20 ccm, von letzterer 60 ccm zusammen auf 1 l verd. Von dieser Indicatorfl. werden 10 ccm auf 100 verd., mit 10 ccm unverd. Zinkchloridlg. (25% Zn) versetzt: Grünfärbung zeigt Basizität, Rosafärbung Acidität an. Auch zur Best. der freien S. in *Superphosphaten* erwies sich der Indicator als anwendbar. (Chem.-Ztg. 31. 960. 25/9. St. Petersburg.)
HEIDUSCHKA.

Max Rubner, *Elementaranalytische Bestimmung des Stickstoffs im Wasser.* Vf. legt die Wichtigkeit der Best. des N im W. dar. Neben der Best. des organischen N im Ganzen kann man alle suspendierten Stoffe (nebst kleinen Anteilen von gel. Kotteilen) aus dem W. gewinnen durch Ausfällen des zu untersuchenden Wassers mittels Ferriacetat in der Wärme; der gesammelte Nd. wird nach KJELDAHL behandelt. Da man für das Verf. 20 l Wasser verwenden kann, so hat die Methode einen hohen Grad von Genauigkeit. Sie gestattet vor allem, auf Flußverunreinigung durch städtische Abgangswässer angewandt, die Verschleppung der suspendierten Substanz auf weite Wegstrecken zu studieren und zu zeigen, wie lang das eigentliche Sedimentierungsgebiet ist.

Zur Beurteilung sind zu bestimmen: 1. gel. N (organisch gebunden, NH_3 , N_2O_5 , N_2O_3). — 2. Suspendierter N. Vf. hat eine Verbesserung der N-Elementaranalyse dadurch zu erreichen gesucht, daß er die KJELDAHLsche Methode in eine colorimetrische Methode umgewandelt hat, um die geringen im Wasser vorhandenen N-Mengen noch bestimmen zu können. Näheres darüber bringt das nachfolgende Referat der Arbeit von KORSCHUN. (Arch. f. Hyg. 62. 83—91. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.)
PROSKAUER.

S. Korschun, *Über eine Methode zur Bestimmung geringer Stickstoffmengen und die Verwendung dieser Methode für die Untersuchung der Verunreinigung des Wassers durch organische Substanzen.* Das zu untersuchende W. wird in schwefelsaurer Lsg. bis fast zur Trockne verdampft; bei Ggw. von größeren Mengen N_2O_5 oder N_2O_3 werden diese zunächst in NH_3 übergeführt und besonders bestimmt. Das nach der Verbrennung des Rückstandes nach KJELDAHL entstandene NH_3 wird, im Gegensatz zu PROSKAUER und ZÜTZER, die für Wasseranalysen die Neßlerisierung des Destillates empfohlen hatten (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 7. 216; C. 1890. I. 142) in der verdünnten Reaktionsmasse direkt colorimetrisch bestimmt. Als Vergleichsstamm- lsg. dient NH_4Cl , 0,1 mg NH_3 im ccm entsprechend; die Menge des zum Vergleich dienenden NH_3 darf 0,6 mg in 100 ccm nicht übersteigen und darf nicht unter 0,05 mg NH_3 liegen. Zur Kontrolle der Methode wurde der N-Gehalt in käuflicher Hefe bestimmt. Da sich zur colorimetrischen Best. in diesem Falle ein Gehalt von mehr als 0,25 mg NH_3 nicht eignet, so muß die Reaktionslg. bei einem Gehalt von mehr als 0,825 g NH_3 entsprechend verd. werden, die Fehler werden entsprechend bei der Umrechnung vergrößert. Wo eine derartige Verdünnung nicht erforderlich war, konnte eine Abweichung von mehr als 0,03 mg NH_3 vom Mittelwerte nicht beobachtet werden.

Die Best. der N-Menge im W. gliedert sich 1. in Best. des NH_3 , N_2O_5 und N_2O_3 , 2. des N in den gel. organischen Verbb. und des N in den ungel. suspendierten Stoffen. Vf. berechnete, daß die Verunreinigung der Abwässer mit Harn u. dgl. durch das Verf. noch bei einer Verdünnung von 35000—50000 festzustellen

ist. — 200 ccm bis 1 l W. werden nach Zusatz von 2—3 ccm verd. H_2SO_4 auf 20 ccm eingedampft und dann in den Verbrennungskolben übergeführt. Nach Zusatz von 5—8 ccm konz. H_2SO_4 u. ca. 1 g K_2SO_4 wird bis zur Farblosigkeit erhitzt; um das Stoßen zu vermeiden, setzt Vf. etwas Talk zu, dessen Anwesenheit die Erkennung der Endrk. nicht verhindert. Die Fl. wird dann in einen Meßkolben gebracht, mit einer geringen Menge W. verd., mit 15—30%ig. Natronhydrat neutralisiert u. außerdem noch ein Überschuß derselben Lsg. bis zur deutlich alkal. Rk. zugesetzt. Außerdem fügt man noch einige ccm 15%iger Na_2CO_3 -Lsg. hinzu, füllt den Kolben bis zur Marke mit W. und läßt nach dem Durchschütteln 15—20 Min. lang stehen. Das sich ausscheidende Sediment wird klar filtriert und das Filtrat neßlerisiert.

Behufs N-Best. der suspendierten Stoffe fällt man 5—10 l W. mit frisch bereitetem basischen Ferriacetat (1 Stunde langes Erhitzen im Dampfopf). Der Nd. wird absetzen gelassen, und die klare Fl. zentrifugiert. Der gesamte Nd. wird mit 8—10 ccm konz. H_2SO_4 und 1 g K_2SO_4 erhitzt. Das Verbrennen erfordert hierbei oft 6 und mehr Stunden. Die Fl. wird dann wie oben weiter behandelt. Von dem festgestellten N-Gehalte wird derjenige des Filters abgezogen. — Vf. gibt eine Berechnung für den etwaigen Bakteriengehalt im Nd. an, die darauf beruht, daß nach RUBNER 0,1 mg N ca. 34 500 000 Individuen von *Bact. proteus* vulg. entspricht. 0,03 mg N lassen sich sehr wohl durch diese neue N-Bestimmungsmethode auffinden, = 1 035 000 000 Bakterien.

Die Unters. verschiedener Wasserproben ergab folgende Schlüsse: Bei kleinstem N-Gehalte im W. (0,5—2,56 mg im l) ist der Fehler des Verf. nicht größer als 0,02—0,05 mg. Das Berliner Leitungswasser enthält 0,55—0,6 mg N im l, Charlottenburger 0,51—0,54 mg; der N-Gehalt der suspendierten Stoffe in beiden Wässern ist annähernd gleich (0,1 mg im l). Das Wasser der Spree und Panke enthält 4—5-mal so viel Gesamt-N als das Leitungswasser, wobei der größte Teil des N in Form von NH_3 und von ungel. suspendierten Stoffen sich befindet. Im Brunnenwasser ist der N fast ausschließlich als NH_3 enthalten, während sein Gehalt in den suspendierten Stoffen so gering ist, daß er die Fehlerquellen der Methode fast erreicht. (Arch. f. Hyg. 62. 92—106. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. H. G. Lagers, *Phosphorsäurebestimmungen nach den Methoden Pemberton und Pemberton-Schwefelsäure*. Vf. hat bei der Phosphorsäurebest. Resultate bekommen, die mit den nach der PEMBERTONschen Methode und nach der gewichtsanalytischen erhaltenen gut übereinstimmen, wenn er 10 ccm der Thomasphosphatlg. (5 g pro 500 ccm) nach der Neutralisation mit Ammoniak mit 15 ccm gesättigter Ammoniumnitratlg., 10 ccm auf die Hälfte verd. starker HNO_3 , 10 ccm H_2SO_4 (von der Stärke 2,5 g im l) und 25 ccm W. versetzt und zum Schluß den ausgewaschenen Nd. mit 0,3422-n. Lauge und S. titriert. Auch ein vermehrter Zusatz von H_2SO_4 macht die Resultate nicht schlechter. Eine kleine Vereinfachung der Methoden PEMBERTON u. PEMBERTON- H_2SO_4 bedeutet es, wenn man die *Molybdän-säure-Ammonium-Lsg.* auf einmal zugibt. Auch dadurch ändert sich das Resultat um höchstens 0,1 oder 0,2%, was noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. (Chemisch Weekblad 4. 632—34. 28/9. [Sept.] Hoorn.) LEIMBACH.

Peter Philosophoff, *Über die Bestimmung von Kohlensäure im Elektrolytchlor, Chlorkalk und in Bleichflüssigkeiten*. Die Methode von FERCHLAND (Elektrochem. Ztschr. 13. 114; C. 1906. II. 1157) wurde geprüft und in ihrer Ausführung zweckmäßiger gestaltet, so daß sie, was die Absorption des Cl betrifft, bequemer als die von LUNGE-RITTENER ist.

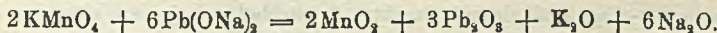
Untersuchung von elektrolytischem Chlorgas. In eine trockene BUNTE-Bürette, deren Gesamthalt (v) bekannt ist, wird das zu untersuchende Gas durch

den unteren Hahn eingeleitet, wobei das schwerere Cl die leichtere Luft schnell verdrängt. An die so gefüllte Bürette wird an dem unteren Hahne ein mit Hg gefülltes Niveauröhr angeschlossen, so daß keine Luft in die Bürette eindringen kann. Nach Öffnen des unteren Hahnes steigt das Hg in die Bürette und absorbiert das Cl nach einigem Schütteln der Bürette vollständig. Nach 10—15 Minuten langem Stehen bringt man in den oberen Becher 1—2 ccm gesättigte NaCl-Lsg. und saugt diese durch Erzeugung von Minderdruck in die Bürette, ohne daß Luft mit eintritt. Der pulverige Körper (Hg_2Cl_2), der auf dem Hg schwimmt u. sonst die genaue Ablesung unmöglich macht, sinkt zu Boden. Das Gasvolumen (a) wird nun abgelesen, hierauf die CO_2 mit etwas Kalilauge (1:2), die durch den Becher in die Bürette eingelassen wird, absorbiert und nach Einstellung auf Atmosphärendruck wieder abgelesen (b). Die Formel $[(a - b) \times 100] : v$ ergibt die % CO_2 im untersuchten Cl-Gase.

Untersuchung von Chlorkalk und Bleichlaugen auf Carbonate. Der zu einer Pastille gepreßte Chlorkalk oder die Bleichlaugen werden mittels HCl zers. und Cl und CO_2 in die evakuierte BUNTE-Bürette übergetrieben, daselbst das Cl mittels Hg absorbiert u. im resultierenden Gasrest die CO_2 mittels KOH ermittelt. Behufs Umrechnung von Volumen auf Gewicht muß die experimentell gefundene D. von CO_2 benutzt werden, mit deren Hilfe sich ergibt: 1 ccm CO_2 (bei 0° und 760 mm) = 1,9766 mg CO_2 . (Chem.-Ztg. 31. 959—60. 25/9. [Juli.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechn.)

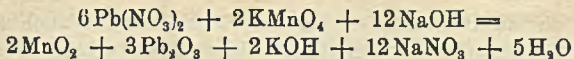
HEIDUSCHKA.

H. Bollenbach, *Über die maßanalytische Bestimmung des Bleies*. Vf. gibt eine Übersicht über verschiedene ältere, wenig geeignete maßanalytische Methoden zur Best. von Pb. Im Anschluß an das ebenfalls unzulängliche Verf. von HASWELL (Ztschr. f. anal. Ch. 21. 264), Oxydation schwach saurer, bezw. alkal. Pb-Lsgg. mit KMnO_4 , wurde das Verhalten von KMnO_4 zu Natriumplumbitlsgg., in die sich Bleichlorid und -sulfat leicht überführen lassen, untersucht. Eine h. Pb-Lsg. wurde mit NaOH übersättigt, bis sich der Nd. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ wieder löste; dann KMnO_4 -Lsg. zugegeben. Die Konzentration der NaOH ist bei der Titration von erheblichem Einfluß; bei Verwendung der zur Lsg. des $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gerade erforderlichen Menge wurde ein Punkt erreicht, bei dem 1—2 Tropfen Permanganat die Fl. violett färbten; wurde zu viel NaOH zugegeben, trat die grüne Manganatfarbe auf. Auch im ersten Falle befriedigten die Resultate besonders nicht bei Anwendung von über 0,5—1 g Bleinitrat, da sich ein Manganit bildet, und dadurch Bleioxyd der Oxydation entzogen wird. — Bessere Resultate erhält man, wenn man in eine h. alkal. KMnO_4 -Lsg. die Pb-Lsg. tropfenweise bis zur Entfärbung zugibt. Die Titration verläuft auf diese Weise rasch, der Nd. setzt sich sofort ab, besonders wenn man der Permanganatlsg. etwas BaSO_4 zusetzt; Manganitbildung findet hier nicht statt. Die Rk.-Gleichung ist jedenfalls:



Das *Bleisesquioxid*, Pb_2O_3 , konnte aus dem Nd. abgesondert werden. — Die Methode ist anwendbar bei Ggw. von Chloriden, Bromiden und Sulfaten; nicht bei Ggw. von Jodiden, und reduzierenden Substanzen, wie Sulfide, Nitrite etc.

Die KMnO_4 -Lsg. (3,2 g : 1000) stellt man gegen gewichtsanalytisch auf seine Reinheit geprüftes $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ein, indem man zu 20 ccm derselben mit 300—400 ccm h. W., ca. 5 ccm 2-n. NaOH und etwas BaSO_4 $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. fließen läßt, bis die Permanganatfarbe verschwunden ist. Die von dem W., dem BaSO_4 u. der NaOH verbrauchte KMnO_4 -Menge wird bei genauen Arbeiten in einem blinden Vers. ermittelt u. abgezogen (ca. 0,1—0,4 ccm); der Berechnung wird die Gleichung:



zugrunde gelegt. — Zur Ausführung wird die Pb-Lsg. in einem 250 ccm Meßkolben mit NaOH versetzt, bis sich der Nd. wieder gelöst hat, und mit W. aufgefüllt; 50 ccm dieser Lsg. läßt man in eine abgemessene überschüssige Menge der eingestellten KMnO_4 -Lsg. + 300—400 ccm h. W. und 5 ccm 2-n. NOH unter Schütteln einfließen. Der Überschuß wird mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zurücktitriert; auch kann man die ganze Titration in einem 500 ccm Kolben vornehmen, nach dem Eintragen der Pb-Lsg. abkühlen, mit W. auffüllen, einen aliquoten Teil der klaren über dem Nd. stehenden Fl. abpipettieren und darin jodometrisch die unverbrauchte KMnO_4 -Menge bestimmen. Zum Schluß gibt Vf. in Tabellen die genauen Versuchsergebnisse an. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 582—88. 26/8. Münster. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Ch. Fribourg, *Die Analyse von Mennige, Bleiweiß und Mastix Serbat*. Vf. teilt die Analysen dieser Prodd. mit, da diese Präparate häufig verfälscht im Handel sind. Desgleichen finden sich Angaben über die chemische Zus. und Herstellungsweise dieser Präparate und den Analysengang. Die untersuchten Mastixproben enthielten Leinöl, Mangandioxyd, Eisenoxyd, Bariumsulfat und Kieselsäure. Vf. läßt die Frage offen, ob der Gehalt an Bariumsulfat normal oder als Verfälschung anzusehen ist. Wegen Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1704—14. Juni.)

BRAHM.

F. Mylius, *Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen*. Der Vf. prüfte die Reaktionsfähigkeit der ursprünglichen Glasarten mittels der Eosinprobe (direkte Einw. der feuchten äth. Jodeosinlsg. auf das Glasstück; vgl. MYLIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 311; MYLIUS und FOERSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1482; Ztschr. f. anal. Ch. 31. 241; FOERSTER, Ztschr. f. anal. Ch. 33. 299. 323; MYLIUS, B. V. Int. Kongr. f. angew. Ch. 1903, Bd. 1, S. 1) und suchte diese Probe nunmehr für zahlenmäßige Angaben nutzbar zu machen. Seine Unterss., welche in 2 Abschnitte — Handhabung der Eosinprobe u. Ergebnis bei der Anwendung auf verschiedene Arten von Glas — zerfallen, hatten folgende Resultate:

1. Die Reaktionsfähigkeit starrer Silicatgläser gegen Fl. ist nur mit Hilfe frischer Bruchflächen bestimmbar. — 2. Die Rk. mit feuchter äth. Jodeosinlsg. gibt an Bruchflächen von Glas Veranlassung zur Abscheidung roter Eosin-Alkalisichten, welche zu colorimetrischen Bestst. geeignet sind. — 3. Die Unters. der Fehlerquellen der Eosinprobe ergibt einen mittleren Fehler von wenigstens 5% des Wertes. — 4. Bei kurzer Berührungsdauer (1 Minute) liefert die Eosinprobe Zahlenwerte, welche sich aus einer raschen, hydrolytischen Zers. des Glases erklären und den „hygroskopischen Effekten“ entsprechen. — 5. Die Eosinrk. wird verlangsamt durch die B. alkaliärmer, schwer durchlässiger Oberflächenschichten, welche das Glas mehr u. mehr „passiv“ machen. — 6. Bei resistenten Gläsern ist die Wendung zum passiven Zustand bereits nach 1 Minute Eintauchzeit erreicht. — 7. Glasarten, bei welchen der Übergang vom aktiven in den passiven Zustand länger als 1 Stde. dauert, sind hydrolytisch minderwertig. — 8. Die „Minutenprobe“ kann als Maß für die Hygroskopizität der gewöhnlichen Silicatgläser betrachtet werden. — 9. Als Maß der Verwitterbarkeit solcher Gläser ist die Minutenprobe nicht genügend, da die erstere nicht von der Hygroskopizität abhängt und mit ihr nicht immer parallel geht. — 10. Als relatives Maß der Verwitterung mehrerer Glasarten läßt sich der Zuwachs der Eosinrk. zwischen einer kurzen (1 Minute) und einer langen (1 Tag) Berührungszeit betrachten. Durch zwei derartige Bestst. ist jede Glasart hydrolytisch scharf zu kennzeichnen. — 11. Bei den leichten optischen

Gläsern können die an Bruchflächen bestimmten Eosinwerte auch als maßgebend für die relative Verwitterbarkeit der geschliffenen Objekte betrachtet werden; das Verhalten der schweren, blei- u. bariumbhaltigen Gläser bleibt noch zweifelhaft.

Aus den Einzelheiten der Verss. sei noch folgendes herausgehoben:

A. Handhabung der Eosinprobe. I. Die Reagenzien. Reines *Jodeosin* (Erythrosin, Tetrajodfluorescein, $C_{20}H_8O_4J_6$), ist in der kristallisierten Beschaffenheit zu verwenden, wovon 1 g etwa 3 l wss. Ä. zur Lsg. bei Zimmertemperatur gebraucht; frisch gefälltes, amorphes Jodeosin ist löslicher; aus solchen „übersättigten“ Lsgg. kristallisiert der Farbstoff langsam aus; er stellt ein matt ziegelrotes Pulver dar und wird bei 100° getrocknet. — Käuflicher *Äther* (*Äthyläther*) wird leicht sauer und ist mit verd. Alkalilsg. und danach mit W. zu schütteln. Das bei 18° aufgenommene W. läßt sich durch Ausfrieren in einer Kältemischung leicht zum größten Teil wieder beseitigen (diese *Reinigung* ist oft zweckmäßiger als die Dest.). Wird wasserhaltiger Ä. in einer völlig gefüllten Flasche mit geglühter, pulveriger Soda geschüttelt, so verliert er W. u. nimmt eine Spur Alkali auf. Derartiger Ä. dient zum Abspülen der gebeizten Glasstücke. — Destilliertes Wasser soll wemöglich neutral sein. — Ätherische Eosinlösung. Die als Reagens verwendete Lsg. soll 0,5 g Jodeosin im l enthalten. Zur Herst. löst man 0,5 g Jodeosin in 13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, setzt 120 ccm W. und 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 zu, schüttelt die gelbrote Mischung von Lsg. und ausgeschiedenem Farbstoff mit 1 l wasserhaltigem Ä. kräftig durch, bis der Farbstoff gel. ist, trennt die Schichten im Scheidetrichter, wäscht die äth. Schicht dreimal mit je 30 ccm W. und bewahrt sie in möglichst gefüllten Flaschen aus gutem Glas im dunklen Schrank auf. Zur Best. des Farbstoffgehaltes löst man 10 ccm der äth. Eosinlsg. in alkal. W. zum l auf u. vergleicht diese Lsg. colorimetrisch mit der alkal. Standardlsg. (vgl. unten). — Reagens von konstanter Empfindlichkeit. Luft und Licht rauben dem Reagens die Empfindlichkeit. Um die verloren gegangene Empfindlichkeit wieder herzustellen und auf gleicher Höhe zu erhalten, setzt man Na-Salz des Jodeosins in wss., 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. zu. Veränderungen in der Lsg. werden auch durch Oxydation des Ä. hervorgerufen. Zur *Unterscheidung von reinem und O-haltigem Äther* schüttelt man in völlig geschlossener Flasche mit Hg; im ersteren Fall bleibt die Oberfläche des Hg glänzend, im zweiten Fall überzieht sie sich mit einer Schicht von schwarzem Oxydul. Luftgehalt der Flasche bewirkt auch bei reinem Ä. die B. einer Oxydulhaut. Enthält der Ä. Eosin, so bilden sich violette Farbstoffsalze. Essigsäure verdrängt bei Ggw. von Ä. das Eosin aus seinen Alkalisalzen leicht; aus der Best. des Farbstoffgehaltes ist so ein *Säuregehalt des Äthers* (herrührend von der B. von superoxydartigen Stoffen durch O) abzuschätzen (Anwendung des Verf. zur Best. von Spuren anderer SS. in wss. Lsgg.?). Bei starker Belichtung durch die Sonne bildet sich an der Grenze der beiden Schichten ein bräunliches, in Ä. fast unl. Oxydationsprod. des Jodeosins. — Das System von äth. Jodeosinlsg. u. 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsgg. von eosinsaurem Na wird für die Verss. in völlig gefüllter, brauner Flasche (ca. 300 ccm Inhalt) zur Hand gehalten; einige erbsengroße Glasstücke erleichtern das Durchschütteln; nach der Klärung ist die äth. Schicht direkt in das Reaktionsgläschen abzugeißen. — Alkalische Eosinlösung zum colorimetrischen Vergleich. Gebraucht wird eine genau eingestellte, wss. Lsg. von 1 cg Jodeosin als Alkalisalz in 1 l (Lsg. 1:100 000 nach dem Gewicht); sie muß für jede Versuchsreihe frisch hergestellt u. in schwarzer, geschlossener Flasche aufbewahrt werden. Alkal. Lsg. von Jodeosin werden durch das Licht zers., entfärbt. Sie sind um so weniger beständig, je mehr das Alkali in ihnen vorwaltet, und je verdünnter sie sind. Der Bleichvorgang wird vermutlich durch die vom Farbstoff absorbierbaren, grünen Lichtstrahlen herbeigeführt; diese gehen durch braunes Glas hindurch. Die lichtschützende Wirkung solcher wird vielfach überschätzt. Vf. fordert die Wiedereinführung der schwarzen

Flaschen. — Als vorrätig zu haltende alkal. Eosinlsg., welche zur Herst. von verd. Lsgg. für den Gebrauch dienen kann, empfiehlt sich die Lsg. 1:1000, welche aus 1 g Jodeosin und 24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH durch Auffüllen mit W. zum 1 leicht herzustellen ist; aber auch diese Fl. bedarf von Zeit zu Zeit der Kontrolle.

II. Die Herst. glatter Bruchflächen geschieht durch Brechen von einem durch Feilstrich erzeugten Kerb aus mittels zwei mit Kork ausgelegten Feilkloben. Dann folgt nach dem Abpinseln der Bruchfläche der Beizvorgang (III.), d. h. das Untertauchen des Bruchstückes (mittels vergoldeter Pinzette) in die äth. Eosinlsg., das Säubern der nicht in Betracht kommenden Oberflächen mit einem angefeuchteten Tuche vom Farbstoff, dann der Farbenabdruck der Beizschicht (IV.), d. h. das Abstempeln der grünschillernden, auf der Bruchfläche lagernden Farbschicht auf weißes Papier, nämlich auf ein mit W. getränktes und auf einer mit trockenem Filtrierpapier bedeckten Kautschukplatte liegendes, gehärtetes Filter von SCHLEICHER & SCHÜLL. Dieser niedergeschlagene Farbstoff wird nun auf nassem Wege colorimetrisch bestimmt (IV.), d. h. es wird diejenige Gewichtsmenge krystallisierten Jodeosins bestimmt, welche im gleichen Volumen alkal. W. den gleichen Farbeffekt hervorruft, wie der auf der Bruchfläche niedergeschlagene Farbstoff in wss. Lsg. Dazu hat der Vf. ein besonderes *Colorimeter für kleine Flüssigkeitsvolumina* unter Benutzung der Reflexion des Lichtes von weißen Wänden konstruiert.

Diese Proben hat Vf. bei rheinischem Spiegelglas, bei Wasserglas, optischen u. verschiedenen anderen Gläsern mit den eingangs erwähnten Resultaten angestellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 233—60. 11/9. [6/6.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.)

BLOCH.

A. Beythien u. P. Atenstädt, *Zur Methodik der Analyse von Geheimmitteln.*

1. Die Trennung von Salicylsäure, Menthol und Phenolen voneinander beruht auf der Löslichkeit der 3 Körper in Ä. und der beiden ersten auch in PAe. und der Unlöslichkeit der Alkaliverbb. in beiden Lösungsmitteln. Es wird demnach die alkoh. Lsg. der 3 Körper zunächst mit einer gesättigten Lsg. von NaHCO_3 geschüttelt, dann mit W. verd. und durch niedrigsiedenden PAe. das Menthol ausgezogen. Die trockene äth. Lsg. desselben läßt man im Vakuum verdunsten u. wägt das zurückgebliebene Menthol. Der von diesem befreiten Lsg. wird nun durch Ä. das Phenol entzogen; seine Menge wird entweder durch Bromieren nach KOPPESCHAAR festgestellt oder durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen der äth. Lsg. mit einer bekannten Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH am Rückflußkühler, Abdestillieren des Ä. und Titrieren des Rückstandes mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH nach dem Ansäuern mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 u. Zusatz von 2—3 Tropfen s-Trinitrobenzols, in A. gelöst, nach BADER (Ztschr. f. anal. Ch. 31. 58; C. 92. I. 414). 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH = 0,047 g Phenol. Die noch Na-Salicylat enthaltende Lsg. wird nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit Ä. ausgezogen u. die S. nach dem Verdunsten des Ä. gewogen oder in alkoh. Lsg. mit n. KOH und Phenolphthalein titriert. 1 ccm n. KOH = 0,138 g Salicylsäure.

2. Tritt zu diesen 3 Körpern noch Saliphenol (der Salicylsäureester des Phenols, das Salol) hinzu, so findet sich dieses mit Menthol in der PAe.-Lsg.; nach dem Verdunsten des PAe. werden beide zusammen gewogen, hierauf wird in alkoh. Lsg. 1 Stunde mit alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. KOH verseift und dann der alkal. Lsg. durch Ä. oder PAe. das Menthol entzogen. Nach dem Verdunsten des Ä. ergibt sich das Gewicht des Menthols für sich und hiermit das des Salols.

3. Ist außerdem noch Salimenthol (Salicylsäureester des Menthols) zugegen, so findet es sich auch mit Menthol u. Salol im PAe. Nach Best. der Gesamtmenge (a) der 3 Körper wird wie oben angegeben verseift und mit PAe. ausgeschüttelt. Der gewogene Rückstand (b) setzt sich aus dem ursprünglichen und dem aus dem Salimenthol abgespaltenen Menthol zusammen. Die alkal. Lsg. enthält das dem Salol

entstammende Phenol und die in Form von Estern vorhandenen gewesene Salicylsäure; nach dem Ansäuern wird ihr durch PAe. die letztere (d) u. durch Ä. ersteres (c) entzogen und die Menge beider Körper wie oben angegeben bestimmt. Aus den für a, b, c u. d gefundenen Werten lassen sich in einfacher Weise die Gewichtsmengen der 3 im Gemisch vorhandenen und in PAe. l. Körper berechnen. Die Best. der freien Salicylsäure und des freien Phenols ist nach vorstehendem ohne weiteres ersichtlich.

4. Finden sich neben Salol noch *Salicylsäureester anderer Phenole*, vor allem des *Guajacols und der Kresole*, so ist esteres an seinem Geruch, seiner Schwerlöslichkeit in W. und seinem Verhalten gegen FeCl₃ zu erkennen. Von einer quantitativen Best. des Guajacols haben Vf. abgesehen. Die Trennung des Phenols von den Kresolen kann auf Grund der Löslichkeit der letzteren in PAe. bis zu einem gewissen Grade durchgeführt werden. Da die Kresole weniger flüchtig sind als Phenol, so können sie direkt zur Wägung kommen. Die Ester der Kresole finden sich im PAe.-Auszuge; die Kresole selbst können, nach dem Verseifen u. dem Ausschütteln des Menthols, der alkoh. Lsg. des phenol-, kresol- und salicylsauren Na nach dem Ansäuern und Schütteln mit NaHCO₃ durch Ausschütteln mit PAe. entzogen werden. Der Nachweis der Kresole neben Phenol ist ferner durch Best. der Br-Zahl nach DITZ u. CEDIVODA (Ztschr. f. angew. Ch. 12. 673 u. 897 [1899]; C. 99. I. 849) u. durch Oxydation nach HEYMANN u. KÖNIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3304) zu Oxybenzoesäure vorzunehmen.

Als *systematischer Gang für die Analyse* sämtlicher besprochener Körper ergibt sich der folgende: 100 ccm der alkoh. Lsg., enthaltend 4–5 g Substanz, werden mit 20 ccm eine konz. Lsg. von NaHCO₃ geschüttelt, mit W. auf 200 ccm verd. und mit PAe. wiederholt ausgezogen. Die wss. Schicht enthält Na-Salicylat und freies Phenol; sie wird nach 1. weiter behandelt. Der PAe.-Auszug enthält die übrigen Körper; er wird eingedunstet und der Rückstand in 100–150 ccm A. gelöst und nach Zusatz von 3 g festem KOH 1½ Stunden am Rückflußkühler verseift. Nach dem Erkalten wird mit viel W. verd., das Menthol durch Ä. entfernt und nach 1. seine Menge bestimmt. Dann wird die alkal. Fl. angesäuert und mit NaHCO₃ und Ä. ausgeschüttelt. In äth. Lsg. gehen Phenole und Kresole, die nach 4. näher zu charakterisieren sind. Der wss. Lsg. ist nach dem Ansäuern die Salicylsäure durch Ä. zu entziehen. Durch Angabe einer Analyse des Odols wird die Brauchbarkeit des vorstehenden Verf. dargetan. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 14. 392–402. 15/9. [Juli.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

Maurice Pellet, *Kohlenoxydbestimmung*. Vf. beschreibt das Verf. von FERDINAND JEAN (Journ. Pharm. et Chim. [6] 17. 418–22. 1/5.; C. 1903. I. 1276), das sich zur Best. von CO u. CO₂ in verdorbener Luft sehr gut bewährt hat, u. ferner die Methode von ALBERT LÉVY u. A. PÉCOUL (C. 1905. I. 561), die auf einer Zers. von Jodsäureanhydrid durch CO bei 60–80° beruht, und empfiehlt die Anwendung derselben für die Zuckerindustrie. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1649–51. [3/6.])

BRAHM.

P. Bohrisch, *Das Verhalten von Vanillinsalzsäure gegen natürlichen und künstlichen Campher*. Anschließend an seine frühere Abhandlung (S. 428) stellt der Vf. fest, daß die Vanillinsalzsäurerk. mit natürlichem Campher schneller eintritt, wenn 2 Raunteile Vanillinsalzsäure und 2,5 Raunteile konz. H₂SO₄ verwendet werden. Anders verhalten sich natürlicher und künstlicher Campher, wenn man sie erst mit konz. H₂SO₄ versetzt und dann die Vanillinsalzsäure zu dem kalten Gemisch hinzufügt. Die Verss. wurden mit natürlichem Campher in Stücken (1), Borneol und künstlichem Campher mit dem F. 160° (1.) u. mit dem F. 174° (2.) ausgeführt.

Probe 1 zeigte nur nach 1 Stunde eine Rosafärbung, die nach 4–5 Stunden verschwand. Bei den anderen 3 Camphersorten entstand eine carmoisinrote Färbung, welche nach etwa 1 Stunde in ein prächtiges Kirschrot überging. Nach 4 bis 5 Stunden zeigte sich bei dem natürlichen Campher eine violette, bei dem künstlichen eine rotviolette und bei dem Borneol eine enzianblaue Färbung. Nach 24 Stunden änderte sich die Färbung beim natürlichen Campher in eine schwach graue, beim künstlichen in eine schwach schokoladenbraune um.

Um festzustellen, ob das Eintreten der Vanillinsalzsäurek. auf Beimengungen beruht, versuchte der Vf., sich möglichst reinen Campher aus dem Naturprod. herzustellen. Zuerst durch Umlösen in k. H_2SO_4 und Eingießen in k. W. und nochmaliges Umlösen in leichtsiedendem Bzn., so behandelt, geben die beiden natürlichen Camphersorten I. und II. und der künstliche Campher 2. bereits beim einfachen Mischen mit Vanillinsalzsäure die charakteristische carmoisinrote Färbung, die in allen Fällen ihre Erklärung wahrscheinlich darin findet, daß Campher beim Lösen in k., konz. H_2SO_4 eine teilweise Umwandlung in Carvenon erleidet. Der künstliche Campher 1. reagierte mit Vanillinsalzsäure allein nicht, mit Vanillinsalzsäure-Schwefelsäure entstand nur eine vorübergehende Rosafärbung. Da auf diese Weise gereinigter Campher, natürlicher und künstlicher, keine sicheren Unterscheidungsmerkmale ergab, versuchte der Vf., reinen Campher aus Monobromcampher u. aus Campheroxim zu erhalten, doch ohne Erfolg. Es gelang ihm erst aus *Camphercarbonsäure* durch Erhitzen mit Ätzkalk, dabei wurde ein Prod. vom F. 176–176,5° erhalten, das mit Vanillinsalzsäure vollständig ungefärbt blieb. Ebenso trat mit Vanillinsalzsäure-Schwefelsäure in der Kälte keine Grün-, bezüglich Blaufärbung ein, sondern nur eine schwache Rosafärbung. Aus Lg. oder hochsiedendem Bzn. umkristallisierter Campher gibt weder mit Vanillinsalzsäure in der Wärme, noch mit Vanillinsalzsäure-Schwefelsäure in der Kälte eine Farbenk., dagegen zeigen die Verdampfungsrückstände der Mutterlaugen mit Vanillinsalzsäure eine intensiv blaue Färbung.

Aus diesen Verss. geht hervor, daß der Grund der Farbwrkg. von Vanillinsalzsäure auf natürlichen Campher auf einer Verunreinigung desselben beruht, und daß der Handelscampher kein absol. chemisch reiner Körper ist, sondern noch geringe Mengen anderer Stoffe enthält. (Pharm. Zentralhalle 48. 777–80. 19/9.)

HEIDUSCHKA.

Th. Ritter von Weinzierl, Vorschläge für eine einheitliche international gültige „Untersuchungsmethode und Normen“ für Rübensamen. Vorschläge zu einer einheitlichen Untersuchungsmethode der Rübensamen für alle öffentlichen Versuchsanstalten, denen die Unters. der Rübensamen des Handels obliegt. Vf. macht Angaben über die Probeziehung, die mit der größten Sorgfalt vorgenommen werden muß, und in einfacher und sicherer Weise unter Anwendung des Rübensamenprobeziehers gelingt. Aus jedem Samenmuster werden 3 Proben im Gewichte von 20 bis 25 g entnommen, wovon eines zur Best. des Wassergehaltes dient, während die zwei anderen für die 2 Parallelbestst. der Reinheit und Knäuelzahl pro 1 g verwendet werden. Über die Feststellung der Verunreinigungen und die Best. des Wassergehaltes finden sich Angaben. Desgleichen über die Ausführung des Keimvers., der in Sandkeimbetten bei 28° 14 Stunden und bei 18° 10 Stunden ausgeführt wird. Nach wiederholtem Lüften der Keimbetten im Verlaufe des Keimversuchs werden die nach 6 Tagen erhaltenen keimfähigen Knäuel und Keime festgestellt und nach abermaliger Deponierung der Keimbette im Keimschrank die Verss. nach 12 Tagen abgeschlossen. Es werden noch Analysefehler berücksichtigt, kranke Keime und dann Vorschläge für international gültige Normen für Rübensaatgut hinsichtlich des einzusendenden Musters und für brauchbares Rübensaatgut gemacht. Auch über Analysenspielräume finden sich Vorschläge und eine Berechnung der



Vergütung bei nicht garantiemäßiger Lieferung. Wegen Details ist das Original einzusehen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 36. 598—606. [21/5*.] Wien. 8. Internat. landw. Kongreß.) BRAHM.

Fr. Herles, *Die Bewertung des Rübensamens*. Vf. legt das größte Gewicht auf die Best. der Keimfähigkeit. Die Bewertung des Rübensamens ist in dieser Beziehung sehr verschieden, mehr oder weniger ungenügend. Alle Verfahren berücksichtigen die Keimungsenergie, d. h. die Keimfähigkeit des Samens in den ersten 6 Tagen, ein Umstand, der bei der Beurteilung der Samenqualität von Bedeutung ist und besonders gegen ältere Samen gerichtet ist, die gewöhnlich eine geringere Keimungsenergie besitzen. Vf. schlägt nun vor, daß 1 kg Rübensamen in 6 Tagen eine bestimmte Keimzahl und in 14 Tagen eine ebenfalls bestimmte Anzahl aufgekeimter Knäulchen u. Keime ergebe. Diese Zahl soll von der Größe der Samenkörner, bzw. deren Menge pro 1 kg abhängig sein. Aus 1 kg Samen müßten in 14 Tagen mindestens um 20000 Keime mehr sich entwickeln, als die Zahl aller in 1 kg enthaltenen Knäulchen beträgt, wobei mindestens die der Hälfte der Keimzahl gleichkommende Knäulchenmenge aufkeimen soll. Fernerhin sollen sich in 6 Tagen von 1 kg Samen mindestens 70% Keime jener Menge entwickeln, welche der Normalmenge in 14 Tagen entspricht. Bezüglich der Durchführung des Keimversuches empfiehlt Vf. nicht die bloße Abzählung einer bestimmten Knäulchenmenge, sondern schlägt das Abwägen einer bestimmten Samenmenge (2 g) samt allen Beimengungen vor. Nach 6 u. 14 Tagen wird die Zahl der Keime, der aufgekeimten und nicht aufgekeimten, und dadurch auch die Gesamtzahl derselben festgestellt. Mit Rücksicht darauf, daß nach der vorgeschlagenen Methode die Keimfähigkeit des Rübensamens nach Gewichtseinheit bestimmt wird, erscheint es auch nicht richtig, für den Wassergehalt u. die Menge der fremden Beimengungen noch irgendwelche Abzüge zu machen, sondern es empfiehlt sich, nur bestimmte Grenzen festzusetzen, bei deren Überschreiten der Samen überhaupt nicht lieferbar ist (für W. 17%, für fremde Beimengungen 4%). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 607—14. [21/5.] Prag. 8. International. landw. Kongreß Wien.)

BRAHM.

K. C. Neumann, *Über die Bestimmung der Keimfähigkeit des Rübensamens zu Handelszwecken*. Da nach den bisherigen Methoden erhebliche Unterschiede bei der Bewertung der Rübensamen hinsichtlich des Knäuelgewichtes und der Keimfähigkeit sich ergeben, schlug Vf. eine Methode vor, nach welcher die Keimfähigkeit des Rübensamens zu Handelszwecken durchführbar wäre. Vf. ging dabei von der Voraussetzung aus, daß es sehr wichtig ist, von der dem Chemiker eingesandten Probe ein richtiges engeres Muster, welches der Handelsware entspricht, ohne viel Mühe zu entnehmen. Die Größe der Knäuel spielt dabei eine wichtige Rolle, und nur dann werden an verschiedenen Stellen ziemlich übereinstimmende Ergebnisse erhalten, wenn der zur Keimung übergebenen Knäulchenprobe ungefähr dieselbe Anzahl groß-, mittel- und feinkörniger Knäuel entnommen war. Bezüglich der Keimung schließt sich Vf. dem im Jahre 1897 vereinbarten Beschlusse und den Prager Produktenbörsenusancen an, daß alle künstlichen Keimapparate ausgeschlossen sind. Das Keimbett muß so eingerichtet sein, daß in der vorgeschriebenen Zeitperiode möglichst alle keimfähigen Samen zur Keimung gelangen, und daß die Umstände der Keimung den Verhältnissen in der Natur entsprechen sollen, warum wechselnde, intermittierende Temperatur, genügender Luftzutritt und nicht übermäßige Feuchtigkeit zu beobachten sind. Vf. hält die von ihm vorgeschlagene Methode für sehr einfach, billig und den Handelszwecken entsprechend. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 615—17. [21/5*.] Wien. 8. International. landw. Kongreß.)

BRAHM.

R. Schuppig, *Die Milchleukocytenprobe nach Trommsdorff*. Vf. prüfte dieses Verf. (Münch. med. Wchschr. 53. 541; C. 1906. I. 1584) nach. Danach ist die Graduierung der von TROMMSDORFF angegebenen, im Handel befindlichen Zentrifugieröhrchen nicht genau; der Inhalt ihres Capillarteils erreicht statt 0,02 im besten Falle 0,0148 ccm. Ein durch Zentrifugieren der Milch in diesen Capillaren erhaltener Bodensatz besteht zum größten Teile — mitunter bis zu 50 Vol.-% und darüber — aus Fett. Außerdem befinden sich darin Kuhkot, Haare, rote Blutkörperchen u. a. m., dagegen relativ wenig Leukocyten, die aber nicht von einer Eiterung herrühren können, da sie zum größten Teil solche mit eosinophilen Granulationen sind. Aus der Menge der Leukocyten im Bodensatz läßt sich nicht auf die Menge des der Milch beigemengten Eiters schließen, da der Leukocytengehalt verschiedener Eiterarten verschieden ist. (Arch. f. Hyg. 62. 136—46. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Fr. Landolf, *Differentialanalysen von Menschenblut, Ochsen- und Pferdeblut, sowie Punktionsflüssigkeiten*. Anwendung einer vom Vf. angegebenen „Differentialanalyse“ auf die erwähnten Fl. Einzelheiten können im Original nachgesehen werden. (Biochem. Ztschr. 6. 61—108. 10/9. [8/7.] Buenos Aires. Zentrallab. der Nationalklinik u. chem. Univ.-Inst. von La Plata.)

RONA.

Louis Mathieu, *Über die Beurteilung von Wein auf Grund der Analyse*. (Vgl. S. 488.) Die Analyse von Wein hat den Zweck, entweder ihm fremde Bestandteile nachzuweisen oder festzustellen, ob etwa gewisse normale Bestandteile zugesetzt worden sind; in beiden Fällen ist größte Vorsicht bei den Schlußfolgerungen geboten. Wenn auch, solange es sich um fremde Bestandteile handelt, die Analyse zweifelsfreie Schlüsse gestattet, so zeigt doch die Feststellung der letzten Jahre, daß Spuren von Salicylsäure natürlich im Wein vorkommen können, daß auch in diesen Fällen eine gewisse Zurückhaltung geübt werden muß. Um so schwieriger und zum Teil durch die Analyse nicht mit absol. Sicherheit aufzuklären, sind die Verhältnisse dagegen, wenn es sich um natürliche Weinbestandteile handelt, wie beim Zusatz von W. oder A., beim Zuckern oder bei einer gleichzeitigen Verwendung mehrerer solcher Stoffe. Zu berücksichtigen bei der Beurteilung der Veränderungen, denen ein Wein hierdurch unterliegt, ist ferner, daß auch andere Einflüsse, wie die Art des Rebstockes und des Grund und Bodens, auf dem er steht, die Witterung, Krankheiten des Rebstockes, der Grad der Reife, die Art u. Weise der Weinbereitung u. a. auf die Zus. des fertigen Weines in weitgehender Weise einwirken. Vf. erläutert dies in mehreren Beispielen. (Rev. intern. des falsific. 20. 95—97. Juli—Aug. Beaune. (Côte d'or). Stat. f. Weinbau in Burgund.)

RÜHLE.

Philippe Malvezin, *Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein*. Vf. empfiehlt zur Best. der flüchtigen SS. im Wein nachstehendes Verf. 55 ccm Wein werden aus einem Fraktionskolben, der an einen horizontalen Schlangenkühler angeschlossen ist, destilliert und 50 ccm in einem graduierten Kolben aufgefangen. Nach tüchtigem Umschütteln wird, unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator, in 10 ccm der Säuregehalt bestimmt. Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\frac{A \times 0,006 \times 100 \times 5}{4} = X. \quad A \text{ ist die Anzahl ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Lauge. Der}$$

Koeffizient $\frac{4}{5}$ gründet sich auf die von DUCLAUX festgestellte Tatsache, daß bei der Dest. nur $\frac{80}{100} = \frac{40}{50} = \frac{4}{5}$ der gesamten flüchtigen S. übergehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 1689—90. Juni.)

BRAHM.

H. Matthes und O. Rammstedt, *Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur quantitativen Bestimmung einiger Alkaloide.* Die zur Bestimmung des *Stypticins*, *Kodeins* und *Morphins* in Form von Tabletten, Lsgg. und Verreibungen mit Zucker benutzte Methode ist dieselbe wie die von den Vff. zur Wertbest. narkotischer Drogen angegebene (Arch. der Pharm. **245**. 112; C. **1907**. I. 1812), nur daß man die Tabletten oder dergl. in wenig Wasser löst, nach dem Füllen ca. 15 Stunden (oben 24) stehen läßt und das gefällte Salz mit Weig. (anstatt A.-Ä.) nachwäscht. Ein Vorteil der Methode ist es, daß man die Alkaloidsalze direkt in wss. Lsg. fällen kann. — Vff. wenden sich gegen die Morphinbestimmungsmethode von REICHARD (Chem.-Ztg. **25**. 816; C. **1901**. II. 957). — *Kotarnin-pikrolonat*, $C_{13}H_{15}NO_4 \cdot C_{10}H_8N_4O_8$, F. unter Sintern und Bräunung 205—210°. — *Kodein-pikrolonat*, $C_{18}H_{21}NO_8 \cdot C_{10}H_8N_4O_8$, Zersetzungspunkt ca. 225°; — *Morphin-pikrolonat*, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_{10}H_8N_4O_8$, F. unter Sintern und Dunkelfärbung 200—210°. — Zum Schluß geben Vff. die Resultate einer Reihe von Bestst. an. (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 565—74. 26/8. Jena. Inst. f. Pharm. und Nahrungsmittelchemie der Univ.) BUSCH.

Technische Chemie.

A. Ricevuto, *Die Säurekonzentrationschale von Hartmann u. Benker.* Die gegen SS. sehr widerstandsfähige Schale besteht aus einer Eisen-Silicium-Legierung mit Si 9,24%, P 0,526%, S 0,080% und dem Rest Eisen. 92%ige H_2SO_4 greift die Schale weder bei Laboratoriums-, noch bei Siedetemperatur an. 46%ige H_2SO_4 greift bei Siedetemperatur etwas an, solche S. kommt jedoch in der Schwefelsäurefabrik nicht zur Konzentration. Gegen HNO_3 ist die Schale nicht so widerstandsfähig wie gegen H_2SO_4 , immerhin brauchbar, HCl greift sehr stark, schon bei gewöhnlicher Temperatur, an. (Chem.-Ztg. **31**. 960. 25/9. Zürich. Chem.-Techn. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

v. Drigalski, *Die Wasserenteisung in „geschlossenen“ Anlagen.* Unter Bezugnahme auf die Mitteilungen von SCHLEGEL u. MERKEL (Chem.-Ztg. **31**. 396; C. **1907**. I. 1709) veröffentlicht Vf. seine an der BOCKschen Enteisungsanlage in Hannover gemachten bakteriologischen Erfahrungen. Die jahrelang hindurch fortgesetzten bakteriologischen Unterss. dieser ständig in Betrieb befindlichen Anlage haben ergeben, daß keine Vermehrung der Wasserkeime in den Holzwollekörpern stattfindet, auch wenn diese 14 Tage lang im ununterbrochenen Betriebe waren; und daß ferner die Wasserkeime bezüglich ihres Artverhältnisses keine wesentliche Änderung durch jene Anlage erfahren. (Chem.-Ztg. **31**. 869—70. 4/9. Hannover. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

Kolkwitz und Felix Ehrlich, *Chemisch-biologische Untersuchungen der Elbe und Saale.* Vff. haben 6 Bereisungen der Elbe u. Saale ausgeführt. Die Unterss. boten ein lebhaftes Interesse wegen der ziemlich bedeutenden Versalzung der Flüsse durch Zuflüsse aus Bergwerken und wegen der großen Menge von Abwässern aus einer Reihe von Städten und aus Fabriken der verschiedensten Industrien. Dazu kommt noch, daß Hamburg und Magdeburg ihr Trinkwasser dem Elbstrome entnehmen. Die bisherigen Unterss. über die Elbe gestatteten keine objektive Abwägung betreffs der Beteiligung der verschiedenen Quellen der Verschmutzung an der Verunreinigung des Elbwassers.

Die Abhandlung enthält, nach einer allgemeinen Schilderung der Stromverhält-

nisse der Elbe, ihrer Ufer, ihres Fischbestandes, der Probenahmen und der Untersuchungsmethoden, die Beschreibung der einzelnen Reisen und ihrer Resultate.

Das Gesamtergebnis der mehrjährigen Unterss. der Elbe und eines Teiles der Saale wird dahin zusammengefaßt, daß in den Jahren 1903 bis Anfang 1907 ernsthafte Kalamitäten, welche auf schlechte Beschaffenheit des Flußwassers zurückzuführen gewesen wären, nicht zu beobachten waren. Die Versalzung der Elbe durch die in die Saale einmündenden Abwässer aus Salzbergwerken, Kalifabriken etc. wahr deutlich wahrnehmbar und bildete das hervorstechendste Merkmal der chemischen Ergebnisse. Der Salzgehalt der Unterelbe von Barby an zeigte sich dementsprechend abhängig von den Zuflüssen der Saale und war meist umgekehrt proportional den Wasserständen. Den anorganischen Verunreinigungen gegenüber traten die Verschmutzungen durch organische Stoffe zurück. Bei hohem Wasserstande wurden solche im ganzen Laufe der Elbe wenig wahrgenommen, bei mittlerem und niedrigem Wasserstande dagegen zeigte sich der verunreinigende Einfluß von städtischen Abwässern, z. B. unterhalb Dresden und Dessau, deutlich. Durch chemische Analyse ließen sich indes organische Verschmutzungen durch derartige Abwässer prägnant u. über den ganzen Querschnitt verteilt nur unterhalb Dresden nachweisen, wo meist der geringste O-Gehalt u. die höchste KMnO_4 -Zahl zwischen Schandau u. Hamburg beobachtet wurde. Äußerlich waren diese Verschmutzungs-herde durch dumpferen Geruch des W., deutliche NH_3 -Rk. und namentlich unterhalb Dresden durch üppige Vegetation von Abwasserpilzen, besonders des Sphaerotilus, erkennbar; doch waren selbst hier bereits in einer Entfernung von 10–20 km für die chemische Analyse alle Spuren der Einw. der Abwässer fast vollkommen verwischt. Ähnlich verhielt es sich mit dem Einfluß der Abwässer der Zuckerfabriken; niedriger Wasserstand ließ lokale Einwirkungen von Zuckerfabriksabwässern in der Saale an ihrer Mündung und in der Elbe vor Magdeburg etwas hervortreten; doch verschwanden dieselben bald unterhalb der Einmündungstellen, u. nur sporadisch traf man die charakteristischen Vegetationen von Abwasserpilzen an.

Der O-Gehalt des Elbwassers im Winter bei Magdeburg betrug 6–7 cem pro l, während das W. im Sommer eine Übersättigung mit O aufweisen kann; es erklärt sich dies durch die Ggw. von O-produzierenden Algen im W. während des Sommers. — Den Schluß der Arbeit bildet eine Zusammenstellung der wichtigsten Literatur über die hier in Betracht kommenden Elbe- und Saaleunterss. (Mitt. K. Prüfgs.-Amt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1907. Heft 9. 1–110; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 478–571. Oktober. Berlin. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. u. Inst. f. Zuckerind.) PROSKAUER.

Mats Weibull, *Ein manganhaltiges Wasser und eine Bildung von Braunstein bei Björnstorp in Schweden.* Die Unters. mehrerer zu verschiedenen Zeiten aus einem Brunnen entnommenen Wasserproben ergab einen Gehalt an MnO von 4,4, 6,3 u. 17 mg in 1 l u. in einem Falle nur Spuren; Quell- und Drainwasser enthielten 23, bezw. 69 mg in 1 l. Drainröhren waren nach u. nach völlig durch Ablagerung von Braunsteinmassen verstopft worden. Vf. führt dieses V. von MnO auf Dioritschiefer zurück, der das herrschende Gestein (Gneiß) durchsetzt und 8,2% MnO enthält. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 403–5. 15/9. Åkarp. ALNARPs Chem. Lab.) RÜHLE.

Norman Whitehouse, *Über die Fixierung von Stickstoff.* Der Vf. suchte, auf Veranlassung von W. RAMSAY, einen technisch durchführbaren Prozeß zu finden, durch welchen atmosphärischer N in NH_3 oder Salpeterstickstoff übergeführt werden konnte. Geht man von Metallnitriden aus, so müssen für einen technischen Prozeß

1. diese durch H direkt reduzierbar sein zu NH_3 u. Metallen oder zu einem niedrigeren Nitrid oder einem Hydrid, 2., die beim Behandeln des Nitrides neben NH_3 entstehenden Metalloxyde müssen durch H oder Kohle leicht zum Metall reduzierbar sein, 3., die aus dem Nitrid mit H_2S oder HCl entstehenden Sulfide oder Chloride müssen leicht reduzierbar sein. — Die vom Vf. angewendeten Elemente Magnesium, Titan, Bor, Cer, Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän u. Wolfram lassen sich in zwei Gruppen zerlegen; bei den einen (z. B. Wolfram), deren Nitrid reduzierbar ist, kann das Nitrid nicht direkt aus den Elementen gewonnen werden; die zweite Gruppe der Elemente (Mg, B, Ti) verbindet sich mit N, aber die entstehenden Nitride sind nicht direkt reduzierbar, nur durch Dampf in Oxyde und NH_3 überführbar; wegen der Nichtreduzierbarkeit der Oxyde kann aber der Kreislauf nicht vollendet werden. Bei Cer wird im Nitrid der N durch H ersetzt (B. von Cerhydrid), die B. von NH_3 dabei ist eine sekundäre Rk. (von naszierendem N und überschüssigem H).

Aus den Einzelheiten der Verss. sei herausgehoben: *Magnesiumnitrid* wird durch ganz O- u. H_2O -freien H nicht reduziert; mit H und CO (Wassergas) werden MgO , freie Kohle, Cyanamid und andere Prodd. gebildet. — Bronzebraunes *Titanitrid*, Ti_3N_4 , wurde hergestellt durch Erhitzen von *Ammoniumtitanatetrachlorid* im NH_3 -Strom: $3(\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3) = \text{Ti}_3\text{N}_4 + 8\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl}$. Das kanariengelbe Ammoniumtitanatetrachlorid wurde erhalten durch Erhitzen von TiO_2 im CCl_4 -Strom auf 450° , Abdest. des gebildeten TiCl_4 (Kp. 136°) aus dem Gemisch mit CCl_4 und Einleiten von trockenem NH_3 in dasselbe. — *Titansulfid*, TiS_2 , wurde erhalten durch Erhitzen von TiO_2 in einem CS_2 -Strom auf Rotglut. Beim Erhitzen mit H und N wurde kein Nitrid, sondern nur ein niedrigeres Titansulfid, Ti_2S_3 , erhalten. — *Bornitrid* kann nicht erhalten werden durch Erhitzen von B_2O_3 in einem Gemisch von H und N, wird aber C statt H als Reduktionsmittel verwendet, so wird eine bestimmte Menge N fixiert u. wenig Nitrid gebildet; dessen Menge kann beträchtlich gesteigert werden bei Anwendung eines Gemisches von Kohle u. Eisen statt Kohle allein. Bornitrid ist so beständig, daß es von trockener HCl auch bei 1470° nicht angegriffen wird. — *Cernitrid* wurde erhalten (neben MgO) durch Mischen von Cerdioxyd mit der äquivalenten Menge Mg-Pulver und Erhitzen in einer N-Atmosphäre. Mit H wird aus dem Nitrid NH_3 in Freiheit gesetzt unter Ersatz des N durch H zu Cerhydrid. *Cerhydrid* entsteht in gleicher Weise (gemischt mit MgO) beim Erhitzen von CeO_2 mit Mg-Pulver in einer H-Atmosphäre. Beim Überleiten von N über das Hydrid bei Temperaturen bis zur starken Rotglut wurde dieses in Nitrid verwandelt. Die geringe Ausbeute an NH_3 ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß gebildetes NH_3 bei der hohen Temperatur zum größten Teil in seine Bestandteile zerlegt wurde. — Stickstoff gibt mit V bei Weißglut augenblicklich *Vanadinnitrid*, VN; dieses gibt mit W. bei 400° NH_3 und Oxyd. (Journ. Chem. Soc. Ind. 26. 738–39. 15/7. London.)

BLOCH.

Léon Gullet, *Über Spezialgußeisen und besonders über nickelhaltige Gußeisen* (S. 274 u. 950 u. cf. Generalregister). Vf. dehnt seine Unterss. nunmehr auf kohlenstoffreichere Eisensorten (C 3,2–1,9%, Ni 0–48%) aus. Die Elemente, welche im Eisen in Lsg. sich befinden (Ni, Al, Si), begünstigen die B. von Graphit; diejenigen, welche mit Zementit ein Doppelcarbid (Mn, Cr) bilden, widersetzen sich dem. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 552–53. [23/9.*])

GROSCHUFF.

B. Dutilloy, *Beobachtungen, im Verlauf der letzten Campagne beim Gebrauch von Hydrosulfiten gemacht*. Vf. teilt einige technische Erfahrungen bei der Saftreinigung durch Hydrosulfite mit und erwähnt die erzielten Vorteile, die in einer schnelleren Filtration und Entfärbung des Saftes bestanden. Das Verf., bei dem

der Zusatz von Kalkmilch ganz fortfällt, wird genauer beschrieben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 1683—87. Juni.)

BRAHM.

Fritz Emslander, *Gallertfiltration in der Brauerei*. Veranlaßt durch die Mitteilungen H. BECHHOLDS (S. 661 und 1374) über Gallertfiltrationen, teilt Verfasser einige Beobachtungen aus dem Gebiete der Brauerei mit, über die verschiedenartige Filtration von Kühlgelägern und Faßgelägern. Unter ersteren versteht man das Sediment des 2—7 Stdn. unter Hopfenzusatz gekochten Malzextraktes, aus koaguliertem Eiweiß bestehend, das im Kühlbottich sich ausscheidet. Faßgeläger sind Ausscheidungen im Lagerfaß, die beim Reifen des Bieres sich bilden. Die Filtration geschieht durch Leinwandbeutel in Filterpressen bei 0,5—0,8 Atmosphären. Kühlgeläger filtriert rasch und vollkommen, Faßgeläger braucht die 3—4fache Zeit, bedingt durch die Feinheit des Nd. und die Anwesenheit von CO_2 , die, bei der Filtration freiwerdend, in Bläschenform die Poren der Filtertücher verstopft. Wenn man zuerst das Kühlgeläger und dann das Faßgeläger filtriert, ist gegenüber der gesonderten Filtration eine merkliche Filtrationsbeschleunigung bemerkbar. Vf. läßt die Frage offen, wie weit die adsorbierende Eigenschaft des Kühlgelägers das Freiwerden der CO_2 des Faßgelägers verhindert, wodurch allein schon eine Filtrationsbeschleunigung sich erklären dürfte. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 88. Sept.)

BRAHM.

L. Mathieu, *Über die Änderung des Volumens und der Stärke von Branntweinen beim Altern*. Vf. erklärt sich die Abnahme der Stärke und die Änderung des Volumens von Branntweinen, die in Fässern aufbewahrt werden, dadurch, daß durch die Faßwände W. absorbiert wird, so daß selbst bei Abnahme des Alkoholgehaltes das ursprüngliche Volumen bestehen bleiben kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 1687—88. Juni.)

BRAHM.

A. Salmony, *Die Bleiweißfabrikation in England nach dem Bischofschen Verfahren*. Der BISCHOFsche Bleiweißprozeß unterscheidet sich von den anderen Verf. besonders insofern, als ein hydrathaltiges Bleioxyd mit CO_2 behandelt wird. Die Dauer des Prozesses ist kurz, so daß innerhalb 24 Stunden Bleiweiß aus metallischem Pb dargestellt werden kann. Der Gedanke, der diesem Verf. zugrunde liegt, ist folgender: Um ein gutes Bleiweiß aus Bleiglätte zu erhalten durch Behandlung mit CO_2 in Ggw. von verd. Essigsäure oder Acetat, ist es durchaus nötig, die höheren Bleioxyde zu entfernen, welche jeder käuflichen Bleiglätte beigemischt sind, weil die höheren Oxyde bei dem Carbonisierungsprozesse höchstens kristallinisches Bleiweiß anstatt eines amorphen liefern. Um diese unerwünschten Oxyde zu entfernen, gibt das DRP. 107625 (C. 1900. I. 934) die Reduktion von Bleiglätte bei einer Temperatur von 250—300° in einer an H reichen Atmosphäre an. Dann wird das so erhaltene Suboxyd mit 9% W. vermischt und unter Erhitzung (exothermischer Prozeß) in das Hydrat übergeführt. Die Carbonisierapp. nehmen dieses Hydroxyd auf, und mit eingepreßter CO_2 wird es in basisches Carbonat verwandelt. Durch hinzugegebene Essigsäure, die katalytisch wirkt, wird auch Bleiacetat gebildet.

Der Vf. beschreibt noch die ganze Anlage des Werkes in Brimsdown und die zu diesem Verf. nötigen Apparaturen, insbesondere auch die zur Verwandlung von Handelsblei in Bleiglätte verwendeten Öfen. Auch führt er Kalkulationen von dem BISCHOFschen Verf. und dem der Firma GEBR. HEYL & Co. (DRP. 173105. 173521. C. 1906. II. 988. 1093) an, beide Verf. sind nicht rentabel. Ferner zeigt der Vf., daß bei dem BISCHOFschen Prozeß weder ein reines $\text{Pb}(\text{OH})_2$, noch ein reines Pb_2O entsteht, so daß diese Bezeichnungen von seiten des Erfinders nicht zutreffend sind.

Weiter wird über die *Analyse des Werkbleies* berichtet. Die qualitative wird fast völlig der quantitativen entsprechend durchgeführt, und zwar nach folgendem Verf.: 200 g vorher granulierten Pb werden in einem 2 l-Stehkolben mit 1275 ccm W. und 300 ccm HNO_3 (D. 1,4) bei ca. 90° im Sandbade innerhalb 2–3 Stunden gelöst. Sollten sich weiße Flocken absetzen, so ist dieses Antimonoxyd, das abzufiltrieren ist. Der abgekühlten Fl. setzt man genau 57 ccm konz. H_2SO_4 zu und bringt sie mit W. auf 2 l. Nach dem Absitzen des PbSO_4 werden von der darüberstehenden Fl. 1750 ccm abgesaugt, bezüglich filtriert, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit 50–60 ccm W. ausgezogen, filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand enthält gewöhnlich nur PbSO_4 , manchmal Sb, dann wird er mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ behandelt, die Sb-haltige Fl. abfiltriert und mit der vorher erhaltenen Menge des Sb vereinigt. Das Filtrat enthält die andern Stoffe. Die weitere Behandlung schließt sich im allgemeinen den Vorschriften von CLASSEN oder FRESENIUS (LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmeth., Bd. 2, 1904) an. Cu und Fe, wenn in geringer Menge vorhanden, werden kolorimetrisch bestimmt. Cu gibt mit NH_3 die Farbenreaktion, Fe mit Ferrocyanalkalium oder Rhodankalium. Das Ag wird auf der Kapelle durch Abtreiben bestimmt. In dem Bleiweiß vor dem Behandeln mit Leinöl wird gewöhnlich nur der Wassergehalt bestimmt, ferner die CO_2 mittels eines dem SCHEIBLER-FINKENER ähnlichen App. durch Zers. des Bleiweißes mit verd. HNO_3 , schließlich das Pb durch Fällern mit H_2SO_4 . Eine Bleiweißbest. nach Anreiben mit Leinöl ist nur möglich durch Verbrennung und Best. des Bleioxyds. Überhaupt gibt auch für das getrocknete, nicht angeriebene Bleiweiß eine der organischen Analyse analoge Verbrennung die genaueste Best.; es ist auch der einzige Weg, um den Hydroxylgehalt im Bleiweiß festzustellen. (Chem.-Ztg. 31. 955–57. 25/9. 971–73. 28/9. Berlin.)

HEIDUSCHKA.

Georg Hauberrißer, *Die Farbenphotographien mit Autochromplatten*. Über die Herstellung dieser Autochromplatten ist folgendes bekannt geworden: Kartoffelstärke wird zum Teil grün, zum Teil blauviolett u. rot gefärbt, u. die so gefärbten, gleichgroßen Stärkekörner werden so gemischt, daß ein neutrales Grau (bezüglich in der Durchsicht Weiß) entsteht. Die gut gemischten Stärkekörnchen werden auf Spiegelscheiben, welche mit einer klebenden Substanz überzogen sind, ausgebreitet und durch Pressen glatt gedrückt, die noch vorhandenen Lücken werden durch ein schwarzes Pulver ausgefüllt. Hierauf werden die Platten mit einer isolierenden Lackschicht und nach dem Trocknen mit einer sehr dünnen panchromatischen Bromsilbergelatineemulsion überzogen. Des weiteren wird eine genaue Anleitung zur Herstellung von Bildern mittels dieser Platten gegeben. Die Einfachheit des Verf. läßt kaum etwas zu wünschen übrig. Die Farbenwiedergabe ist bei richtigem Filter fast vollständig befriedigend, mangelhaft wiedergegeben werden Weiß und tiefes leuchtendes Rot. Der Hauptnachteil des LUMIERESchen Verf. ist der, daß es nur farbige Bilder auf Glas liefert. Nach Feststellungen des Vf. sind die Farben der Autochrombilder sehr lichtecht. (Chem.-Ztg. 31. 957–58. 25/9.) HEIDUSCHKA.

A. Zimmermann, *Über die Kautschukgewinnung von Mascarenhasia und Cryptostegiaarten und über das Koagulationsmittel „Coalatex“*. Verss. des Vf. haben ergeben, daß der Milchsaft von Mascarenhasia elastica, einer Apocynacee, die den in Zanzibar unter dem Namen „mgoa“-Kautschuk bekannten Kautschuk liefert, direkt auf der Rinde selbst weder durch den Saft wilder Orangen, noch durch Essigsäure, Carbonsäure, Kochsalz oder Coalatex (ein von der Firma LEHMANN & VOSS in Hamburg in den Handel gebrachtes Präparat) zur Gerinnung gebracht werden kann. Das Verhalten des aufgefundenen Milchsaftes konnte aus Mangel an Material nicht geprüft werden. Nach den bisherigen Erfahrungen hält es Vf. für das zweckmäßigste,

den Kautschuck von *Mascarenhasia elastica* nach der Lewamethode, d. h. in der Weise zu gewinnen, daß man den Milchsafte, der aus horizontal verlaufenden, durch kleine Messerstiche hervorgebrachten Wunden austritt, ohne Anwendung von Fällungsmitteln am Stamme festwerden läßt u. dann aufwickelt. Den Anbau dieser Kautschukpflanze kann Vf. nicht empfehlen. Zu ähnlichen Resultaten führten Verss. mit *Cryptostegia madagascariensis* Boj. u. *Cryptostegia grandiflora* R. Br.

Verss., die Vf. mit „Coalatex“ bei *Manihot Glaziovii* ausgeführt hat, haben ergeben, daß eine 10%ige Coalatexlg. nur annähernd so viel leistet, wie eine 4%ige Carbonsäurelg. Bei dem relativ hohen Preise kann deshalb Coalatex zur Fällung des Milchsafte auf der Rinde von *Manihot Glaziovii* nicht empfohlen werden. (Der Pflanze 3. 145—52. 27/7. Biologisch-Landwirtschaftl. Institut. Amani. Deutsch-Ostafrika.)

ALEXANDER.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Längenverminderung der Baumwoll- und Leinenfaser während der Darstellung von Pulp für die Papierfabrikation*. Während der Zubereitung von Lumpen für die Papierfabrikation wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen, und die Länge der Faser u. Mk. gemessen. Die Verss. zeigen, daß im Anfang des Prozesses eine erhebliche Längenverminderung der Faser, besonders bei Leinen, zu beobachten ist, daß aber später sich nur noch eine geringe Einw. in dieser Richtung zeigt. (Chem. News 96. 139—40. 20/9.)

HENLE.

Patente.

Kl. 12q. Nr. 188597 vom 19/8. 1906. [6/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184807 vom 26/5. 1906; vgl. S. 860.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen*. Es wurde gefunden, daß auch die nach Pat. 184768 u. 184807 getrennt auszuführenden Rk. in einer Operation ausgeführt werden können, indem man also *Dialkylaniline* und *Formaldehyd* gleichzeitig auf *Anthrachryson* einwirken läßt.

Kl. 12q. Nr. 188837 vom 2/10. 1906. [11/9. 1907].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, für Buntätzzwecke geeigneten Hydrosulfitpräparates*. Bessere, reinere u. vollständigere *Buntätzen* als selbst die mit *Hydrosulfit N. F.*, *Hydaldit A*, *Rongalit C* etc. hergestellten liefernde Ätzfarben werden nun erhalten unter Verwendung eines neuen Hydrosulfitpräparates, welches gewonnen wird, wenn man auf eine wss. Lsg. von *Natriumhydrosulfit* in rascher Reihenfolge *Anhydroformaldehydanilin* und wss. *Formaldehyd*lg. einwirken läßt und das Reaktionsprod., am besten durch Eindampfen im Vakuum, in feste, gebrauchsfähige Form überführt. Bei dieser Rk. zerfällt das Hydrosulfit unter B. von *phenylaminomethylschwefligsaurem Natrium*, $C_6H_5NHCH_2-O-SO_2Na$ einerseits, und von *formaldehydsulfoxylsaurem Natrium*, $OH-CH_2-O-SO_2Na$, andererseits, u. die B. des äußerst unbeständigen *phenylaminomethylsulfoxylsauren Natriums* wird völlig vermieden.

Kl. 12q. Nr. 189179 vom 15/4. 1906. [5/9. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren*. Bisher wurde angenommen,

daß die glatte B. der genannten Sulfosäuren durch Einw. von Nitrit auf die nicht diazotierten Naphtholsulfosäuren, z. B. die Sulfosäuren des 1,2- u. 2,1-Aminonaphthols nur in Ggw. von *Sauerstoffüberträgern*, wie Cupri-, Eisen- u. Zinksalzen möglich sei. Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß eine glatte Überführung der *1,2-Aminonaphtholsulfosäuren* in ihre Diazoverbindungen in denkbar einfacher Weise erfolgt, wenn man auf die freien Säuren Nitrite *bei Gegenwart von Salzen der Alkalien, des Ammoniums oder der alkalischen Erden* einwirken läßt. Dabei wird z. B. das *Natriumsalz der Diazoverb. aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure* in Form gelber Nadelchen aus der gebildeten Diazolösung erhalten. Diese Diazolsg. läßt sich direkt, ohne weitere chemische Behandlung, zur Kupplung mit Azofarbstoffkomponenten verwenden, während aus der nach dem bisherigen Verf. (s. oben) erhaltenen, wegen des störenden Einflusses der vorhandenen Metallsalze, die Diazoxydsulfosäure erst abgeschieden, gewaschen etc. werden mußte.

Kl. 12q. Nr. 189200 vom 29/6. 1906. [10/9. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure* ($SH : COOH = 1 : 2$). *Thiosalicylsäure* ($SH : COOH = 1 : 2$), welche bisher nur auf umständliche Weise erhalten werden konnte, wird nun in glatter Weise fast rein gewonnen, wenn man *o-Halogenbenzoesäuren*, z. B. *o-Chlorbenzoesäure*, mit Alkalisulphydraten, zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen auf höhere Temperaturen (150—250°) erhitzt. Die Schmelze kann auch im geschlossenen Gefäß unter Druck und mit verd. Alkalisulphydrat ausgeführt werden und verlangt hierbei eine längere Zeitdauer (6—12 Stunden) und Temperaturen von 200—250° C.

Kl. 12q. Nr. 189212 vom 28/6. 1906. [5/9. 1907].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten*. Das neue Verfahren zur Darstellung von *Indophenolen*, das sich durch Einfachheit und die Beständigkeit und Reinheit seiner in fast quantitativer Ausbeute und unmittelbar oder doch leicht in fester, trockener Form erhaltenen Produkte vor den bisherigen Verfahren auszeichnet, beruht auf der technisch wichtigen Beobachtung, daß *Chinonchlorimide* sowohl wie *Chinondichlordiimide* in trockener Form oder in Pastenform mit oder ohne Anwendung von Kondensationsmitteln mit *aromatischen Aminen oder Phenolen* zu gefärbten, indophenolartigen Kondensationsprodukten zusammentreten. Danach wird das neue Verf. derart ausgeführt, daß die Chlorimide trocken oder als Preßkuchen mit oder ohne Kondensationsmittel mit den Phenolen oder Aminen zusammengerieben werden. Die Kondensation tritt dabei unter mehr oder weniger starker Erwärmung meist in kurzer Zeit ein. Bei der Kondensation der Chinondichloridiimide ist es manchmal vorteilhaft, die Reaktionsmischung schwach anzuwärmen. Zweckmäßig werden den Mischungen noch indifferente *Verdünnungsmittel* zugefügt, wie z. B. Kochsalz, Glaubersalz oder Infusorienerde. Als Kondensationsmittel kommen bei der Kondensation mit Phenolen im allgemeinen alkalisch reagierende Substanzen in Betracht. Besonders gut eignen sich Alkalicarbonate. Bei der Kondensation mit Aminen verwendet man am besten Mineralsäuren oder saure Salze als Kondensationsmittel, doch sind hierzu auch organische Säuren, wie Oxalsäure, verwendbar. Es ist dabei meist ohne wesentliche Bedeutung, ob das Amin in Form seines Salzes, z. B. des Chlorhydrates, zur Anwendung gelangt, oder ob die Säure erst zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wird. Die Prod., welche durch Schwefelnatrium in Leukoverbb. übergeführt werden, sollen teils als solche, teils als Ausgangsmaterialien für Schwefelfarbstoffe Verwendung finden. Sie stellen dunkel gefärbte Pulver dar, welche meist in A., verd.

Natronlauge und konz. Schwefelsäure l. sind; nur das Prod. aus α -Naphthol und Chinondichloridiimid ist in verd. Natronlauge u. verd. Salzsäure unl.

Kl. 151. Nr. 188844 vom 19/9. 1905. [12/9. 1907].

Benjamin Weill, Rosheim, Els., *Verfahren zur Herstellung einer Vervielfältigungsmasse aus Porzellanerde und Glycerin*. Um das die Gebrauchsfähigkeit sehr beeinträchtigende Schrumpfen der bisher gebräuchlichen, aus *Glycerin* und *Porzellanerde* bestehenden *Vervielfältigungsmasse* zu verhindern, wird derselben nunmehr *Standöl*, d. i. zwecks Erreichung größerer Konzentration länger gelagertes Leinöl, zugesetzt.

Kl. 16. Nr. 188651 vom 2/11. 1906. [10/9. 1907].

Rütgerswerke, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kieselfluornatrium unter gleichzeitiger Gewinnung von wertvollen Düngemitteln*. Bei der bisherigen Darst. von *Kieselfluornatrium* durch Behandlung von kiesel- und fluorhaltigem Material mit Schwefelsäure bereiten neben anderen die massenhaften schlammigen Rückstände Schwierigkeiten; Betriebsschwierigkeiten ergeben sich auch bei der Superphosphatfabrikation, wenn es sich darum handelt, die dabei entstehenden silicium- und fluorhaltigen Gase zwecks Unschädlichmachung oder Gewinnung von Kieselfluornatrium zu absorbieren, da diese Gase oft so arm an *Fluorsilicium* sind, daß dieses wegen der zu hohen Verdünnung mit Luft usw. nicht absorbiert wird. Alle diese u. andere Übelstände beider Fabrikationszweige werden nun durch eine Kombination beider vermieden, wobei nach Wunsch sowohl jede beliebige Menge von Kieselfluornatrium als auch von marktfähigem *Superphosphat*, sowie auch von einem Superphosphat von ganz besonderem Wert, nämlich *Kaliumsuperphosphat*, erzielt werden kann. Zu diesem Zweck vermischt man die Rohmaterialien der Superphosphatfabrikation mit bestimmten, in gewissen Grenzen zu variierenden Mengen fluor- u. siliciumhaltigen Materialien u. verarbeitet das beim Aufschließen entweichende Gas in bekannter Weise auf Kieselfluornatrium. Wendet man als kieselsäurehaltiges Material *Feldspat* an, so erhält man das bereits oben erwähnte kalihaltige Superphosphat, wobei die bisher beim Aufschließen von Rohphosphaten frei werdende schädliche *Fluorwasserstoffsäure* zum Aufschließen des Feldspats benutzt wird.

Kl. 16. Nr. 186764 vom 6/5. 1905. [16/7. 1907].

Bernhard Schümann, Hamburg, u. Carl Elshner, Wilhelmsburg, *Verfahren zur Gewinnung eiweißartiger, zur Düngung geeigneter Stoffe aus dem Enthaarungsschleim der Gerbereien*. Der bei der Enthaarung tierischer Häute mittels *Schwefelalkali* entstehende Schleim (*Enthaarungsschleim*) wird seines Gehaltes an *albuminhaltigen Körpern* wegen bereits zum Düngen benutzt, nachdem er, um das für die Pflanzen giftige Schwefelalkali zu zers., längere Zeit der Luft ausgesetzt und mit Erde umgestochen war. Um aber aus dem Schleim einen konzentrierteren Dünger zu gewinnen, wird nunmehr in den Schleim schweflige S. eingeleitet, wodurch unter Vermeidung der Entw. von *Schwefelwasserstoff* die *Eiweißsubstanzen* in Form einer schwammartigen M., die durch Abpressen leicht bis auf wenige % vom W. befreit werden kann, ausgefällt werden. Die entstehende schwach schweflige Fl., die Alkalisalze enthält, kann abgelassen werden, während die abgepreßten Eiweißkörper getrocknet werden und einen *hochprozentigen Dünger* mit 6–11% Stickstoff ergeben.

Kl. 17. Nr. 186986 vom 5/8. 1906. [4/7. 1907].

Otto Poppenberg, Berlin, *Aus Salzen bestehende Kältemischung*. Zur Erzeugung

dieser jeden Augenblick zur Verfügung stehenden *Kältemischungen*, die trotz der Hygroskopie ihrer einzelnen Bestandteile nicht zerfließen, mischt man die gut durcheinander gemischten Salze noch weiter mit Körpern, welche wie *Stärke*, *Talkum* etc. an sich neutral, die durch die Hygroskopie bedingte Feuchtigkeitsansammlung in sich aufuehmen und eine Schutzschicht bilden, die den weiteren Verfall des Gemisches verhütet.

Kl. 18a. Nr. 187034 vom 13/2. 1906. [17/7. 1907].

Westman process company, Jersey City (Grafsch. Hudson, V. St. A.), *Verfahren zum Reduzieren eines Gemisches von Eisenerz und wenig festem Reduktionsstoff mit Hilfe eines heißen reduzierenden Gases*. Als Reduktionsgas wird nun bei diesem bekannten Verf. *entschwefeltes Mischgas*, welches mit Leichtigkeit durch entsprechende Bemessung des Verhältnisses zwischen Luft u. Wasserdampf bei seiner Erzeugung mit der für den Eisenreduktionsprozeß erforderlichen Temperatur von 1100° u. auch gleich schwefelfrei erhalten werden kann, wenn die zur Mischgasbereitung dienende Kohle mit der auch den Kohlensäuregehalt des Mischgases berücksichtigenden Menge Kalk (etwa 10%) vermischt wird.

Kl. 18b. Nr. 186573 vom 15/8. 1905. [2/7. 1907].

Emil Kratochvil, Königshof, Böhmen, *Verfahren zum Entschwefeln von Roheisen mittels Hochofenschlacke oder dergleichen*. Um eine sichere *Entschwefelung* zu erzielen, wird die *Hochofenschlacke* nicht mehr wie bisher in festem, sondern in feurigflüssigem Zustande auf das fl. Roheisen zur Einw. gebracht. An Stelle der billigen Hochofenschlacke können auch andere *basische Silicate*, *Flußspat* u. a. verwendet werden.

Kl. 18c. Nr. 186588 vom 22/8. 1905. [2/7. 1907].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Schmelzfluß für das Härten und Glühen von Eisen und Stahl*. Der neue, selbst bei sehr hohen Härtungstemperaturen (1000—1200° für das *Härten von Schnelldrehstahl*) ohne schädliche Einw. auf den Stahl verbleibende *Schmelzfluß (Schmelzbad)* besteht im wesentlichen aus *Chlorbarium*, dem für niedere Härtungstemperaturen (*Härten von Werkzeugstahl*) den hohen F. des Chlorbariums herabdrückende Zusätze, insbesondere *Chlorkalium*, gegeben werden.

Kl. 21b. Nr. 188567 vom 6/5. 1904. [22/7. 1907].

Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren, die Kapazität von Bleisammlern stetiger zu erhalten*. Um das mit einer Abnahme der Kapazität verbundene *Sintern negativer Bleipolelektroden* zu verhindern, hat man bereits mit Hohlräumen versehene Holzbrettchen zwischen die Elektrodenplatten eingebaut. Diese erhöhen aber besonders im Anfang den inneren Widerstand außerordentlich; letzteres soll nun dadurch vermieden werden, daß die hölzernen Trennungsplatten derart mit *alkal. Fl.*, wie Lagg. von *Hydroxyden*, *Carbonaten*, *Silicaten*, *Boraten der Alkalien* behandelt werden, daß dem Holz nur die Harze und die für die Lebensdauer der positiven Platten schädlichen Stoffen entzogen werden, während die für Kapazitätserhaltung der negativen Platten nützlichen Stoffe, wie *Stärke*, in dem Holz verbleiben.

Kl. 21b. Nr. 188967 vom 24/8. 1904. [10/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 188567 vom 6/5. 1904; vgl. vorstehend.)

Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren, die Kapazität von Bleisammlerzellen stetiger zu erhalten*. Anstatt der im Hauptpat. genannten Trennungs-

platten aus Holz werden nun, um die Kapazität von Bleisammlerzellen stetiger zu erhalten und die in ihrer Kapazität zurückgegangenen Sammlerzellen wieder auf eine höhere zu bringen, dem Holz analog zusammengesetzte organische Körper, wie *Hobelspäne, Holzwolle, Sägespäne* oder sonstige *Holzabfälle* oder auch *Cocofasern, Bambusrohr, Stroh, Torf, Cellulose*, in Plattenform oder als loses Pulver o. dgl. zwischen die Sammlerplatten eingebracht, nachdem diese Körper gemäß dem Verf. des Hauptpat. behandelt sind.

Kl. 21b. Nr. 188968 vom 7/4. 1905. [11/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 188567 vom 6/5. 1904; vgl. vorstehend.)

Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren, die Kapazität von Bleisammlern stetiger zu erhalten und die in ihrer Kapazität zurückgegangenen Sammler wieder auf eine höhere zu bringen. Der gleiche Zweck wie nach dem Haupt- und I. Zusatzpatent wird nun erreicht, wenn die genannten Stoffe nicht zwischen die Elektrodenplatten, sondern innerhalb der Säure in irgend einem Hohlraum des Gefäßes, z. B. zwischen den Platten und der einen Elementenwand, in Plattenform oder auch in Paketen, etwa eingehüllt in perforiertes Bleiblech, untergebracht werden. Die letztere Form bietet noch den Vorteil, daß, wenn die Wrkg. z. B. des Holzes im Lauf der Zeit nachlassen sollte, die unwirksam gewordenen Stoffe leicht durch neue ersetzt werden können.

Kl. 21b. Nr. 188759 vom 29/11. 1906. [15/7. 1907].

Hans Bründelmayer, Hagen i. W., Verfahren zur elektrolytischen Herstellung poröser Zinkplatten für elektrische Sammler mit unveränderlichem Elektrolyten. An Stelle des nach Pat. 176393 (vgl. C. 1906. II. 1701) zur elektrolytischen Herst. poröser, als Elektroden in Sammlern mit unveränderlichem Elektrolyten dienender Zinkplatten verwendeten Elektrolyten wird nun ein Bad empfohlen, welches in 100 l Fl. nicht unter 8 kg krystallisiertes Zinkulfat, 4–6 kg Ammoniumulfat und nicht unter 4 kg Ammoniumchlorid enthält, und mittels dessen sich bei einer Temperatur von 70–90° auf geeigneten Trägern, wie z. B. Eisendrahtnetzen, ein sehr poröser, aber gleichzeitig harter und festanhaftender Überzug von Zink erzeugen läßt.

Kl. 21b. Nr. 189175 vom 27/1. 1906. [29/7. 1907].

Wilhelm Hagen, Crengeldanz i. W., Sammlerelektrode. Bei dieser Elektrode ist die wirksame M. in bekannter Weise zwischen zwei durchlochtem Bleiblechen angeordnet, deren jedes durch einen Gitterrahmen überdeckt und gestützt wird, ohne mit diesem unmittelbar verbunden zu sein. Um nun dem Bleiblech einen sicheren Halt zu geben, sind die Gitterrahmen aus Stäben verschiedener Stärke gebildet, von denen die stärkeren in rillenförmige, die eingeschlossene wirksame M. unterteilende Einsenkungen der Bleibleche eingreifen, so daß auch die einzelnen Massenabschnitte an ihrer Stelle erhalten werden.

Kl. 21b. Nr. 190106 vom 8/12. 1905. [7/9. 1907].

Alfred Dinin und M. Ulrich Schoop, Puteaux (Frankreich), Elektrode für alkalische Eisen-Nickeloxidsammler. Bei dieser Elektrode für Eisen-Nickeloxidsammler ist die wirksame M. mit einer Hülle aus feinem Drahtnetz, z. B. aus vernickeltem Eisen- oder Stahldraht oder auch aus reinem Nickeldraht und darüber mit einem mit großen Durchlochungen versehenen Metallblech, z. B. vernickeltem Eisen- oder Stahlblech oder auch Reinnickelblech bedeckt; hierdurch soll ein *Anschwellen der wirksamen M.* ohne wesentliche Störung der Diffusion verhindert werden.

Kl. 21b. Nr. 190263 vom 22/5. 1901. [10/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180672 vom 6/2. 1901; vgl. C. 1907. I. 1471.)

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von aus Eisen bezw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden für elektrische Sammler*. Nach dieser Ausführungsform des Verf. des Hauptpat. wird als zu formierende Eisenverb. *wasserfreies Eisenoxydul* oder ein Gemisch von wasserfreiem Eisenoxydul u. sauerstoffärmeren Eisenverb. benutzt. Das wasserfreie Eisenoxydul wird entweder hergestellt, indem man Eisenoxyd in der Hitze in einem Wasserstoffstrom teilweise reduziert, oder indem man zusammenhängende Stücke Eisen unter Luftzutritt in einer bis zur Weißglut erhitzten Muffel kurze Zeit glüht und nach dem Erkalten von den Eisenstücken die gebildete Oxydschicht entfernt; die letztere enthält dann einen erheblichen Bruchteil von Eisenoxydul u. ärmeren Sauerstoffverb., welche durch die Mischung mit luftbeständigen Eisenoxyden vor Zers. geschützt sind.

Kl. 21e. Nr. 188582 vom 8/10. 1905. [8/7. 1907].

Bruno Loewenherz, Charlottenburg, *Voltameter mit nach Art eines Aräometers beweglichen, zwangläufig und elektrisch verbundenen Elektroden*. Die Erfindung besteht in der Anwendung der an sich bekannten Vereinigung zweier Voltameterzellen mit nach Art eines Aräometers beweglichen Elektroden zum Gebrauche als direkt zeigendes Instrument in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung, ferner als Strom-(bezw. Spannungs-)messer und als Wattstundenzähler; bezüglich der Einzelheiten vgl. die Patentschr.)

Kl. 21f. Nr. 188509 vom 12/9. 1905. [8/7. 1907].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen*. Um bei der Herst. von Metallfäden für elektrische Glühlampen durch Reduktion von Oxyd durch Kohlenstoff die Rk. einzuleiten und zu beschleunigen, werden einer der aus Oxyd u. Kohlenstoff, z. B. aus *Molybdänoxyd u. Kohlenstoff* bestehenden Paste kleine Mengen von *Aluminium, Magnesium* oder einem Gemisch beider Metalle zugesetzt, worauf die M. zu Fäden geformt und mittels des elektrischen Stromes geglüht wird, wobei die Verflüchtigung der Beimischung erfolgt.

Kl. 21f. Nr. 189077 vom 11/8. 1906. [22/7. 1907].

Hans Boas, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung roter Strahlen mit Quecksilberdampflampen unter Verwendung rot fluorescierender Farbstoffe*. Man hat bereits das Rot so gut wie ganz entbehrende Quecksilberdampflampenlicht dadurch mit roten Strahlen angereichert, daß man rot fluorescierende Farbstoffe, wie z. B. *Rhodamin*, von der Lampe beleuchten oder durchleuchten ließ. Bedingung ist hierbei, daß der Farbstoff in Lsg. ist, da er nur in dieser Form die starke rote Fluorescenz zeigt. Um eine hierzu geeignete feste Lsg. zu erhalten, wird nun der rot fluorescierende Farbstoff in einer Harzsäure oder einem ähnlichen festen Lösungsmittel (*Schellack, Mastix, Kopal* etc.) entweder in der Wärme oder unter Zuhilfenahme eines flüchtigen, dann wieder zu verdampfenden Lösungsmittels, wie A., gelöst. Mit dieser Farblsg. können nun feste Körper bestrichen oder getränkt werden.

Kl. 21f. Nr. 189184 vom 12/5. 1906. [29/7. 1907].

Johann Lux, Wien, *Metallglühfäden für elektrische Glühlampen*. Die Glühfäden der *Wolframlampe* ändern infolge elektrostatischer Entladungserscheinungen leicht ihre Form, was, wie leicht einzusehen, zu Übelständen führen muß; um dies zu verhindern, wird den Fäden nicht mehr die gebräuchliche, schlang nach abwärts hängende U-Form gegeben, sondern sie werden so gebogen, daß sie in ihrem Ver-

laufe zwischen dem Aufhänge- u. dem Befestigungspunkte eine gegen die Wand, bzw. von der Wand der sie umschließenden Glasbirne gerichtete Ausbiegung zeigen. Dies kann bei Herst. der Fäden in beliebiger Weise oder auch bei den schon in die Birne eingeschmolzenen Fäden durch Magnetismus, Reibungselektrizität, Zentrifugalkraft, oder durch Anwärmen der Birne oder endlich durch eine Kombination zweier oder mehrerer dieser Methoden geschehen.

Kl. 21g. Nr. 188536 vom 6/3. 1906. [8/7. 1907].

Polyphos, Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., München, Röntgenröhre mit im Innern angebrachter Blende. Der nächst der Kathode liegende Teil der Glaswand von Röntgenröhren ist infolge der Einw. gewisser, von der Kathode ausgehender Strahlenarten starken Erwärmungen, ja sogar Zersetzungen unterworfen, was nun dadurch vermieden werden soll, daß zwischen der *Kathode* und dem am meisten der Erwärmung und Zersetzung ausgesetzten Teil der Glaswand eine *Blende* im Innern der Röntgenröhre angeordnet ist.

Kl. 21h. Nr. 188849 vom 24/8. 1905. [15/7. 1907].

Béla Birly und Desider Szanka, Budapest, Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. Als Einbettungsmaterial der Heizleitung wird bei diesem *Heizkörper Zement (hydraulischer Kalk)* oder zementhaltiges Material, und als Material für die *Heizleitung Eisen* oder ein anderes Material angewendet, das mit dem Einbettungsmaterial nach dem Binden, bzw. Erhärten des letzteren auf bei dem Eisen bekannte Weise in enge mechanische Verb. tritt. Auf diese Weise bildet der Zement um die Heizleitung ein festes Gerüst, das elektrisch gut isoliert und als Wärmeträger dienen kann. Gleichzeitig wird der Heizkörper zwecks Schutzes gegen den Einfluß der äußeren Luft, bzw. deren Feuchtigkeit mit einer luftdicht verschlossenen Umhüllung umgeben, in welcher, um die Verdampfung des Heizleiters zu erschweren, ein entsprechender Gasdruck hergestellt wird.

Kl. 21h. Nr. 189202 vom 7/4. 1906. [10/9. 1907].

Société anonyme des procédés Gin pour la métallurgie électrique, Paris, Elektrischer Induktionsschmelzofen. Um während des Schmelzprozesses einen möglichst lebhaften Umlauf der im Ofen geschmolzenen MM. aufrecht zu erhalten, wodurch eine ständige Mischung aller Teile und eine fortwährende Erneuerung der Berührungsflächen mit den gasförmigen, fl. oder festen Reagenzien erzielt wird, bildet der die M. aufnehmende Schmelzraum, welcher aus miteinander abwechselnden wannenförmigen, nur teilweise mit geschmolzener M. gefüllten Teilen und geneigt angeordneten Verbindungskanälen, die vollkommen von der Schmelzmasse erfüllt sind, besteht, eine Schmelzrinne von überall annähernd gleicher Breite. Dabei wird der Boden der Kanäle so gestaltet, daß jeder offene Kanal an einem Ende tiefer als an dem anderen ist. An diesem tieferen Ende ist alsdann jeder offene Kanal durch einen geschlossenen Kanal mit dem flacheren Ende des nächsten offenen Kanals verbunden. Durch die den Querschnittsunterschieden der aufeinanderfolgenden Rinnenabschnitte entsprechend ungleichmäßige Erwärmung und die daraus sich ergebende Dichtigkeitsunterschiede der geschmolzenen MM. entsteht nun ein selbsttätiger Umlauf der gesamten geschmolzenen MM. durch die ganze Schmelzrinne.

Kl. 22a. Nr. 186988 vom 24/2. 1905. [12/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172168 vom 8/5. 1904; vgl. C. 1906. II. 643.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen. Zu Farbstoffen von denselben wertvollen Eigen-

schaffen wie die des Hauptpat. gelangt man nun, wenn man in dem Verf. dieses Pat. die Aminonaphtholdisulfosäuren durch *Naphthylendisulfosäuren* oder deren Substitutionsprodukte ersetzt u. alsdann verseift. Dabei kann man an Stelle der Acetylverb. des Mononitro-*p*-phenylendiamins auch andere Acidylderivate verwenden. Beim Verseifen der bei der Kupplung der *Acidylnitro-p-phenylendiamine* mit den Naphthylendiamindisulfosäuren erhältlichen Farbstoffe wird die eine Aminogruppe im Naphthalinkern durch Hydroxyl ersetzt. Es werden so dieselben Farbstoffe erhalten, die im Hauptpat. beschrieben sind.

Kl. 22a. Nr. 187149 vom 6/7. 1906. [9/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelber basischer Monoazofarbstoffe*. Analog dem Verf. des Pat. 70678 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. R. 985) gelangt man nun zu gelben, aber wesentlich grüner u. echteren, durch eine größere Affinität zur Faser ausgezeichneten Farbstoffen, wenn man die *Diazobenzylalkylamine* nicht mit Phenolen oder Aminen, sondern mit *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* kuppelt. Man erhält dann nämlich Farbstoffe, die tannierte Baumwolle und Leder in sehr lebhaft grünstichiggelben, säureechten Nuancen anfärben, die dem viel verwendeten Auramin sehr nahe kommen, diesen Farbstoff aber in der Lichtechtheit ganz bedeutend übertreffen. An Stelle des bei dem Beispiel der Patentschr. verwendeten *p-Aminobenzyl-dimethylamins* können andere *Aminobenzylalkylamine*, insbesondere auch die technischen Gemische der *o*- und *p*-Verbb. Verwendung finden.

Kl. 22a. Nr. 187150 vom 18/9. 1906. [11/7. 1907].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxymonoazofarbstoffe*. Dieses Verf. zur Darst. von nachchromierbaren *o*-Oxymonoazofarbstoffen für Wolle besteht in der Kombination der *Diaminodiphenyl-* und *Diaminophenyl-naphthyläthersulfosäuren*, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, bezw. $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} - \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, mit den Diazoverbb. von *o-Aminophenolderivaten*. Die so erhaltenen Farbstoffe sind sehr wertvoll, da man durch Chromierung der direkten Wollfärbungen volle gelbbraune Nuancen erhält, die sich durch vorzügliche Wasch- und Walkechtheit u. besonders durch eine hervorragende Lichtbeständigkeit auszeichnen. Die Darst. der *Diaminophenyl-naphthyläthersulfosäuren* ist bereits im franz. Pat. 287850 beschrieben worden; die *Diaminodiphenyläthersulfosäuren* entstehen in analoger Weise durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit den Phenolsulfosäuren in wss. Lsg. bei Ggw. von Soda oder Natronlauge und Reduktion der erhaltenen Nitroprodd.

Kl. 22a. Nr. 187874 vom 14/7. 1905. [30/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175666 vom 20/6. 1905; vgl. C. 1906. II. 1748.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man statt 2 Mol. des gleichen *Aldehydomonoazofarbstoffes* 2 Mol. verschiedener Aldehydomonoazofarbstoffe mit 1 Mol. *1,2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure* kondensiert u. die so erhaltenen Diazokörper mit Diazoverbb. kuppelt. Auf diesem Wege lassen sich eine Reihe wertvoller Mittelnancen erzielen, auch kann man durch geeignete Kombination die Löslichkeit regulieren.

Kl. 22a. Nr. 188645 vom 31/8. 1904. [10/9. 1907].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxyazofarbstoffen*. Nach Pat. 155083 (vgl. C. 1904. II. 1355) lassen sich die Diazoverbb. der *1,2-Aminonaphtholsulfosäuren* nur unvollkommen

mit β -Naphthol zu nachchromierbaren Azofarbstoffen verbinden. Nimmt man jedoch die Diazotierung der 1,2-Aminonaphtholmono-, bezw. -disulfosäuren in stark konz. Lsg. vor, und versetzt man die so erhaltenen Diazoverbb., vorteilhaft nachdem man sie mit Soda wieder alkal. gemacht hat, mit einer stark konz. Lösung von β -Naphtholnatrium, so gelingt es, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, die Vereinigung der Komponenten in technisch völlig befriedigender Weise durchzuführen. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen, wie zu erwarten war, als o-Oxyazofarbstoffe in direkter Färbung kein Interesse; sie geben aber bei einer Nachbehandlung mit oxydierenden Chromsalzen auf der Faser violettschwarze bis blauschwarze Färbungen von hervorragender Echtheit.

Kl. 22a. Nr. 188819 vom 27/1. 1906. [10/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184689 vom 28/9. 1905; vgl. S. 764.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen*. Es hat sich gezeigt, daß auch andere Erdalkalioxydhydrate, sowie Magnesium- und Zinkoxydhydrat, die Umsetzung der in Rede stehenden Diazonitrophenole mit Chromotropsäure zum Monoazofarbstoff gleich günstig wie Kalkhydrat beeinflussen. Verwendet man Magnesium- oder Zinkoxydhydrat, so ist es angezeigt, die Temperatur bei etwa 30—40° zu halten, um die sonst langsam erfolgende Umsetzung zu beschleunigen.

Bibliographie.

- Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin. Herausgegeben von H. Thoms. Band IV: Arbeiten des Jahres 1906. Berlin 1907. gr. 8. mit 6 Tafeln u. 12 Figuren. Mark 7.
- Arrhenius, S., *Theories of Chemistry. Lectures delivered at the University of California, in Berkeley*. Edited by T. S. PRICE. London 1907. 8. 224 pag. cloth. Mark 5,80.
- Baumert, G., *Lehrbuch der gerichtlichen Chemie*. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, bearbeitet von G. Baumert, M. Dennstedt u. F. Voigtländer. (2 Bände.) Band I: Nachweis von Giften u. gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- u. Genußmitteln etc. Braunschweig 1907. gr. 8. 506 SS. mit 53 Abbildungen. Mark 12.
- Band II: Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma etc. besonders durch Photographie. 1906. 258 SS. mit 98 Abbildungen und 1 Spektraltafel Mark 9.
- Biltz, H. und W., *Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie*. Leipzig 1907. gr. 8. mit 26 Figuren. geb. Mark 7.
- Brand, K., *Aus den Briefen J. v. LIEBIGS*. Gießen 1907. 4. Mark 0,80.
- Breuer, C., *Kitte und Klebstoffe. Geschichtliche und technische Ausführungen*. Hannover 1907. kl. 8. 268 SS. mit 8 Figuren. Mark 3,40.
- Halliburton, W. D., *Handbook of Physiology*. 8. edition. London 1907. 8. 936 pag. with coloured plates and about 700 illustrations. cloth. Mark 15,50.
- Hubert, A., *Traité d'Oenologie pratique*. Béziers 1907. 8. 103 SS. av. 2 figures. toile. Mark 1,80.
- Knauth, K., *Das Süßwasser. Chemische, biologische u. bakteriologische Untersuchungsmethoden, unter besonderer Berücksichtigung der Biologie und der fischereiwirtschaftlichen Praxis*. Neudamm 1907. gr. 8. mit Tafeln u. Figuren. Mark 18.

- Leutz, H.**, und **Fritz, O.**, Die Chemie in der Volksschule, mit ausführlichen Versuchsanleitungen. Karlsruhe 1907. gr. 8. 64 SS. mit Figuren. Mark 1,20.
- Liebig, J. v.**, u. **Güssefeld, E. L. F.**, Briefwechsel, 1862—66. 22 Briefe **LIEBIG'S**, zugleich Beitrag zur Geschichte der Industrie künstlicher Dünger in Deutschland. Mit Anmerkungen u. Erläuterungen herausgegeben von **O. E. Güssefeld**. Leipzig 1907. 8. VIII. und 72 SS. Mark 3.
- Lüppo-Cramer**, Photographische Probleme. (Photochemische Veränderung der Silberhalogenide; über den sog. chemischen Schleier; über die Photohaloide Leas; etc.) Halle 1907. 8. VII und 220 SS. mit 25 Figuren. Mark 7,50.
- Marquardt, B.**, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie für landwirtschaftliche Lehranstalten. Berlin 1907. 8. mit 25 Abbildungen. Gebunden. Mark 1,20.
- Milroy, J. A.** and **T. H.**, Practical Physiological Chemistry. 2. edition. London 1907. 8. cloth. Mark 5,20.
- Müller, E.**, Die innere Reibung als Hilfsmittel zum Nachweis desmotroper Formen. Leipzig 1906. 8. 104 SS. Mark 2,50.
- Nernst, W.**, Experimental and theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry. London 1907. 8. 134 pag. with figures. cloth. Mark 5,20.
- Paul, M. O.**, Zur Geschichte des chemischen Lehrbuchs. Leipzig 1906. 8. 57 SS. Mark 1,80.
- Pfister, J.**, Das Färben des Holzes durch Imprägnierung. Wien 1907. 8. mit 11 Figuren. Mark 2.
- Post, J.**, Chemisch-technische Analyse. Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. 3., vermehrte Auflage, herausgegeben von **B. Neumann**. (2 Bände in 8 Heften.) Band I. Heft 3 u. Band II. Heft 2. Braunschweig 1907. gr. 8. mit Figuren. Mark 17.
Band I. Heft 3: Eisen, Metalle (außer Eisen) u. Metalloide, von **A. Ledebur** und **B. Neumann**. SS. 209—658 mit 42 Fig. Mark 7. — Band II. Heft 2: Rübenzucker, Stärke, Bier, Wein, Spiritus, Essig etc., von **E. Frühling**, **E. Parow**, **H. Hanow** u. a. SS. 209—658 mit 110 Fig. Mark 10.
- Reich, A.**, Reinigung und Beseitigung städtischer und gewerblicher Abwässer. Hannover 1907. kl. 8. 139 SS. mit 32 Figuren. Mark 2,20.
- Rievel, H.**, Handbuch der Milchkunde. Hannover 1907. 8. Mark 9,50.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von **F. B. Ahrens**. Band 12. Heft 1—3: **Kauffmann, H.**, Die Auxochrome. Stuttgart 1907. gr. 8. SS. 1—112. Mark 3,60.
- Semmler, F. W.**, Die Ätherischen Ole nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. Leipzig 1907. gr. 8. — Lieferung 15 u. 16: SS. VIII und 257—490 (v. Band IV: Benzolderivate und heterocyclische Verbindungen). Subscriptionspreis Mark 9,50.
Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, 1905—1907. 876, 620, 836 und 498 SS. Mark 132.
- Valla, E.**, Appunti di chimica analitica. Reggio nell' Emilia 1907. Mark 8.
- Vanino, L.**, Das Natriumsuperoxyd. Wien 1907. 8. mit 6 Figuren. Mark 2.
- Wanklyn, J. A.**, Water Analysis. Practical treatise on the examination of Potable Water. 11. edition. London 1907. 8. 266 pag. cloth. Mark 5,20.
- Will, B.**, Über Pfefferanalysen, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Pfefferschalen. Leipzig 1906. 8. 94 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2.
- Woker, G.**, Probleme der katalytischen Forschung. Leipzig 1907. gr. 8. Mark 1,20.