Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II. Nr. 20. 13. November.

Apparate.

R. Stritter, *Kontaktthermometer.* Ein neuartiges Thermometer mit Metallkontakten, Metallhülse mit Metallspitze und Isoliermaterial, welches besonders dazu dient, bei der *Sterilisation* die gewünschte Temperatur anzuzeigen. Das aus Glas gefertigte *Thermometer* ist oben und unten zylindrisch verjüngt und mit zwei eingeschmolzenen Drähten versehen, von denen der untere durch den Glashohlkörper führt und oben in einer Platinöse endigt, der andere seitlich durchgeführt ist und in einer am Außenzylinder angebrachten Schutzvertiefung seinen Endpunkt hat. Das Thermometer ist mit einer mit Ausschnitt (bei den Drähten u. zur Ablesung) versehenen Metallhülse umgeben, die oben zwei Griffe und unten eine abschraubbare, gelochte Metallspitze hat. Bei dem oberen Draht befindet sich ein Ansatzstück mit aufschraubbarer Polklemme zur Befestigung des Drahtes. Die obere zylindrische Verjüngung endigt in einen Kork, der von einer Hülse aus Isoliermaterial umgeben ist und oben die Polklemme trägt, an welcher der untere Draht festgeklemmt ist. — Ist die eingestellte Temperatur erreicht, so ertönt an einem Läutewerk, mit welchem die beiden Drähte verbunden sind, die Glocke. — DRGM. — Zu beziehen von Dr. H. Rohrbeck, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2.** 481. 15/9.) Bloch.

J. Becker, *Das Le Chateliersche Pyrometer in seiner neuen Quarzglasmontierung.* Bei den neuen, von W. C. Heraeus, Hanau a/M., in den Handel gebrachten Pyrometern sind die leicht zerbrechlichen und nicht mehr reparierbaren Porzellanröhren durch Röhren aus gezogenem englischen Quarzglas ersetzt. Auch erfolgt das Einstellen des Voltmeters auf die zu messende Temperatur so schnell, daß man in ca. 2 Stunden 30 Messungen vornehmen kann. Beim Gebrauch ist nur die eine Vorsicht zu üben, daß das glühende Quarzglas nicht mit Eisen in Berührung kommt, da sonst an dieser Stelle ein Durchschmelzen und Brechen erfolgt. Es ist deshalb die Quarzglasröhre von der sie umgebenden Eisenröhre durch einen Schamottering getrennt. Das obere Ende der Eisenröhre ist mit Handgriff und einer isolierenden Asbestscheibe versehen. — Preis der vollständigen Thermoelementmontierung mit Schutzrohr aus undurchsichtigem Quarzglas (Gesamtlänge = 100 cm) 30 Mark. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50.** 895. 28/9. Frankfurt a/M.) Bloch.

A. L. Korollkow, *Ein Absolutelektrometer für Vorlesungszwecke.* An einer horizontalen Achse hängt, bei *a* und *b* (s. Fig. 52), an 2 leitenden Fäden befestigt, eine runde Al-Scheibe *A* und ebenso an 2 Stangen drehbar um die Achse eine Al-Platte *C* mit rundem Fenster *S*, das nur wenig kleiner ist als die Scheibe *A*. Mittels 4 Ebonitständern *e e*.. ist dann noch an die Platte *C* isoliert eine zweite ebensolche ohne Fenster befestigt. Im Anfang des Experimentes bringt man die Scheibe *C* in vertikale Lage, bis sie die Scheibe *A* ohne Druck berührt. Der Zeiger *P* soll in dieser Lage auf den Nullpunkt der Skala *F* zeigen, an der er

mittels einer Federklemme festgehalten werden kann. Zum Versuch werden die Scheiben *C* u. *A*, sowie das Stativ mit der Erde verbunden, während die Platte *B* ein Potential erhält, dessen Größe in bezug auf die Erde gemessen werden soll. *A* wird dann von *B* angezogen und verschiebt dadurch das System *B C* u. damit den Zeiger *P* so weit, bis die auf *A* wirkende Schwerkraft die elektrische Anziehungskraft überwindet.

Es zeigt sich, daß die Empfindlichkeit dieses Elektrometers von der Größe der Öffnung *S* unabhängig ist, daß die Ablenkungen des App. dem Quadrat des Potentials proportional sind, u. daß bei konstanter Potentialdifferenz die Empfindlichkeit des App. umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes der beiden Platten *B* und *C* ist.

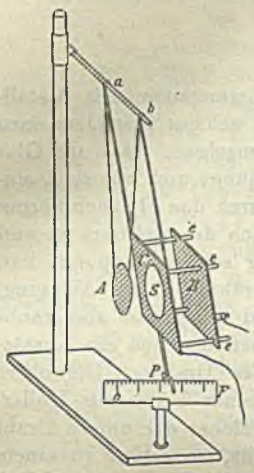


Fig. 52.

Fig. 53.

Zwischen die Platten *B* u. *C* kann man auch Platten aus Glas, Ebonit, Holz, Pappe usw. legen oder, um Fll. zu untersuchen, über die Öffnung *S* eine sehr feine Glimmerplatte kleben und an die Platte *C* ein Ebonitgefäß schrauben, in dem man *B*, von Fl. umgeben, näher oder weiter schieben kann. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 287—89. 28/9. St. Petersburg.) LEIMBACH.

J. Jung, *Einfachster Piezometerversuch.* Um den *Einfluß der Druckverminderung auf Flüssigkeiten* zu zeigen, genügt eine mit W. gefüllte Kochflasche mit Thermometerrohr unter dem Rezipienten der Luftpumpe. Zur Demonstration der Wirkung von Druckverminderung und -vermehrung dient der in Fig. 53 abgebildete App. In den Hals der Flasche *A* mit abgesprengtem Boden siegelt man ein Rohr *B* ein und stülpt sie über das mit W. gefüllte Piezometer *P*, in dessem Rohr bei *M* sich eine kleine Luftblase befindet, siegelt eine Glasplatte als Boden an *A* und füllt alles mit W. an. Bei *K* ist ein mit W. gefülltes Schlauchstück über das Rohr *B* geschoben und andererseits mit dem Glasstück *R* verschlossen. Drückt man nun den Schlauch, aber so, daß *B* nicht herausgleitet, dann wird die Luftblase *M* kleiner und zeigt durch ihre Volumenverminderung die Größe des Druckes an, zugleich aber senkt sie sich mehr nach *P* zu; zieht man aber den Schlauch in die Länge oder saugt an *K*, so wird die Luftblase größer u. steigt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 312—13. 28/9. Wien.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Nasini, *Das wichtigste Problem der Chemie. Mit Bezug auf eine Publikation von Franz Wald.* (Gaz. chim. ital. **37**. II. 137—44. — C. **1907**. II. 502.) W. A. ROTH-Greifswald.

Aldo Mieli, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Differentialquotienten nach der Zeit.* Differentialquotienten der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Zeit sind bisher noch nicht in den Bereich der Betrachtungen gezogen worden. Die Reaktionsbeschleunigung ist stets negativ. Die Kurve nähert sich der Zeitachse asymptotisch. In manchen Fällen lehren die Kurven nichts Neues, hingegen sind sie bei katalytischen Rkk. interessant. Die verschiedenen, möglichen Fälle werden

diskutiert. Wenn ein Prod. der Rk. katalytisch wirksam ist, kann die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit Maximum und Minimum aufweisen. Komplizierte Verhältnisse liegen vor, wenn man die Rk. adiabatisch vor sich gehen läßt und die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur variiert. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 155—66. 29/8. [25/6.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Colson, *Über die Konstitution der Komplexe.* (*Antwort an Herrn Wyroubow.*) Vf. wendet sich in 4 Punkten gegen die WYROUBOWschen Anschauungen über die Konstitution der Komplexe, und zwar gegen die Auffassung der Komplexe als Ester, gegen die dualistische Hypothese und die damit verbundene Nichtachtung des Valenzbegriffes, gegen den Ausdruck $Cr_2(SO_4)_3$ für das grüne Chromsulfat und gegen die Auffassung der Hydrate. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 889—95. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

N. Pappadà, *Die Natur der kolloidalen Lösungen mit Bezug auf die Eigenschaften der Lösungen der Metalle.* Rekapitulation der allgemein bekannten Eigenschaften der kolloidalen Lsgg. (Fällbarkeit, optische Eigenschaften, Wanderung unter dem Einfluß des Stromes) und der verschiedenen, zu ihrer Erklärung aufgestellten Hypothesen. Die Verss. des Vfs. haben gezeigt, daß man es bei allen kolloidalen Lsgg. mit wirklichen Suspensionen zu tun hat. Der Vf. weist auf seine früheren einschlägigen Publikationen hin. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 167—72. 29/8. [3/7.] Melfi. Chem. Lab. der K. Techn. Schule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Meyer Wildermann, *Galvanische, durch Lichtwirkung erzeugte Ketten. Die chemische Statik und Dynamik von reversiblen und irreversiblen Systemen unter dem Einfluß des Lichtes.* (*Zweite Mitteilung.*) (Kurzes Ref. nach Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 274; C. **1906**. I. 1478.) Die früheren Verss. (Proc. Royal Soc. London **74**. 369; C. **1903**. I. 649 u. Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 318; C. **1903**. I. 272) werden mit ähnlicher Versuchsanordnung fortgesetzt. Eine Fl. mit 2 eingetauchten Elektroden befindet sich in einem Quarzgefäß, daß zum Schutz vor der Wärmewrkg. der Lichtquelle von einem Wasserbad umgeben ist. Die Lichtquelle, eine Acetylenlampe oder eine Bogenlampe, wirft ihre Strahlen einerseits auf eine Rubensthermosäule, die den Grad der Belichtung mißt, und andererseits auf die eine Elektrode. Mittels einer chronographischen Anordnung wird die Änderung der zwischen den beiden Elektroden entstehenden EMK. auf einer photographischen Platte aufgenommen. Es werden folgende Systeme untersucht: 2 Ag-Elektroden in $AgNO_3$-Lsg., wovon die eine belichtet wird. Die durch das Licht bewirkte EMK. ist bei einer solchen konstanten, in bezug auf das Kation reversiblen Kette proportional der Lichtintensität u. ist unabhängig von der Konzentration der $AgNO_3$-Lsg. — Ähnlich verhalten sich die konstanten, in bezug auf das Anion reversiblen Ketten: Ag überzogen mit einer Schicht AgCl belichtet; $^1/_{10}$-n. NaCl belichtet; $^1/_{10}$-n. NaCl dunkel, Ag-AgCl dunkel u. die analoge Kette Ag-AgBr-Elektroden in NaBr-Lsgg., wobei die eine Elektrode belichtet wird. Wird statt NaBr-Lsg. KBr oder LiBr verwendet, so macht das in der gemessenen EMK. keinen Unterschied: die EMK. ist unabhängig vom Kation. Man erhält sehr konstante und reversible Ketten, wenn man mit einer Schicht von schwarzem CuO überzogene Cu-Elektroden in CO_2-freie Natronlauge taucht. Die Schicht von CuO wird am besten durch Aufstreichen von $Cu(NO_3)_2$ u. Erhitzen desselben hergestellt. Wird die eine Elektrode belichtet, so gehen wahrscheinlich die Na-Ionen von der dunklen Platte zur belichteten über u. wandeln dabei CuO in Cu_2O um, bleiben aber als NaOH in Lsg.

Diese letzte Kette würde sich unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln als elektrochemisches Aktinometer verwenden lassen.

Im allgemeinen zeigt sich bei allen Verss. zunächst beim Belichten eine Induktionsperiode, dann erst wird die stationäre EMK. erreicht. Ebenso geht die EMK. beim Entfernen des Lichtes erst langsam durch eine Deduktionsperiode. Der Einfluß der Temperatur auf die EMK. ist zwischen 2° und 40° nur gering. BECQUEREL und MINCHIN haben hierhergehörige Erscheinungen zuerst untersucht. Sie haben inkonstante Systeme untersucht (Ag, Sn, Pb in NaCl-Lsg.), und die von ihnen gefundenen komplizierten Phänomene erklären sich nicht, wie diese Forscher glaubten, durch B. einer Oberflächenschicht, sondern dadurch, daß in solchen Ketten bei der Belichtung zugleich mit der EMK. eine Polarisationskraft entsteht.

Was die Natur der EMK. der durch das Licht hervorgebrachten galvanischen Ketten betrifft, so zeigen sorgfältige Messungen, daß sich die gesamte gemessene EMK. aus einer durch die Erwärmung der einen Platte durch das Licht entstehenden Thermo-EMK. und aus der eigentlichen EMK. besteht, die durch die Änderung der chemischen Potentiale durch die Lichtwrkg. bei konstanter Temperatur hervorgerufen wird. Die Thermo-EMK. beträgt trotz der angewandten Vorsichtsmaßregeln 1—6% der gesamten EMK. Die Theorie dieser Ketten hat Vf. schon früher gegeben. Aus den vorliegenden Verss. läßt sich berechnen, daß im allgemeinen der Lösungsdruck im Licht etwa 0,22—0,43% größer ist als der Lösungsdruck im Dunkeln. Es wird nochmals abgeleitet, daß die vom Licht während einer Rk. geleistete Arbeit und nicht die Reaktionsgeschwindigkeit der Intensität des Lichtes direkt proportional ist. Das chemische Gleichgewicht in heterogenen Systemen, wenn es durch Licht bei konstanter Temperatur verschoben wird, gehorcht nach Ablauf der Induktionsperiode denselben Gesetzen, wie eine gewöhnliche Rk. im heterogenen System. Bei dieser Gelegenheit polemisiert der Vf. gegen NERNST und BRUNNER (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 50; C. **1904**. I. 911) und behauptet seine Priorität in bezug auf die von diesen Forschern für das Gleichgewicht in heterogenen Systemen abgeleiteten Gleichungen. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 553—80. 28/6. 703—55. 16/7. und **60**. 70—86. 23/7. DAVY- und FARADAY-Lab. London.) BRILL.

A. L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze, die beim Fixieren von Bromsilber- und Chlorsilbergelatineplatten entstehen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 946—53. 20/8.—5/9. — C. **1907**. II. 1302.) DÜSTERBEHN.

H. Rebenstorff, *Schulversuche über Gasgesetze.* Vf. benutzt einen größeren Rundkolben, von dem ein Schlauch zu einem beiderseits offenen, mit seinem weiten Ende in W. tauchenden Meßrohr führt, um das *Mariottesche Gesetz für Gase* zu bestätigen, u. zeigt damit auch die Geltung der Gleichung $v : v' = p' : p$ für ungesättigte Dämpfe. Bequemer noch ist die Verwendung der Formel $(v - v') : v = (p' - p) : p'$ oder $(v - v') : v' = (p' - p) : p$, d. h. die Volumenveränderung verhält sich zum einen Volumen wie die Druckänderung zum anderen Druck. Auch die Wärmeausdehnung läßt sich in ihrer Übereinstimmung für alle Gase anschaulich machen, wenn man den Rundkolben mittels des Schlauches mit einem Standmeßzylinder verbindet, der zum Teil mit W. gefüllt ist und nahe an seinem Boden einen Tubus hat, in dem ein dünnes Glasrohr schief aufsteigend befestigt ist. Den Kolben bringt man aus der Zimmertemperatur in ein Wasserbad

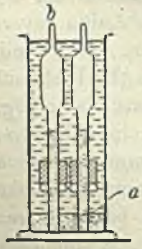


Fig. 54.

von stets gleicher Temperatur. Bequemer läßt sich die Gleichheit der thermischen Volumenänderung der Gase mit dem Fig. 54 abgebildeten App. zeigen. Die ganz trockenen gleichen Glasröhrchen werden mit verschiedenem Gas gefüllt und, beschwert durch einen auf Glasknöpfen ruhenden Metallring, bei *a* in Hg gestellt. Bei *b* ist ein Handgriff an den Röhrchen. Mittels eines Trichters gießt man erst w. W. in das Standglas, worauf Gasblasen entweichen, und dann k. W., worauf sich das Gas in allen Röhrchen um ungefähr gleichviel zusammenzieht.

Im Anhang bespricht Vf. die Bedeutung der Druckanzeige eines Manometer-U-Rohrs. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 273—76. 28/9. Dresden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Otto Mumm, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf wässerige Lösungen und über die Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserzersetzung und in der Knallgaskette.* Während wir über den Mechanismus der Einw. von Sauerstoff auf das W. u. wss. Lsgg. nicht ganz unterrichtet sind, übersehen wir die Rkk. zwischen Chlor u. W. vollständig. Der Vf. nimmt dabei mit anderen Forschern Zwischenreaktionen mit Ionenarten an, mit denen man für gewöhnlich nicht rechnet (wie $Cl^{\cdot}$ u. $OH^{\cdot}$). Beim Sauerstoff komplizieren sich die Rkk. infolge seiner Zweiwertigkeit. Entsprechend der Einw. des Chlors auf W. muß sich *Wasserstofftrioxyd* bilden:

$$O^{\cdot}—O' + H^{\cdot} + OH' = H_2O_3.$$

Diese Verb. muß dissoziieren nach der Formel: $HOO \cdot OH \rightleftharpoons HO^{\cdot} + OOH'$. Diese Hypothese wird ausgearbeitet. Es sind Stoffe denkbar, die durch eine der beiden Ionenarten oxydiert werden, durch die andere nicht. Alsdann müßte die andere Hälfte des in Lsg. gehenden Sauerstoffs Wasserstoffsuperoxyd bilden. Der Vf. nimmt also, wie ENGLER, die B. einer superoxydartigen Verb. an, die aber durch Anlagerung des Sauerstoffs an das W., nicht an den Autoxydator entsteht. Die meisten Oxydationsrkk. dürften folgendermaßen vor sich gehen:

$$A' \mid H^{\cdot} + OH^{\cdot} = AOH + H^{\cdot} \quad \text{oder:} \quad A—A + OH^{\cdot} + OH' = 2AOH.$$

Auch bei der Anschauung des Vfs. kann eine gleichzeitige Oxydation zweier verschieden leicht oxydabler Substanzen vor sich gehen: Der Autooxydator verbraucht die eine Ionenart und erhöht dadurch die Konzentration der anderen so, daß auch der schwerer oxydable Acceptor im gleichen Tempo oxydiert wird. Ist kein Acceptor zugegen, so bildet sich H_2O_2; da dieses aber die gleichen Ionen bildet wie H_2O_3 ($HOOH \rightleftharpoons H^{\cdot} + OOH'$ und: $HOOH \rightleftharpoons HO^{\cdot} + OH'$), nimmt es an der Oxydation teil, so daß es nicht leicht nachgewiesen werden kann. In Lsgg. von Oxydationsmitteln muß sich stets Wasserstoffsuperoxyd bilden nach einer der obigen Gleichungen, je nachdem ob die oxydierenden Eigenschaften auf der Fähigkeit $OH^{\cdot}$- oder OOH'-Ionen zu liefern, basieren. So bilden $KMnO_4$-Lsgg. intermediär H_2O_2, das unter Sauerstoffentwicklung zerfällt; daher die fortdauernde Titerabnahme. Katalysatoren beschleunigen den Zerfall des H_2O_2 in $HO^{\cdot} + OH'$. Bei Annahme von Zwischenreaktionen kann ein und derselbe Stoff einmal als positiver, einmal als negativer Katalysator wirken. Die durch den Katalysator beschleunigte Rk. kann monomolekular sein, ohne daß man auf die wenig wahrscheinliche Gleichung: $H_2O_2 = H_2O + O$ zurückgreifen muß. Der Vf. kann mit seiner Ansicht auch die Erscheinung erklären, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 bei Pt- oder Enzymkatalyse durch geringen Alkalizusatz steigt, durch starken Alkalizusatz abnimmt (näheres s. im Original).

Der im Elektrolyten gel. oder von den Elektroden okkludierte Sauerstoff muß

sich an der Elektrolyse beteiligen. Mit diesem Sauerstoff stehen die Ionen $HO^{\cdot}$ u. OOH' im Gleichgewicht. Die $HO^{\cdot}$-Ionen haben das Bestreben, sich zu OH' umzuladen. Die Kraft, mit der das geschieht ist, unabhängig von der Konzentration der $OH^{\cdot}$-Ionen, 1,08 Volt, wenn die Lsg. mit O_2 vom Atmosphärendruck gesättigt ist. Die dadurch verfügbar werdenden OOH'-Ionen bilden H_2O_2, das durch das platinierte Pt katalysiert wird, also nicht elektromotorisch wirkt. Elektrolysiert man mit einer Sauerstoffelektrode als Kathode, so bildet sich dort HOOH, sobald das Potential den Wert 1,08 Volt unterschreitet, und bleibt um so eher bestehen, je tiefer das Potential ist. Unterhalb 1,08 Volt bewirken allein die Ionen des Wasserstofftrioxyds die Stromleitung, bis die Lsg. an Sauerstoff so weit gesättigt ist, daß die EMK., welche sie dem Stromdurchgang entgegensetzt, der angelegten Spannung gleicht, so daß nur noch Restströme auftreten. Bei der anodischen Entladung der OOH'-Ionen entsteht primär *Wasserstofftetroxyd*, das momentan zu H_2O_2 oder H_2O_3 zerfällt. Sobald die angelegte Spannung 1,08 Volt überschreitet, findet ständiger Stromdurchgang statt, weil die Lsg. dann an Sauerstoff übersättigt ist. Da das Gas nur langsam entweicht, ist der Knickpunkt undeutlich. Er ist um so schärfer, je mehr das Elektrodenmaterial den Zerfall von H_2O_4 u. H_2O_2 begünstigt. Da jedes Metall verschieden katalytisch wirkt, ist der die Blasenbildung anzeigende Zersetzungspunkt trotz der gleich starken Übersättigung der Lsg. an O_2 mit dem Elektrodenmaterial variabel (an Ni 1,35, an blankem Pt 1,67 Volt). „Entladungspunkt der OH'-Ionen". Bei der Best. des „Ozonpotentials", ebenfalls 1,67 Volt an blankem Pt, 1,57 an platiniertem, 1,47 an blankem Iridium, hat man nichts anderes gemessen, als das Potential, das eine an O_2 übersättigte Lsg. beim Blasenbilden zeigt. Das Ozon kann sich am leichtesten durch intramolekulare Wasserabspaltung aus H_2O_4 bilden. Diese Annahme erklärt das wechselnde Potential u. die Richtung des Wechsels. Dann muß auch aus *Ozon* in wss. Lsg. H_2O_4 und daraus eine übersättigte Lsg. an O_2 entstehen und sich an einer Elekrode das dem entsprechende Potential einstellen. Verss. an einer großen Ni-Elektrode in n. NaOH zeigen, daß das Potential beim Ozoneinleiten auf 1,5 Volt steigt und nach dem Abstellen des Stroms rasch auf 1,35 Volt sinkt.

Die obigen Potentiale beziehen sich auf Lsgg., die an $H^{\cdot}$-Ionen 1-n. sind. Veränderung der $H^{\cdot}$-Konzentration verschiebt die Zersetzungspunkte, da in jeder Lsg. die beiden Systeme: $HOOOH \rightleftharpoons HO^{\cdot} + OOH'$ und: $HOOH \rightleftharpoons H^{\cdot} + OOH'$ miteinander im Gleichgewicht sind.

Die Hypothese des Vf. klärt die Differenz zwischen dem von NERNST und v. WARTENBERG berechneten Wert der Knallgaskette 1,232 Volt u. dem gefundenen 1,08 Volt auf. Denn der Wert von NERNST und v. WARTENBERG bezieht sich auf die Rk.: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, der Wert 1,08 Volt aber auf die Rk.:

$$HO^{\cdot} + OOH' + H_2 = HOH + HOOH.$$

Der Entladepunkt der OH'-Ionen kann sich unter den gewöhnlichen Bedingungen in der Zersetzungskurve gar nicht als Knickpunkt abzeichnen. Um ihn indirekt zu finden, wird die Zersetzungskurve der Oxalsäure ausführlich diskutiert. (Nach BOSE erster Knickpunkt bei 1,0 Volt, starkes Fallen der Kurve bei 1,38 bis 1,40 Volt, starkes Ansteigen bei 1,67 Volt.) Auch hier spielt der gel. Sauerstoff mit. Der gewöhnliche Zersetzungspunkt 1,08 Volt kann durch die Ggw. leicht oxydabler Stoffe herabgedrückt werden. Die Forderung, daß dann auch Oxalsäurelsgg. ohne Elektrolyse durch Sauerstoff von Atmosphärendruck oxydiert werden müßten, ist, wenigstens in Ggw. von Katalysatoren, erfüllt. An blankem Pt tritt vom zweiten Knickpunkt 1,4 Volt an die *anodische Oxydation der Oxalsäure* fast ganz zurück. Nach Ansicht des Vfs. werden stets OOH'-Ionen zu Wasserstofftetroxyd entladen; von 1,0—1,4 Volt oxydieren sie fast quantitativ Oxalsäure,

oberhalb 1,4 Volt liefern sie Sauerstoff; anfangs wenig, da unter 1,67 Volt keine Bläschenbildung erfolgen kann. Die Änderung des chemischen Vorgangs an der Elektrode bei 1,4 Volt weist auf die Ggw. eines neuen Stoffes hin. Dieser dürfte Wasserstoffsuperoxyd sein, das durch die Entladung der OH'-Ionen gebildet wird. So ergibt sich 1,4 Volt als mutmaßlicher Entladepunkt der OH'-Ionen. Auch die Diskussion anderer Zersetzungskurven (anodische Zersetzungskurve von 1-n. NaOH an PbO_2 und an von H_2 umspültem, platiniertem Pt) führt zu demselben Resultat, das sich auch folgendermaßen berechnen läßt: Die beiden Gleichungen für den Reaktionsverlauf in der gewöhnlichen Knallgaskette (1,08 Volt) und bei der Entladung der Hydroxylionen (x Volt) addiert, geben den Reaktionsverlauf für das in wss. Lsg. bis jetzt nicht realisierbare Knallgaselement mit der berechneten EMK. 1,232 Volt, woraus x = 1,38 Volt folgt, in guter Übereinstimmung mit BOSEs Befund. Der wahrscheinlichste, bisher beobachtete Wert für das Reduktionspotential des Wasserstoffsuperoxyds ist 0,785 Volt. Aus der Kombination der bei 1,232 und 1,08 Volt beginnenden Rkk. ergibt sich in Übereinstimmung damit 0,78 Volt. Eine Lösung von H_2O_2 gibt das Reduktionspotential 0,78 Volt, wenn die Reaktion: $H_2O \rightleftharpoons H^{\cdot} + OOH'$ vorherrscht, das Oxydationspotential, 1,38 Volt an Pt, wenn die Dissoziation nach dem Schema: $H_2O_2 \rightleftharpoons OH' + HO^{\cdot}$ vorherrscht; das ist in CAROscher S. der Fall. Der an blankem Pt auftretende Zersetzungspunkt 1,67 u. das Reduktionspotential des H_2O_2 liegen zu dem berechneten Wert für das *Knallgaselement* symmetrisch. Es ergeben sich also folgende zusammengehörige Rkk. u. Potentiale:

$$\begin{array}{lll} 0{,}78 \text{ Volt} & 3H_2O_2 & = 2H_2O_3 + H_2; \\ 1{,}08 \text{ Volt} & H_2O_2 + H_2O & = H_2O_3 + H_2; \\ 1{,}232 \text{ Volt} & 3H_2O & = H_2O_3 + 2H_2; \\ 1{,}38 \text{ Volt} & 2H_2O & = H_2O_2 + H_2; \\ 1{,}68 \text{ Volt} & H_2O_3 + 3H_2O & = 3H_2O_2 + H_2. \end{array}$$

Zum Schluß geht Vf. kurz auf die Resultate weiterer Verss. ein (s. nachst. Reff.), bei denen LUTHER u. SCHILOWs Voraussage (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 777; C. **1904**. I. 852), daß im Kathodenraum Oxydation, im Anodenraum Reduktion eintreten kann, quantitativ verfolgt werden konnte. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 459—91. 11/6. [20/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Mumm, *Die Kathode einer Zersetzungszelle als Autoxydator bei Autoxydationsvorgängen. Versuche mit Natriumarsenit.* Die in dem vorsteh. Ref. behandelten Anschauungen (B. und Zers. von *Wasserstofftrioxyd*) werden rekapituliert. Es wird versucht, ob sich bei gel. O_2 die OOH'-Ionenkonzentration nicht dadurch auf das zur Oxydation eines Akzeptors nötige Maß erhöhen läßt, daß man die positiven Hydroxylionen durch die Kathode einer Zersetzungszelle wegfängt. 0,1-n. *Natriumarsenitlösung* wird im Kathodenraum durch gasförmigen O_2 oxydiert, wobei der halbe Sauerstoff verbraucht wird, während die andere Hälfte W. liefert: auf 1 Äquivalent Ag im Voltameter werden 2 Äquivalente Sauerstoff verbraucht und 1 Äquivalent Arsenit oxydiert. Die Kathodenfl. wird von der Anodenfl. und von der die Vergleichselektrode umspülenden Fl. durch Na_2SO_4-Gelatine getrennt; Kathode ist ein großes, platiniertes Platinblech, Anode ein kleines, blankes. Der Sauerstoff zirkuliert ständig; ihr Verbrauch wird mittels einer HEMPELschen Bürette gemessen. Ohne Stromdurchgang findet keine merkliche Oxydation statt. Die Stromstärke wird so gewählt, daß keine Wasserstoffentw. eintreten kann. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 492—96. 11/6. [20/3.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Mumm, *Die Anode einer elektrolytischen Zersetzungszelle als Akzeptor bei*

Autoxydationsvorgängen. Versuche mit Oxalsäure. (Cf. vorsteh. Referate.) Mittels einer sehr hübschen Pumpvorrichtung kreist eine gewisse Menge Sauerstoff um die Anode (großes, platiniertes Pt-Blech). Das Anodengefäß, das 0,2-n. Oxalsäure enthält, steht durch ein mit Na_2SO_4-Gelatine-Lsg. gefülltes Rohr mit einer Wasserstoffelektrode und mittels eines Rohres von variablem Querschnitt, um den Strom zu regulieren, mit dem Kathodenraum in Verb.; der Kathodenraum enthält unten ebenfalls Na_2SO_4-Gelatine-Lsg. Der Strom geht so lange durch die Lsg., bis die EMK., die sich von selbst an der Anode eingestellt hat, eben zu steigen beginnt. Es werden 2 verschiedene Resultate erhalten: auf 1 Äquivalent Ag im Voltameter werden je 3 Äquivalente S. oxydiert und je 2 Äquivalente Sauerstoff verbraucht, oder es werden 2 Äquivalente S. oxydiert u. je 1 Äquivalent Sauerstoff verbraucht, je nach der Spannung. Dementsprechend gibt die Zersetzungskurve 2 nur etwa 0,02 Volt auseinander liegende Knickpunkte an (0,82 und 0,84 Volt gegen eine Wasserstoffelektrode). Unterhalb des ersten Knickpunktes werden 3 Äquivalente S. oxydiert, zwischen beiden nur 2 Äquivalente. Oberhalb des zweiten Zersetzungspunktes sinkt der Sauerstoffverbrauch im Verhältnis zur oxydierten Oxalsäuremenge bei steigendem Potential immer mehr. Feste Verhältnisse bekommt man nur bei mäßig guter Platinierung. — Nur die vom Vf. aufgestellte Hypothese (siehe vorsteh. Ref.) kann diese Erscheinungen erklären: unterhalb des ersten Zersetzungspunktes spielt sich die Rk. ab: $3H_2O_2 = 2H_2O_3 + H_2$; zwischen beiden Zersetzungspunkten: $4H_2O_2 + H_2O = 2H_2O_3 + 2H_2$ u. $H_2O_2 + H_2O = H_2O_3 + H_2$. Die mittelste Rk. muß bei einem Potential einsetzen, das in der Mitte zwischen den beiden anderen liegt. Das trifft annähernd zu. Der Vf. findet 0,80—0,82 Volt, während früher für das wahrscheinliche Reduktionspotential des H_2O_2 0,785 Volt abgeleitet worden ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 497—506. 11/6. [20/5.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

N. Pappadà, *Über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.* Der Vf. betrachtet die bekannte Analogie zwischen der katalytischen Wrkg. von Enzymen und kolloidalen Lsgg.; er behandelt als Prototyp aller katalytischen Rkk., die Zers. des H_2O_2. Seine Zers. durch den katalytischen Einfluß von Metalllsgg. beruht einzig auf der kolloidalen Natur der gel. Metalle. Und die Wrkgg. aller Zusätze auf die Katalyse beruhen nur auf ihrem Einfluß auf den kolloidalen Zustand; ebenso die Wrkg. des Aufkochens. $HgCl_2$, H_2S und HCN reagieren langsam mit dem kolloidalen Metall. OH'-Ionen, die das Suspendiertbleiben der Teilchen begünstigen, beschleunigen auch die Katalyse. Das Wasserstoffsuperoxyd als schwache S. müßte eigentlich die Metalle ausfällen; doch ist es zu zersetzlich, um diese Wrkg. auszuüben. Der Elektrolyt H_2O_2 sucht in die Metallteilchen hineinzudiffundieren, findet aber einen Widerstand. Die dadurch resultierenden Stöße zerstören die elektrische Doppelschicht. Das $H^{\cdot}$-Ion kompensiert die negative Ladung der Metallteilchen, das nicht stabile Ion $\overline{O}—\overline{O}H$ gibt sie ihnen zurück und zerfällt unter Sauerstoffentw. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 172—78. 29/8. [3/7.] Melfi. Lab. f. allgem. und Agrikulturchem.) W. A. Roth-Greifswald.

A. Binz und **Th. Marx**, *Zur Kenntnis des Hydrosulfits. IV.* (III. Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3830; C. **1906**. I. 15.) Die Verss. der Vff. betreffen die *Einw von Natriumhydrosulfit auf Benzoylchlorid.* Sowohl bei Anwesenheit, wie auch bei Abwesenheit von *Pyridin* entsteht dabei Benzoesäureanhydrid; daneben Benzoyldisulfid bei Abwesenheit von Pyridin, Benzoyldisulfid, eine rote Base $C_{11}H_{10}N_2S$ (?), und eine hochmolekulare, gelbe Verb., die sich leicht in die rote Base überführen läßt, bei Anwesenheit von Pyridin. — Bei Rkk. des Hydrosulfits äußert sich dieses teils als Sulfoxylat, teils als Sulfit. Die Vff. studierten daher

auch das *Verhalten von Natriumsulfit gegen Benzoylchlorid* und gegen letzteres plus Pyridin. Die Resultate waren folgende: Benzoyldisulfid entsteht nicht mit Sulfit, sondern nur mit Hydrosulfit. Dies ist also eine Sulfoxylatrk., wobei noch zweifelhaft bleibt, ob unzersetzte Sulfoxylatkomplexe zur Geltung kommen. Da sich stets S abscheidet, so ist es möglich, daß dieser eine Rolle spielt; er könnte den Sulfoxylatteil des Hydrosulfits ähnlich wie in wss. Lsg. (BINZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2051; C. **1905**. II. 293) unter B. von Na_2S zerstören und dann die Rk.:

$$2C_6H_5COCl + Na_2S + S = 2NaCl + (C_6H_5 \cdot CO)_2S_2$$

veranlassen. — Benzoesäureanhydrid, die rote und gelbe Base bilden sich sowohl unter dem Einfluß von Hydrosulfit, als auch von Sulfit. Hier kommt also beim Hydrosulfit lediglich der Sulfitcharakter zur Geltung:

$$2C_6H_5COCl + Na_2SO_3 = 2NaCl + (C_6H_5CO)_2O + SO_2.$$

Die rote und die gelbe Substanz entstehen auch bei Anwesenheit von *Pyridin* bei der *Einw. von schwefliger Säure auf Benzoylchlorid* (statt von Sulfit oder Hydrosulfit). In der roten, noch nicht mit aller Schärfe $C_{11}H_{10}N_2S$ zu formulierenden Base sind zwei, vielleicht aufgespaltene, Pyridinreste und ein S-Atom miteinander verbunden, ohne daß der O des SO_2 im Molekül ist. Die Rolle des Benzoylchlorids bei der Rk. ist noch nicht aufgeklärt, vielleicht liefert es ein C-Atom beim Aufbau; es ist nicht durch andere Säurechloride zu ersetzen. Die Hauptmenge des Benzoylchlorids wurde stets in Form von Benzoesäure wiedergefunden. — Die Analysen der (vielleicht nicht einheitlichen) gelben Substanz stimmen auf die Formel $C_{23}H_{16}O_6N_4S_4$; die Base läßt sich nicht umkrystallisieren, entweder sie wird von Solvenzien nicht aufgenommen oder in die rote Base umgewandelt. Auf einen komplizierten Bau dieser geschwefelten Pyridinderivate deutet ihr hoher F. hin.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) — *Benzoyldisulfid*; Krystalle (aus Methylal), F. 132° unter Rotfärbung. — Gelbe *Verb.* $C_{23}H_{16}O_6N_4S_4$ (?); kleinkrystallinische M., F. 242° unter Zers.; verwandelt sich beim Erwärmen mit NaOH, Pyridin oder Amylalkohol in die rote *Verbindung* $C_{11}H_{10}N_2S$ (?); tritt in zwei Modifikationen auf, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol leicht durch Auslesen voneinander trennen lassen; die blutroten Prismen gehen bei 120° in die rubinroten über; beide sind ll. in Pyridin, Eg., A., heißem W., unl. in Ä. F. 259°; färbt, in viel heißem W. gelöst, tannierte Baumwolle orange. — Wasserfreies Natriumsulfit wirkt bei Abwesenheit von Pyridin auf Benzoylchlorid bei 210° nicht wesentlich ein, krystallwasserhaltiges Sulfit gibt mit Benzoylchlorid u. Pyridin in stürmischer Rk. lediglich Benzoesäure, nicht die N-haltigen Körper; Letztere lassen sich am besten durch Überleiten von SO_2 über ein abgekühltes Gemisch von Pyridin u. Benzoylchlorid herstellen, wobei nicht Benzoesäureanhydrid entsteht; es bildet sich dabei auch Pyridinsulfit (?, sehr flüchtige u. hygroskopische Krystalle) und die rote Base als gelbes, sirupöses Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3855—60. 28/9. [5/8.] Berlin. Chem. Inst. der Handelshochschule.) BLOCH.

F. E. Polzeniusz, *Über die Stickstoffabsorption durch Calciumcarbid.* Eine richtige Erklärung der vom Vf. festgestellten beschleunigenden *Wirkung der Chloride*, insbesondere des $CaCl_2$, auf die N-Absorption durch CaC_2 ist noch nicht gefunden worden. Aus neueren Verss. glaubt er den Schluß ziehen zu dürfen, daß nur O-freie Calciumverbb. imstande sind, einen beschleunigenden Einfluß auf die N-Absorption durch Carbid auszuüben, u. zwar nur solche von verhältnismäßig niedrigem F., die also während des Glühens bei der betreffenden Temperatur teilweise dissoziiert sind. Alle anderen Verbb., wie z. B. Alkalichloride, Ferrichlorid, Alkalibromide und -jodide, beschleunigen die N-Absorption nur durch B. einer gewissen

Menge des entsprechenden Ca-Salzes. Dieser beschleunigende Einfluß ist desto größer, und die Temperatur der N-Absorption liegt um so tiefer, je niedriger die Schmelztemperatur des zugesetzten, bzw. sich bildenden Ca-Salzes, also je größer seine Dissoziation ist. So ist das am schwersten schmelzbare CaO ohne irgendwelchen Einfluß; desgleichen Oxyde der Alkalien, welche während des Glühens mit CaC_2 immer eine gewisse Menge freies Alkalimetall und CaO bilden; ferner das hoch schmelzende CaS und verschiedene Sulfide. CaF_2 (F. etwa 900°) und Fluoralkalien, die mit CaC_2 leicht CaF_2 bilden, wirken erst bei sehr hoher Temperatur etwas beschleunigend. $CaCl_2$, das fast 200° tiefer als CaF_2 schmilzt, wirkt stark beschleunigend, ebenso $FeCl_2$, das leicht $CaCl_2$ bildet. Chloride der Alkalien üben einen leicht bemerkbaren, aber viel schwächeren Einfluß aus, ausgenommen das LiCl, das nach BREDIG sehr stark beschleunigt; sein Einfluß dürfte auf die B. größerer Mengen von $CaCl_2$ und Lithiumnitrid zurückzuführen sein. Der Vf. hat auch technisch wichtige, beschleunigende Zusätze gefunden, welche nicht die unangenehmen hygroskopischen Eigenschaften des $CaCl_2$ zeigen.

Über den Verlauf des Prozesses glaubt der Vf., daß vielleicht das schmelzbare, zugesetzte Ca-Salz direkt die N-Bindung bewirkt; vielleicht reagieren die dissoziierten Anteile des geschmolzenen Ca-Salzes einerseits auf N, andererseits auf CaC_2, etwa nach folgenden Formeln:

$$3Ca^{++} + 2N = Ca_3N_2$$
$$6\overline{Cl} + 3CaC_2 = 3CaCl_2 + 6C,$$

und weiter verläuft die Rk. nach:

$$Ca_3N_2 + 4N + 6C = 3Ca(CN)_2 = 3CaCN_2 + 3C.$$

(Chem.-Ztg. **31**. 958—59. 25/9. Krakau. Landwirtschaftl. Versuchsstation d. Univ.) BLOCH.

Ewald Rasch, *Über Stickstoffverbrennung in dem Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse.* LE BLANC hat sich bei seinen Verss. über die Oxydation des N im Lichtbogen wahrscheinlich oxydabler Elektroden bedient (S. 282) und hat hierbei übersehen, daß die Benutzung von Oxydelektroden zur NO-Bildung bereits vom Vf. früher empfohlen worden ist (Physikal. Ztschr. **5**. 375; Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 162; C. **1903**. I. 753). Das hierbei benutzte Strömungsverfahren hat jedoch den ökonomischen Nachteil, daß zur Erwärmung der Gasmassen und zur B. des endothermen *Stickoxyds* eine große Wärmezufuhr erforderlich ist, während die Wärmeentw. bei der Oxydation des NO zu Salpetersäure verloren geht. Deswegen hat der Vf. Verss. angestellt, die B. des Stickoxyds, seine Oxydation und Kondensation in einem Gefäß vorzunehmen und den Lichtbogen zwischen einer Oxydelektrode und einer wss. Lsg. überschlagen zu lassen. Die Oxydelektrode aus feuerfesten Metalloxyden hat die Form eines in die Lösung tauchenden Rohres, durch welches die Luftzufuhr erfolgt, so daß der Lichtbogen unaufhörlich abgerissen und neu gebildet wird. Hierbei erwärmt sich das Reaktionsgefäß nur unmerklich. Es entsteht *Salpetersäure*, ohne daß die Stickoxydbildung nachweisbar wird. Bei gewissen Stromdichten stößt der Lichtbogen dicke weiße Dämpfe aus, die wie Dämpfe von Ammoniumnitrit aussehen, aber weder von W., noch von Schwefelsäure absorbiert werden. Möglicherweise liegt eine neue Stickstoffverb. vor. (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 669—74. 11/10. [10/9.].) SACKUR.

O. Scarpa, *Über die Synthese des Salpetrigsäureanhydrids nach der Helbigschen Methode.* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **12**. I. 166; C. **1903**. I. 949.) HELBIG läßt in fl. Luft Funken überspringen, wobei sich das Anhydrid in grünlichen Flocken ausscheidet. Doch platzt das Glas leicht an den Einschmelzstellen

der Pt-Drähte. Der Vf. verbessert die Apparatur, indem er auf das WEINHOLD-DEWARsche Gefäß einen dreifach durchbohrten Korkstopfen setzt. Durch 2 Öffnungen gehen die Glasröhren, welche am Ende die eingeschmolzenen Pt-Drähte tragen, durch die dritte entweichen die Gase. Die Pt-Drähte sind an dicke Cu-Drähte gelötet; der eine Pt-Draht ist vertikal, der andere ⊔-förmig und kann mittels einer Handhabe gedreht werden. Ein Ruhmkorff von 15 cm Funkenlänge wird mit Wechselstrom (150 Volt und 7 Amp.) betrieben. Die Entfernung der Pt-Drähte ist während des Vers. ca. 2 mm.

Es wird diskutiert, welche Rk. unter diesen Umständen zur B. des N_2O_3 führt. Nach der Ansicht des Vfs. bildet sich anfangs im Lichtbogen NO, das dann in der fl. Luft Sauerstoff aufnimmt und fast quantitativ N_2O_3 liefert. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 185—90. 29/8. 1907. [Juni 1904.] Neapel. Polytechnische Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Hackspill, *Reduktion der Ferri- und Chromichloride durch das Calcium.* (Vgl. O. P. WATTS, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1152; C. **1906**. II. 1222.) Auch dem Vf. gelang es nicht, eine Legierung von Fe und Ca durch Reduktion von $FeCl_3$ mittels Ca oder durch Erhitzen von Fe und Ca zu erhalten. $CrCl_3$ wird durch Ca zu metallischem *Chrom* reduziert, eine Legierung von Cr mit Ca bildet sich dagegen nicht, auch nicht beim Erhitzen von Cr und Ca. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 895—97. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

Giovanni Pellini, *Über das Quecksilberperoxyd.* Vf. hat die Angaben BREDIGs und VON ANTROPOWs (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 581; C. **1906**. II. 1039) über das *Quecksilbersuperoxyd* bestätigen können. Die Analyse desselben geschah in der Weise, daß ein Teil des Peroxyd-Nd. in eine mit H_2SO_4 angesäuerte KJ-Lsg. gegeben, wobei sich das Peroxyd unter J-Abscheidung löste, die Lsg. nach etwa 1 Stunde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem beliebigen Teil desselben das Jod mit Natriumhyposulfit titriert, bezw. in der übrigen Fl. das Hg als HgS bestimmt wurde. Die Darst. des Peroxyds gelingt auch in folgender Weise: Zu 5 ccm einer alkoh. $HgCl_2$-Lsg. (32 g $HgCl_2$ in 100 ccm Lsg.) gibt man 10 ccm 30%ig. H_2O_2, dann etwas A. und zu der auf 0° abgekühlten Lsg. die theoretische Menge alkoh. KOH, die zur Fällung von HgO nötig ist. Nach dem Durchschütteln wird der zuerst gelbe Nd. rot. Man wäscht am besten mit 0° k. wasserfreiem Ä. Das so erhaltene HgO_2 ist eine ziegelrote, amorphe M., mit W. sich langsam in O, H_2O_2 und gelbes HgO zers., l. in SS. unter B. von Mercurisalzen und H_2O_2, $KMnO_4$ entfärbend. Die verhältnismäßig geringe Beständigkeit des HgO_2 steht mit dem schwach positiven Charakter dieses Elements in Einklang, wie überhaupt die Peroxyde von Hg, Mg, Zn u. Cd in ihrem Verhalten ihrer Stellung im periodischen System entsprechen. Den von BREDIG vorgeschlagenen Namen *Peroxydate* (l. c.) für diese Körperklasse der Peroxyde, hält Vf. für überflüssig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 408—12. 15/9. Padua. Allgemein. chem. Univ. Inst. ROTH-Cöthen.

Marcel Guichard, *Über das Kupferjodür.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 897—900. 20/8.—5/9. — C. **1907**. II. 781.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die Methylderivate des Äthylalkohols hinsichtlich der Fähigkeit der Haloidester zur Isomerisierung.* Während die Alkohole und ihre Essigester strukturell beständig sind, isomerisieren sich die korrespondierenden Haloidester leicht, zum wenigsten durch eine Wanderung des Halogens an ein wasserstoffärmeres

Kohlenstoffatom, bisweilen unter gleichzeitiger struktureller Veränderung der Kohlenstoffkette. So isomerisiert sich z. B. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$ zu $CH_3 \cdot CHX \cdot CH_3$, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2X$ zu $(CH_3)_2CX \cdot CH_3$, $(CH_3)_3C \cdot CH_2X$ zu $(CH_3)_2CX \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Vf. studierte diese Isomerisierungen in bezug auf ihre Beziehungen zur Struktur der betreffenden Verbb. zunächst an den Haloidestern der verschiedenen Methylderivate des Äthylalkohols. Hierbei stellte sich heraus, daß die Isomerisierung der Haloidester sich — wenn sie möglich ist — um so leichter vollzieht, je weniger H-Atome sich in der Nähe der Haloidestergruppe oder in dieser selbst befinden. In dieser Beziehung sind die trimethylierten Haloidester besonders bemerkenswert. Ebenso läßt sich hier von neuem die Beobachtung machen, daß eine lange Kohlenstoffkette durch die reichliche Ggw. von H besonders beständig wird.

Der Einfluß der Einlagerung von CH_2-Gruppen in die isomerisierbaren Systeme läßt sich noch nicht mit völliger Sicherheit erkennen. Immerhin scheint die Verlängerung der Kette den am meisten zur Umlagerung befähigten Systemen eine relative Beständigkeit zu verleihen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 547—49. [23/9.*].) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, *Über den Isomerisationspunkt der Derivate der sekundären und tertiären Pinakolinalkohole.* Vf. sucht die Frage zu entscheiden, ob die *B. der zwei Kohlenwasserstoffe* $(CH_3)_3CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ und $(CH_3)_2C : C(CH_3)_2$ aus dem *Pinakolinalkohol*, $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, seine Ursache in einer molekularen Umlagerung während der Bromierung des Alkohols oder während der Verseifung des Bromids hat, und untersucht systematisch das Tetramethyläthylenbromhydrin und das Pinakolinalkoholbromid und ihr Verhalten beim Erhitzen mit geschmolzenem K-Acetat im Rohr. Aus beiden Verbb. entstehen ca. 84% symm. KW-stoffe, aus der ersten außerdem noch 16% tertiärer Alkohol, aus der zweiten 10% tertiärer Alkohol und 6% eines sehr schwer angreifbaren Bromids. Vf. schließt, daß der unsymm. Alkohol $(CH_3)_3C \cdot CHOH \cdot CH_3$ bei der Einw. von HBr 94% symm. Bromid, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH(CH_3)_2$, liefert und 6% unsymm. Bromid, daß dies letztere sich aber bei der Abspaltung von HBr teilweise isomerisiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 575—86. 5/6. [26/4.] Gent.) LEIMBACH.

F. M. Jaeger, *Über die Estersalze der fetten Säuren mit den Phytosterinen des Calabarfettes und über die analogen Derivate des Cholesterins, welche drei beständige flüssige Phasen besitzen.* Vf. hat das *Heptylat* und *Nonylat des Cholesterins* synthetisch dargestellt, indem er mehrere Stunden lang das umkrystallisierte reine Cholesterin mit den gereinigten Fettsäuren erhitzte, u. ebenso auch das *Laurat, Myristat, Palmitat* und *Stearat* des Cholesterins erhalten. Vollkommen rein werden diese Estersalze beim Umkrystallisieren aus einem Gemenge von absol. Ä. und A. oder von Äthylacetat und A. Sie krystallisieren in Form sehr zierlicher, schimmernder Blättchen. Das Laurat, Heptylat und Nonylat wird am häufigsten in Form von langen Nädelchen erhalten. Die meisten dieser Estersalze zeigen mehrere fl. Phasen, welche zur geschmolzenen isotropen M. im stabilen Gleichgewicht stehen. Zur Unters. dieser Verhältnisse wendet Vf. die mikrophysikalische u. die thermometrische Methode an, von denen sich die letztere besonders für quantitative Bestst. eignet. Das *thermometrische Verhalten* des *Cholesterinheptylats* ist ganz das des Caprylats. Die isotrope fl. Phase erstarrt plötzlich bei 110,5°. Der Übergangspunkt für die anisotrope, labile Phase ist nur wenig niedriger. Das *Nonylat* besitzt geschmolzen bei 90° die Konsistenz von Glycerin. Die fl. Phase ist völlig klar u. isotrop. Bei 89,5° beobachtet man eine fl. anisotrope Phase *B* von gräulicher Farbe, die gegenüber der fl. isotropen Phase beständig ist, beim Abkühlen aber mehr und mehr sirupartig wird, bis sie sich bei 72,8° in eine zweite fl., anisotrope Phase *A* mit

stärkerer Doppelbrechung umwandelt. Hand in Hand mit dieser Umwandlung geht ein prächtiges Farbenspiel. Bei weiterer Temperaturerniedrigung wird die Masse durchsichtig, hornartig, aber erst nach einer Anzahl Stunden lassen sich Sphärolithe beobachten, die sich mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,000 035—0,000 070 mm in der Sekunde fortbewegen. Das *Laurat des Cholesterins* ist geschmolzen bei 100° isotrop und von der Konsistenz des Glycerins, nimmt aber mit Erniedrigung der Temperatur an Viscosität zu. Bei 87,5° beobachtet man plötzlich eine violette und grüne Opalescenz, die schließlich die ganze M. durchdringt, so daß diese das Aussehen einer doppelbrechenden Emulsion annimmt. Ihre Viscosität nimmt weiter zu. Bei 82,2° erstarrt die erhaltene fl. Phase unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentw. Erwärmt man umgekehrt die feste Phase, so erweicht sie allmählich und wird identisch mit der anisotropen Phase *A*. Bei 86° erreicht die Viscosität ihr Maximum, die M. ist undurchsichtig, aber Opalescenz läßt sich nicht beobachten. Noch bei 90° ist die M. anisotrop, bei 90,6° aber wird sie isotrop und klar. Vf. hat an dem Laurat allgemein festgestellt, daß man eine Substanz über ihren F. erhitzen kann, ohne daß sie schmilzt.

Das *Myristat des Cholesterins* ist bei 85° dickflüssig wie Paraffinöl, wird beim Abkühlen klebriger und geht bei 82,6° in eine emulsionähnliche, anisotrope Phase *A* mit beträchtlicher Doppelbrechung über. Dabei beginnt es, bläulich zu opalescieren. Bei weiterer Abkühlung wird *A* hornartig u. verhält sich wie das Nonylat. Geht man von der festen Phase *S* aus, so verhält es sich mehr wie das Laurat und verwandelt sich, bevor es zur Phase *L* kommt, in eine beständige anisotrope Phase *B* mit schwächerer Doppelbrechung als Phase *A*. Als Übergangstemperatur nimmt Vf. ca. 80° an. Das *Palmitat* schm. bei 80° zu einer isotropen, klaren, fl. Phase *L* von Zuckersirupkonsistenz, wird wenig unter 80° gelatineartig, grün opalescierend, doppelbrechend und durchscheinend, bei noch niedrigerer Temperatur aber gewinnt es das Aussehen einer doppelbrechenden Emulsion, um bei 77,2° unter meßbarer Wärmeentw. zu erstarren. Läßt man umgekehrt die feste Phase schm., so kann man wieder eine zweite fl. anisotrope Phase *B* neben *A* und beständig gegenüber *L* bei ca. 78° durchlaufen. Das geschmolzene *Stearat* wird gewöhnlich bei 81° direkt fest, und nur bei sehr rascher Abkühlung zeigt sich eine, nach einer Privatmitteilung LEHMANNS zwei sehr labile fl. anisotrope Phasen. Auch u. Mk. hat Vf. das Verhalten der genannten Cholesterinderivate untersucht und beschreibt es genau.

Das *α-Phytosterin* ist zu ca. 90% im natürlichen Phytosterinextrakt des Calabarfettes, ist identisch mit dem Sitosterin des Weizens und wahrscheinlich ein Bestandteil fast aller pflanzlichen Öle. Die Krystalle, F. 136°, zeigen, besonders wenn sie klein sind, u. Mk. oft die leuchtendsten Farben und ein nur im Kern schwarzes, sonst gefärbtes Kreuz. Ein Zusatz von Cholesterin läßt die Farben schwächer werden und erhöht den F. Eine F.-Erhöhung beobachtet man auch bei Zusatz von β-Phytosterin, F. 170°, des Calabarfettes, das trotz Unterschiedes in der krystallographischen Symmetrie eine fortgesetzte Reihe von Mischkrystallen mit α-Phytosterin liefert. Eine vollständige Trennung der beiden Phytosterine ist deshalb auch nur auf chemischem Wege möglich, nach WINDAUS durch Bromieren in Eg.-Lsg. und fraktionierte Krystallisation des weniger l. Tetrabrom-β-phytosterinacetats und des ll. Dibrom-α phytosterinacetats, aus denen man dann mit Zn in Eg. und durch darauffolgende Verseifung die beiden Phytosterine regeneriert. Die Krystalle der Estersalze des β-Phytosterins sind durchweg besser entwickelt als die des α-Phytosterins. Es sind fast immer schimmernde, sehr zierliche Blättchen, die sich bei Druck leicht biegen, und nur das Isobutyrat krystallisiert in langen, feinen Nädelchen, das Isovalerat aber und das n. Valerat bilden zierliche, abgeplattete, durchscheinende Kryställchen. Vf. hat in Verbesserung der früheren Schmelz-

punktskurve einer Mischung des Calabarphytosterins und Cholesterins (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 334; C. **1907**. I. 13) von neuem die Schmelzpunktskurve für die Mischungen der α- u. der β-Verb. mit Cholesterin getrennt bestimmt (vgl. Fig. im Original), ist aber im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis gekommen wie früher (Chemisch Weekblad **4**. 1; C. **1907**. I. 703), daß die BÖMERsche Phytosterylacetatmethode immer zweifelhaft ist, wenn die Verfälschung ca. 50% Phytosterin überschreitet.

Die *Formiate*, *Acetate* und vielleicht auch die *Propionate* der beiden Phytosterine zeigen keine anisotropen, fl. Phasen. Es erstarrt das *α-Formiat* bei 102,5°, das *β-Formiat* bei 125,1°, das *α-Acetat* bei 127,1°, das *β-Acetat* bei 141,2°, das *α-Propionat* bei 107°, das *β-Propionat* bei 123°. Ihr F. liegt etwas höher. Das α-Propionat zeigt, rasch abgekühlt, glänzende Farben, so daß Vf. an die Möglichkeit einer labilen anisotropen, fl. Phase dachte. Die intensiven Farben bleiben aber unbegrenzte Zeit bestehen, und die mikroskopische Unters. ergibt, daß die Ursache dieser Erscheinung in der Krystallisationsart zu suchen ist, in der B. zahlreicher linksdrehender Sphärolithe. Dieselbe Erscheinung aber viel schwächer zeigen auch die Formiate und Acetate.

Vom n. Butyrat an bilden die *Estersalze des α-Phytosterins* fl., anisotrope Phasen unter sehr günstigen Umständen. Das n. *Butyrat* schm. bei 89,5° zu einer undurchsichtigen, doppelbrechenden, Fl. *A*, um bei 90,6° isotrop u. völlig klar zu werden. Kühlt man diese Phase *L* langsam ab, so nimmt ihre Viscosität mehr und mehr zu, ohne daß sie sich sonst verändert, bei 80° aber erstarrt die inzwischen anisotrop und sehr klebrig gewordene Fl. plötzlich zu Krystallen, während die Temperatur auf 85° steigt. Kühlt man *L* sehr rasch ab, so erhält man eine doppelbrechende, weiche und sehr klebrige M. von bläulicher Opalescenz, die erst nach langer Zeit Krystalle abscheidet. Das *Isobutyrat* schm. bei 101,4° zu einer trüben und sehr klebrigen Fl., die bei weiterem Erhitzen die Konsistenz von Paraffinöl annimmt und bei ca. 103,2° isotrop wird. Diese Phase *L* bleibt isotrop u. durchsichtig, wenn man sie abkühlt, und wird nur klebriger, bei 80,4° aber wird sie anisotrop und hat die Konsistenz von Glycerin, bei 73° von Butter. Bei 66° kann man das Thermometer kaum mehr bewegen, bei 65° aber erstarrt die ganze Masse plötzlich in langen, feinen Nadeln, u. die Temperatur steigt auf 68,8°. Bei raschem Abkühlen der Phase *L* wird sie sehr klebrig, doppelbrechend und undurchsichtig und krystallisiert erst nach vielen Stunden.

Die Krystalle des n. *Valerats* erweichen bei ca. 48°, werden butterartig bei ca. 54°, sind bei 80° fast fl. und anisotrop und sind bei 85° in eine doppelbrechende Fl. verwandelt. Bei 97,5° wird die M. klar und isotrop und wie Paraffinöl. Beim Abkühlen erscheint bei 87,3° die anisotrope, fl. Phase, bei 80° wird die M. butterartig, bei 66° fast unbewegbar, aber selbst bei Zimmertemperatur erscheinen erst nach ca. 24 Stunden Krystalle. Das *Isovalerat* erweicht bei ca. 45° u. bildet bei 81° eine isotrope, fl. Phase; kühlt man diese aber ab, so wird sie bei 78,1° undurchsichtig und anisotrop, bildet aber erst nach 24 Stunden feste Krystalle. Das *Caproat* krystallisiert in harten, schimmernden, farblosen Krystallen, die bei ca. 66° erweichen, bei 73° eine völlig fl. und anisotrope Phase bilden, um sich bei 74° in eine isotrope Fl. *L* zu verwandeln. Beim Abkühlen wird die Phase *L* von 66° ab anisotrop, ohne aber sehr an Viscosität zuzunehmen. Der E. ist 62°. Das *Caprylat* wird bei 70° weich, bei 73° fl. u. doppelbrechend, bei ca. 75° klar u. isotrop u. paraffinölähnlich. Beim Abkühlen bleibt die isotrope Fl. bis 68,3° klar, wird dann anisotrop u. bei 65° unter Temperatursteigerung auf 68,5° fest. Das *Caprat* zers. sich beim Erhitzen. Bei ca. 76° wird es weich, bei 77° fl. und anisotrop, bei 79,5° isotrop u. durchscheinend. Beim Abkühlen erstarrt die isotrope M. plötzlich bei 68°, während das Thermometer auf 73,8° steigt.

Vf. hat auch die α-Phytosterinester u. Mk. untersucht und beschreibt genau die Erscheinungen bei der Krystallisation, unter anderen auch das Auftreten fließender Krystalle. Für das n. Valerat hat er auch die Abscheidung aus Äthylacetat bei Zusatz von Aceton untersucht und hat gefunden, daß es sich nicht in Form von Krystallen, sondern in Form einer doppelbrechenden, sehr klebrigen Fl. abscheidet, die aus vielen kleinen, anisotropen, flüssigen Kügelchen besteht, die rasch fest werden.

Das n. *Butyrat des β-Phytosterins* fängt bei 114° an zu erweichen und wird bei 118° isotrop und fl. wie Paraffinöl. Beim Abkühlen bleibt die geschmolzene M. bis 110,2° isotrop und klar, verwandelt sich dann aber in sphärolithische Krystalle, während das Thermometer auf 112,2° steigt. Das *Isobutyrat des β-Phytosterins* krystallisiert in farblosen, harten, durchscheinenden Krystallen oder aus Schmelzfluß in feinen Nädelchen. Bei 143° erweichen sie, werden bei 147° fl. und anisotrop und bei 148,2° isotrop. Beim Abkühlen bleibt die geschmolzene M. klar und isotrop, bis sie bei 141° plötzlich erstarrt, während das Thermometer auf 143,5° steigt. U. Mk. zeigt es sich, daß die Krystalle wie die des Acetats in kreisförmigen Schichten angeordnet sind. Das n. *Valerat des β-Phytosterins* krystallisiert in harten, parallelogrammatischen, zierlichen Täfelchen, die bei 125° weich, bei 127,6° fl., aber doppelbrechend, bei 128° isotrop werden. Beim Abkühlen bleibt die geschmolzene M. völlig durchsichtig, bis sie bei 122,3° plötzlich krystallisiert. Kühlt man aber rasch ab, so beobachtet man vor dem Erstarren eine fl., anisotrope Phase, die zur festen Phase in veränderlichem Gleichgewicht steht. Das *Isovalerat* wird bei ca. 122° weich, bei 125,5° fl. und anisotrop, bei 126,5° durchscheinend isotrop. Beim Abkühlen bleibt die M. isotrop, um bei 121,3° plötzlich zu erstarren.

Für das *spezifische Rotationsvermögen* seiner Estersalze hat Vf. folgende Werte aus seinen Beobachtungen berechnet:

	α-Phytosterin in Bzl.	β-Phytosterin in Bzl.	Cholesterin in Chlf.	Cholesterin in Bzl.
Formiat	—57° 21′	—52° 36′	—49° 45′	—51° 57′
Acetat	—37° 40′	—49° 27½′	—42° 1′	—42° 52½′
Propionat	—37° 31′	—47° 52′	—39° 27′	—35° 42′
n. Butyrat	—35° 59′	—43° 49′	—29° 9′	—27° 41′
Isobutyrat	—36° 34′	—46° 29′	—36° 5′	—36° 25′
n. Valerat	—33° 20′	—41° 48′	—34° 14′	—36° 0′
Isovalerat	—31° 59′	—40° 21′	—40° 59′	—33° 38′
Caproat	—32° 2½′	—	—37° 5′	—34° 43′
Heptylat	—	—	—29° 53′	—33° 41′
Caprylat	—30° 55′	—	—33° 38′	—32° 50′
Nonylat	—	—	—33° 43′	—31° 22′
Caprat	—	—	—32° 42′	—28° 26′
Laurat	—	—	—27° 45′	—28° 0′
Myristat	—	—	—26° 11′	—25° 23′
Palmitat	—	—	—25° 35′	—26° 13′
Stearat	—	—	—21° 16′	—21° 46′

Auch das n. *Butyrat des Cyclocholesterins* liefert drei fl., beständige, anisotrope Phasen und dieselben Erscheinungen glänzender Färbung wie die Cholesterinestersalze. Das *Cyclocholesterinacetat* bildet sehr harte, farblose Blättchen. Geschmolzen zeigt es beim Abkühlen nicht die für das Cholesterinderivat charakteristischen Farben u. erstarrt erst nach langer Zeit. Die isotrope M. wird an einigen Stellen anisotrop infolge der B. sehr kleiner, fast unsichtbarer Nädelchen, fl. Krystalle aber sind nicht zu sehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 311—56. August. [Februar.] Zaandam.) LEIMBACH.

Louis Henry, *Über die primären normalen Oxy- und Äthoxybutylamine.* (Mitbearbeitet von **Aug. Dewael.**) Das bisher unbekannte *γ-Äthoxybutylamin*, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, läßt sich leicht durch Anlagerung von H an n-Äthoxybuttersäurenitril, $NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, nach der Methode von LADENBURG gewinnen; es ist eine farblose, in W. l. Fl. von unangenehmem Geruch und hat Kp_{746}. 153—154°, D^{20}. 0,864, n_D = 1,42751. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 384—97. 15/7. [7/5.*].) HENLE.

W. Fraenkel, *Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters.* Vf. beschreibt ausführlicher seine auf Anregung von BREDIG ausgeführten kinetischen Verss. über die Zers. des *Diazoessigesters* in Ggw. von verd. SS. nach der Gleichung:

$$N_2CHOOC_2H_5 + H_2O = N_2 + (OH)CH_2COOC_2H_5.$$

Diese Rk. erwies sich als Fall einer empfindlichen *Katalyse durch Wasserstoffion* (cf. die kurze Mitteilung Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 525; C. **1905**. II. 805). Um wesentliche Störungen des Verlaufs der Rk. zu vermeiden, muß der Ester sehr rein sein. Vf. empfiehlt, bei der Darst. die Wasserdampfdest. im Vakuum vorzunehmen, so daß man bei 30—35° arbeiten kann. Der Diazoessigester ist wenig haltbar, am besten gelingt die Aufbewahrung ohne Zers. über festem Barythydrat. Die kinetischen Verss. werden in Platingefäßen oder in mit Paraffin überzogenen Glasgefäßen vorgenommen, da bei den kleineren Säurekonzentrationen der Alkaligehalt von Glasgefäßen große Störungen verursacht. Es wird die in einer bestimmten Zeit nach obiger Gleichung entwickelte N_2-Menge gemessen. Aus den Messungen geht zunächst hervor, daß die Rk. als Gleichung erster Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante ist bei konstanter Temperatur genau proportional der Konzentration der H-Ionen. Aus den Unterss. einer großen Anzahl von SS. ergibt sich in sehr guter Übereinstimmung die auf die Konzentration 1 des Wasserstoffions bezogene Konstante bei 25° zu 38,5. Bei schwachen SS. bewirkt Zusatz von Neutralsalz die durch die Ionentheorie verlangte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit; erfolgt dagegen in Salpetersäure Zusatz von Nitrat, so ergeben sich Störungen. Gleiche Störungen zeigen sich, wenn man versucht, die H-Konzentration von salz- oder schwefelsauren Lsgg. zu bestimmen. Es treten hier Nebenrkk. auf, wahrscheinlich durch B. von Säureestern, die noch näher untersucht werden sollen. Verss., ob das Cl, auch wenn es nicht als Ion vorhanden ist, diese Nebenrkk. eingeht, bleiben erfolglos, da es sich herausstellt, daß der Diazoessigester sowohl *Quecksilberchlorid*, als auch *Kupferchlorid* unter stürmischer N_2-Entw. zu den entsprechenden Chlorüren reduziert.

Der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoessigesters in sauren, wss. Lsgg. ergibt sich zwischen 15 u. 45° zu 2,5 pro 10°. — Zusatz von A. zu der sauren, wss. Lsg. des Esters wirkt verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit. — In absol. *Alkohol* ist die Rk. eine andere, indem in obiger Gleichung statt HO_2 A. an die Stelle des entwickelten N tritt. Die Geschwindigkeit ist demnach in absol. alkoh. Lsg. eine andere. Setzt man aber zu dem absol. (nach der WINCKLERschen Methode hergestellten) A. nur sehr wenig W. (0,18%), so wirkt die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner. Geringe Mengen *Wasser* wirken also auf die in absol. A. verlaufende Rk. stark verzögernd (cf. die kurze Mitteilung des Vfs. darüber Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1576; C. **1906**. II. 106).

Die Methode der Zers. des Diazoessigesters in wss. Lsgg. wird (als Ersatz der üblichen Methode der Zuckerinversion u. der Methylacetatkatalyse) *zur Best. kleiner Wasserstoffionkonzentrationen* empfohlen. Für H-Konzentrationen von $^1/_{500}$—$^1/_{5000}$-n. hat dabei die beschriebene Methode vor der älteren den Vorteil, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur viel rascher verläuft. Allerdings dürfen Halogenionen u.

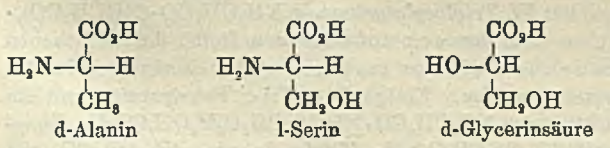
Sulfationen nicht zugegen sein. (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 202—36. 6/8. [Mai.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) BRILL.

F. Bodroux u. **F. Taboury**, *Einwirkung einiger α-Jodfettsäureester auf Phenylamin- und o-Toluidinmagnesiumjodid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 911—14. 20/8.—5/9. — C. **1907**. II. 804.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux und **F. Taboury**, *Umwandlung der Ester der α-Bromfettsäuren in die Ester der α-Jodfettsäuren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 387.) Nachzutragen ist folgendes: *α-Jodpropionsäureäthylester*, Kp_{765}. 181—183° unter teilweiser Zers. — *α-Jodbuttersäureäthylester*, Kp. 195—198° unter teilweiser Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 909—11. 20/8.—5/9. Poitiers. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

J. Chassagne, *Einwirkung der α-Chloracetessigester auf die Natriumcyanessigester.* (Vgl. HALLER und BARTHE, C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1413; C. **88**. 893.) Aus α-Chloracetessigsäureäthylester und Natriumcyanessigsäureäthylester in Ggw. von A. entsteht bei gewöhnlicher Temperatur *Acetylcyanbernsteinsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, weiße Krystalle aus A., F. 83,5—84,5° (korr.). In analoger Weise bildet sich aus α-Chloracetessigsäuremethylester und Natriumcyanessigsäuremethylester in Ggw. von Holzgeist der *Acetylcyanbernsteinsäuremethylester*, F. 89,5—90,5° (korr.), aus α-Chloracetessigsäureäthylester und Natriumcyanessigsäuremethylester der *Acetylcyanbernsteinsäureäthylmethylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(CN) \cdot COOCH_3$, F. 93,5—94,5° (korr.) und aus α-Chloracetessigsäuremethylester und Natriumcyanessigsäureäthylester der *Acetylcyanbernsteinsäuremethyläthylester*, $CH_3OOC \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, F. 88,5—89,5°. Da diese Körper in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ nicht rot gefärbt werden, kommt ihnen vielleicht die Enolform zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 914—16. 20/8.—5/9. [24/6.] Nancy. Chem. Lab. d. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und **Karl Raske**, *Verwandlung des l-Serins in d-Alanin.* Der aus dem inaktiven, salzsauren Serinmethylester durch PCl_5 gewonnenen Substanz (E. FISCHER, JACOBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1059; C. **1907**. I. 1318) kommt tatsächlich die vermutete Struktur $ClCH_2 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot CO_2CH_3$ zu; mit ihrer Hilfe kann man racemisches (und in gleicher Weise aktives) Serin in Alanin überführen. Wird nämlich der Ester mit starker HCl erhitzt, so entsteht das Hydrochlorid der *α-Amino-β-chlorpropionsäure*, $ClCH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Diese läßt sich aus dem Salz durch NH_3 (oder LiOH) leicht in Freiheit setzen. Bei längerer Einw. von NH_3 verwandelt sie sich in Diaminopropionsäure, $NH_2CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, und durch Behandlung mit Na_2Hg in schwach saurer (schwefelsaurer) Lsg. in Alanin. Beachtenswert ist ihre ziemlich große Beständigkeit, wodurch sie sich vom nahe verwandten Chloräthylamin, $ClCH_2 \cdot CH_2NH_2$, unterscheidet. — Bei der Darst. der Cl-Verb. und bei der Reduktion mit Na_2Hg bleibt die optische Aktivität erhalten, und es ergab sich so, daß aus dem in der Natur vorkommenden l-Serin das ebenfalls natürliche d-Alanin entsteht. Ein Wechsel der Konfiguration bei diesen Verwandlungen ist unwahrscheinlich. Mithin ergibt sich für *d-Alanin* nebenst. sterische Formel:



d-Alanin l-Serin d-Glycerinsäure

d-Alanin u. l-Serin sind die ersten natürlichen Aminosäuren, deren Konfiguration, bezogen auf Glucose, festgestellt werden konnte. Als Vermittler dienten dabei Glycerinsäure u. Weinsäure, u. Voraussetzung für die ganze

Ableitung ist die Annahme, daß bezüglich dieser beiden SS. kein Fehlschluß stattgefunden hat. — Aus der Konfiguration des d-Alanins läßt sich unmittelbar diejenige der d-Milchsäure, die daraus mit HNO_2 entsteht, ableiten. Die Verwandlungsfähigkeit der Aminochlorpropionsäure bietet die Möglichkeit, auch noch für andere wichtige Aminosäuren die Konfiguration zu ermitteln; z. B. geht der Racemkörper mit $Ba(SH)_2$ in ein dem Cystin sehr ähnliches Prod. über. — Die aktive Aminochlorpropionsäure, welche aus l-Serin entsteht, dreht ebenso wie jenes in wss. Lsg. nach links und ist deshalb als l-Verb. zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) — *l-α-Amino-β-chlorpropionsäure*, $C_3H_6O_2NCl$ (Mol.-Gew. 123,5); prismenähnliche oder tafelähnliche, süß schmeckende Krystalle (aus w. W.), prismatische Krystalle (aus W. + A.), bräunt sich gegen 160°, sintert von 170° an und zers. sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; ll. in h. W., sll. in Alkalien; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = —15,46°. — Ag-Salz; fast farblose, krystallinische M., ll. in NH_3 u. HNO_3. — $C_3H_6O_2NCl \cdot HCl$; krystallinisch, sintert gegen 190°, färbt sich u. zers. sich bei höherer Temperatur vollständig; sll. in W. u. Methylalkohol, l. in A.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +0,7°. — *HCl-Salz des Methylesters*, $C_4H_9O_2NCl_2$ (174); farblose, büschel- oder sternförmig verwachsene Nadeln (aus h. A.), färbt sich gegen 150°; F. 157° unter Aufschäumen und Rotbraunfärbung; sll. in W. und h. A. — *d-Alanin*, $C_3H_7O_2N$; $[\alpha]_D^{22}$ von reinstem = +2,7°. — *dl-α-Amino-β-chlorpropionsäure*, mkr., wetzsteinförmige Krystalle (aus W. + A.), F. 160° unter Aufschäumen, leichter l. in W. als die l-Verb. — *HCl-Salz des Methylesters*; Nadeln (aus Methylalkohol + Ä.), F. 134° unter Gasentw. u. Braunfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3717—24. 28/9. [10/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden.* XXI. *Derivate des Tyrosins und der Glutaminsäure.* (XX. u. XIX. vgl. ABDERHALDEN, KEMPE u. E. FISCHER etc., S. 462 u. 457.) Der Vf. studierte die höheren Polypeptide des Tyrosins u. untersuchte deshalb das Tripeptid *d-Alanylglycyl-l-tyrosin*, $CH_3CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$, und das Pentapeptid *l-Leucyltriglycyl-l-tyrosin*, $C_4H_9 \cdot CH(NH_2)CO \cdot (NHCH_2CO)_3 \cdot NHCH(CH_2 \cdot C_6H_4OH) \cdot CO_2H$. Beide sind dem früher beschriebenen Glycyltyrosin ähnlich, unterscheiden sich von ihm jedoch durch die Fällbarkeit mit $(NH_4)_2SO_4$ aus wss. Lsg., die beim Pentapeptid auch in verd. Lsg., beim Tripeptid nur in sehr konz. und ganz k. Lsg. stattfindet. (Das gleiche Verhalten zeigt auch das beim Abbau von Seidenfibroin erhaltene Tetrapeptid aus 2 Mol. Glycin, 1 Mol. d-Alanin u. 1 Mol. Tyrosin; vgl. E. FISCHER, ABDERHALDEN, S. 545 und 1636, weiter neuerdings hergestelltes Di-l-leucylcystin.) Beide Körper gleichen darin den Albumosen, für welche die Abscheidung durch $(NH_4)_2SO_4$, NaCl etc. als charakteristisch angesehen wird. — Es ist jetzt gelungen, ein schön krystallisierendes Polypeptid der in vielen Proteinen in erheblicher Menge enthaltenen Glutaminsäure, *l-Leucyl-d-glutaminsäure*, nach Verss. von **Theodor Johnson** herzustellen. Ihr Studium hat zu einer neuen allgemeinen Methode für die Abscheidung von Polypeptiden der Glutaminsäure (und der Asparaginsäure) durch Fällung mit Silberlsg. geführt, z. B. bei Glycyl-d-glutaminsäure und der entsprechenden Chloracetylglutaminsäure. — Um einfache Formen der Amide von Derivaten der Polypeptide kennen zu lernen, hat Vf. *Triglycylglycinamid*, $NH_2CH_2CO \cdot (NHCH_2CO)_3 \cdot NHCH_2CO \cdot NH_2$, dargestellt. — An der weit aufsteigenden Reihe der künstlichen Polypeptide läßt sich die Brauchbarkeit der modernen Molekulargewichtsbestst. für komplizierte Systeme prüfen. Einige Di-, Tri-, Tetrapeptide und ein Hexapeptid, nämlich *Glycyl-l-tyrosin*, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)CO_2H$, *Diglycylglycin*, $NH_2CH_2CO \cdot NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO_2H$, *Triglycylglycin*, $NH_2CH_2CO \cdot (NHCH_2CO)_2 \cdot NHCH_2CO_2H$, *Leucyldiglycylglycin*, $C_4H_9CH(NH_2)CO \cdot (NHCH_2CO)_2 \cdot NHCH_2$

CO_2H, *l-Alanyldiglycyl-l-alanylglycylglycin*, $NH_2CH(CH_3)CO\cdot(NHCH_2CO)_2\cdot NHCH(CH_3)CO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH_2CO_2H$, und *Glycyl-d-valinanhydrid*, gaben nach der Gefrierpunktsmethode in wss. Lsg. (K = 19) leidlich stimmende, aber niedrigere als die berechneten Werte für das aus chemischen Gründen abgeleitete Molekulargewicht.

Experimenteller Teil. *d-Brompropionylglycyl-l-tyrosin*, $C_{14}H_{17}O_5N_3Br$ = $CH_3CHBrCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)\cdot CO_2H$ (Mol.-Gew. 373,1); entsteht aus Glycyl-l-tyrosin in $^1/_1$-n. NaOH, d-Brompropionylchlorid und NaOH. Häufig zu Drusen verwachsene, lanzettförmige Blättchen (aus W.), F. 155° (korr. 157°), ll. in A., Aceton, Essigester und h. W., wl. in Ä. und PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +49,4° (±0,4°) und +50,6° (±0,5°); geht, gel. in 25%igem NH_3, bei $3^1/_2$-tägigem Stehen bei 25° in *d-Alanylglycyl-l-tyrosin*, $C_{14}H_{19}O_5N_3$ = $CH_3CH(NH_2)CO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)\cdot CO_2H$ (309,2), über. Amorphes, ziemlich körniges Pulver (aus A.), schäumt von 140° ab auf, wird bei 180° gelb und dann braun; sll. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +40,0° (±0,5) und +41,9° (±0,4°); gibt die MILLONsche und die Biuretrk.; gibt in konz. Lsg., außer mit $(NH_4)_2SO_4$, noch mit Tannin Fällung. — *d-α-Bromisocapronyltriglycyl-l-tyrosin*, $C_{21}H_{29}O_7N_4Br$ = $C_4H_9CHBrCO\cdot(NHCH_2CO)_3\cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)\cdot CO_2H$ (529,2); aus einer gekühlten Lösung von l-Tyrosin in $^1/_1$-n. NaOH, d-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid und $^1/_1$-n. NaOH. Undeutliche Nadeln (aus W.), zu Büscheln verwachsene Nädelchen (aus A.), wird im lufttrockenen Zustand bei 100° weich u. schm. gegen 115° unter Schäumen; die bei 78° im Vakuum über P_2O_5 vom Krystallwasser befreite Substanz sintert von 100° ab, wird dunkelgelb und braun und ist bei 220° ohne Gasentw. geschmolzen; ll. in h. W., A., Aceton und w. Essigester, wl. in k. W. und A., swl. in Ä.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +28,7° (±0,8°) und +28,4° (±0,8°); gibt mit 25%igem NH_3 bei $3^1/_2$-tägigem Stehen bei 25° *l-Leucyltriglycyl-l-tyrosin*, $C_{21}H_{31}O_7N_5$ = $C_4H_9CH(NH_2)CO\cdot(NHCH_2CO)_3\cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)\cdot CO_2H$ (465,3); farblose, amorphe, bitter schmeckende Flocken (aus W. + A.), schäumt gegen 160°, wird gegen 180° gelb und zers. sich bei höherer Temperatur; sll. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = +31,4° (±0,4°) u. +36,5° (±0,4°); reagiert sauer, gibt starke Biuretfärbung u. MILLONsche Rk.; wird außer durch $(NH_4)_2SO_4$ u. gesättigtes NaCl auch durch Tannin gefällt. — Cu-Salz; tiefblau, ll. in W., swl. in A. — Nitrat, amorph, ll. in W. u. A. — Pikrat; zähes Öl, wl. in W. — Pikrolonat; zähes Öl, wl. in W.

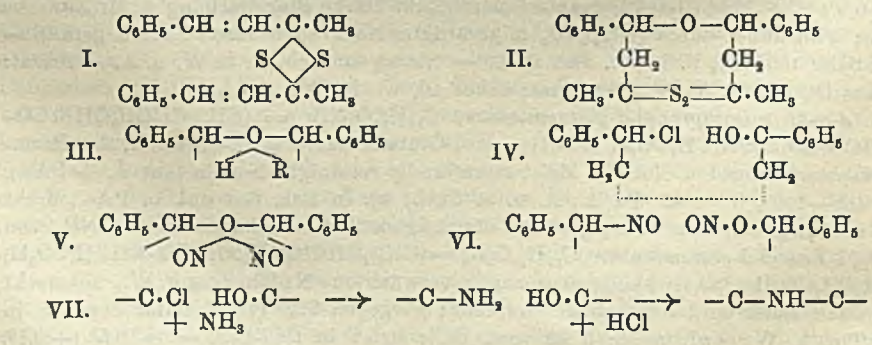
d-α-Bromisocapronyl-d-glutaminsäure, $C_{11}H_{19}O_5NBr$ = $(CH_3)_2CHCH_2CHBrCO\cdot NHCH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$ (324,1); aus d-Glutaminsäure in $^1/_1$-n. NaOH, d-α-Bromisocapronylchlorid u. NaOH. Meist sternförmig vereinigte Nadeln (aus Ä. + PAe.), F. 108—109°, ll. in k. W., A., Ä. u. h. Chlf., wl. in Bzl., fast unl. in PAe.; dreht in wss. Lsg. schwach links; gibt bei dreitägigem Stehen bei 25° mit wss. NH_3 von 25% *l-Leucyl-d-glutaminsäure*, $C_{11}H_{20}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO\cdot NHCH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$ (260,2); häufig drusenartig verwachsene Nadeln (aus h. W.), schmeckt schwach sauer und schwach abstumpfend; F. gegen 232° (korr.) unter Zers.; l. in 30 Tln. h. W.; swl. in A.; ll. in verd. HCl; $[\alpha]_D^{20}$ in HCl-Lsg. = +10,5° (±0,1°) u. +10,4° (±0,1°). — Na-Salz; sll. in W., wl. in konz. NaOH. — Ba-Salz; amorph, farblos, ll. in W. — Ag-Salz; aus der mit NH_3 neutralisierten wss. Lsg. des Dipeptids und $AgNO_3$ auch bei ziemlicher Verdünnung; amorpher, gallertartiger Nd., farblos, färbt sich am Licht, swl. in W. — In ähnlicher Weise geben amorphe, farblose Ndd. der Silbersalze *Asparagylmonoglycin* und *Asparagyldialanin*.

Triglycylglycinamid, $C_8H_{15}O_4N_5$ = $NH_2CH_2CO\cdot(NHCH_2CO)_3\cdot NHCH_2CO\cdot NH_2$ (245,2); man erhitzt gepulverten Triglycylglycinmethylester mit methylalkoh. NH_3 2 Stdn. auf 80—100°. Meist büschel- oder pinselförmig vereinigte Nädelchen (aus W. + Methylalkohol), sintert bei 225° und färbt sich dunkel, ll. in W. mit alkal. Rk., swl. in Methylalkohol, A., Ä., etc., gibt die Biuretrk. — HCl-Salz und HNO_3-

Salz sind ll. in W. — Pikrat; orangerote Blättchen, F. nach der Sinterung gegen 240° unter Schwärzung und Aufschäumen. — Pentaglycylglycinmethylester läßt sich am besten durch zwölfstündiges Schütteln in fein gepulvertem Zustand mit der zehnfachen Menge von bei 0° gesättigtem methylalkoh. NH_3 bei 100° in das Amid verwandeln. — *Formyl-l-tyrosin*, $C_{10}H_{11}O_4N + H_2O = CHO \cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH) \cdot CO_2H$ (209,1); entsteht leicht aus l-Tyrosin beim Kochen mit Ameisensäure von 98%. Dicke Prismen oder vierseitige Blättchen (aus h. W.), F. 171—174° (korr.) unter Aufschäumen, ll. in h. W., k. A. und Aceton, l. in Ä., swl. in Chlf. u. PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +84{,}8°$ ($\pm 0{,}4°$) und $+84{,}9°$ ($\pm 0{,}2°$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3704 bis 3717. 28/9. [10/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

R. Willstätter u. Tokuhei Kametaka, *Notiz über Cyclononanon.* Vff. haben sich mit derselben Rk. wie ZELINSKY (S. 796), B. von *Cyclononanon* aus sebacinsaurem Ca, beschäftigt u. sind zu denselben Resultaten gekommen. Nur erwähnen sie noch den Versuch, das Ringketon mit HNO_3 zu *Azelainsäure* zu oxydieren, wobei sie sehr wenig einer krystallisierenden S., F. 99°, erhielten. Enthält also das Keton den Ring von 9 C-Atomen, so ist es noch unrein; es entstand auch bei der Dest. des Ca-Salzes aus KAHLBAUMscher Sebacinsäure viel *Azelaon.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3876. 28/9. [8/9.].) BUSCH.

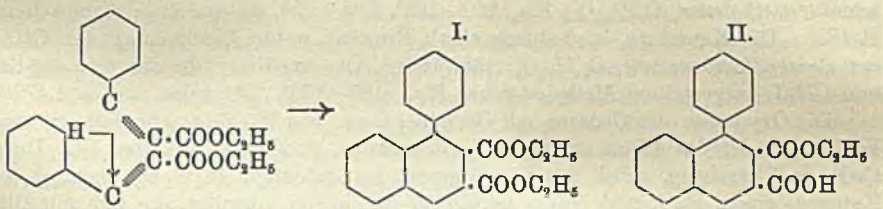
Hans von Liebig, *Duplobenzalthioaceton und Oxoniumtheorie.* Die Anlagerungsverbb. von Duplobenzalthioaceton (vgl. FROMM, HÖLLER, S. 791) verhalten sich wie echte Oxoniumsalze. Oxoniumbasen können entgegen der Annahme von FROMM u. HÖLLER auch mit verd. Mineralsäuren Salze bilden, wie z. B. die Tritanonäther des Vfs. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **74**. 371; C. **1907**. I. 892). Ist Duplobenzalthioaceton (I.) die zu den Anlagerungsverbb. gehörige Base, so handelt es sich hier um Thioniumverbb.; nach FROMM und HÖLLER ist die zu den Salzen gehörige Base aber ein Hydrat des Duplobenzalthioacetons (II.), und als Träger der Additionsfähigkeit ist das Brückensauerstoffatom anzusehen. Letzteres ist wohl bei



allen Brückensauerstoffatome enthaltenden Oxoniumbasen der Fall. — Nach der alten *Oxoniumtheorie* zeigen die Säureverbb. des Hydrats Formel III., nach dem Vf. kommt den sogen. Oxoniumsalzen aber nicht diese Formel mit vierwertigem O zu, sondern es findet Aufspaltung statt, u. die Oxoniumsalze haben eine esterartige Konstitution. Diese Annahme wird durch die erste Bildungsart der Salze des Duplobenzalthioacetons bestätigt. Es addiert bei Einw. von verd. HCl 1 Mol. H_2O und 1 Mol. HCl, was nach FROMM u. HÖLLER zu Formel IV. führt. Diese Formel ist nichts anderes als die vom Vf. für alle Oxoniumsalze angenommene Esterformel, welche damit eine neue experimentelle Stütze gewinnt. — Das Anlagerungsprod. von salpetriger S. hätte, da es bei der Verseifung das Hydrat liefert, nach der alten

Oxoniumtheorie Formel V., während ihm nach der Esterhypothese Formel VI. zukommt. — NH_3 nimmt aus den Säureverbb. S. heraus und bildet einen N-haltigen, O-freien Körper, in welchem der N ebenfalls brückenförmig gebunden sein muß. Auch diese Rk. steht mit einer esterartigen Konstitution besser im Einklang als mit einer salzhaltigen (VII). Die Tatsache, daß der Körper durch SS. so leicht seines N wieder beraubt und in die Säureanlagerungsverbb. zurückverwandelt wird, ist wie die ganze Oxoniumsalzbildung überhaupt auf die eigentümlichen Spannungsverhältnisse in den Oxoniumringsystemen zurückzuführen, welche den Substituenten an der Brücke eine besondere Beweglichkeit verleihen. Vf. gibt die Spannungsverhältnisse in solchen Ringen durch das grobe Bild einer U-förmigen Stahlfeder wieder. Näheres darüber s. Original. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 277—80. 12/9.)
BLOCH.

P. Pfeiffer und **W. Möller**, *Zur Polymerisation des Phenylpropiolsäureesters.* Bei längerem Erhitzen auf ca. 200° polymerisiert sich der Phenylpropiolsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOC_2H_5$, unter Wanderung eines H-Atoms zu *Phenylnaphthalindicarbonsäureäthylester* (I.):



Das Prod. bildet kleine, farblose Tafeln aus Lg., F. 127—128°, u. ist identisch mit dem von LANSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2481) beschriebenen Ester. — Durch Verseifen erhält man daraus stets nur die *Estersäure*, $C_{20}H_{16}O_4$ (II.); da die neben der Phenylgruppe befindliche Carboxäthylgruppe sterisch geschützt ist, so gelingt es unter normalen Bedingungen nicht, mit wss. oder alkoh. KOH beide Gruppen zu verseifen. Die Estersäure krystallisiert aus gewöhnlichem Chlf. mit 4 Mol. H_2O in kleinen, farblosen, glänzenden Nadeln vom F. 202—203°, welche in W. fast unl., sonst ll. sind. Auch wss. Soda löst unter CO_2-Entw.; beim Ansäuern fällt die Substanz wieder aus. — $C_{20}H_{15}O_4Na + 6H_2O$; silberglänzende, dünne Blättchen; verliert an der Luft, wohl unter W.-Abgabe, den Glanz. — $(C_{20}H_{15}O_4)_2Ca$, kleine, glänzende Nadeln. — Das Pyridiniumsalz, $C_5H_5NH \cdot C_{20}H_{15}O_4$, krystallisiert aus Pyridin beim Abdunsten in glänzenden, quadratischen Tafeln vom F. 150 bis 152°; es verliert beim Erhitzen seinen Pyridingehalt und geht wieder in die W.-freie Säure über. — Wird das Ca-Salz mit Calciumhydroxyd (bei 350° getrocknet) der trocknen Dest. unterworfen, so erhält man beim Erhitzen auf 325° ein Destillat, das Krystalle abscheidet. Letztere bilden, aus Methylalkohol umgelöst, bräunlichgelbe, glänzende Nadeln vom F. 157°, die im durchfallenden Licht goldgelb erscheinen. In dem neuen Körper, der noch nicht weiter untersucht wurde, liegt vielleicht ein Naphthofluorenon vor. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3839—44. 28/9. [15/8.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)
JOST.

F. W. Semmler u. **Alfred Hoffmann**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Untersuchungen über das Sesquiterpen Cedren.* Vff. halten es nicht für ausgeschlossen, daß das *natürliche Rohcedren* aus Cedernholzöl, für das sie folgende Eigenschaften feststellten: Kp_{12}. 124—126°, D^{15}. 0,9354, $\alpha_D = -55°$, $n_D = 1,502\,33$, trotz seines ziemlich einheitlichen Kp. ein Gemenge ist, da bei der Oxydation des KW-stoffes mit $KMnO_4$ Anteile unangegriffen bleiben, die einen ähnlichen Kp. haben wie das Ausgangsmaterial, jedoch beträchtlich niedrigere Drehung; andererseits aber

ergibt die Oxydation, daß das Rohcedren hauptsächlich aus einem einfach ungesättigten, tricyclischen Sesquiterpen besteht.

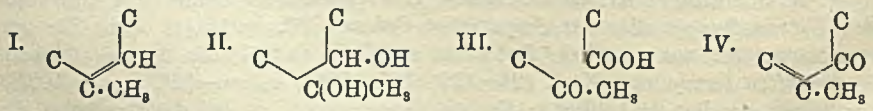
Wird Cedren (10 g), in wss. Aceton gel., durch allmählich zugesetztes, fein gepulvertes $KMnO_4$ (ca. 10 g) oxydiert, so läßt sich nach Entfernung der flüchtigsten Prodd. durch Dest. mit Wasserdampf beim Ausziehen sowohl des Filtrates wie des MnO_2-Nd. mit Äther der gegen $KMnO_4$ äußerst beständige, sublimierbare *Cedrenglykol*, $C_{15}H_{26}O_2$ (Ausbeute ca. 12—15 %) isolieren, säulenförmige Prismen (aus Aceton), F. 160°, Kp_{12}. 186—187°, D^{15}. 1,053 (flüss.). In den niedriger sd. Anteilen des Oxydationsprod., Kp_{10}. 165—170°, ist ein Ketoaldehyd oder Diketon $C_{15}H_{24}O_2$ enthalten, denn man erhält aus der Fraktion Kp_{10}. 165°, D^{15}. 1,055, ein Disemicarbazon, $C_{17}H_{30}O_2N_6$, F. 234°, aus dem sich der ihm zugrunde liegende Körper mittels Phthalsäureanhydrid jedoch nicht regenerien läßt.

Bei der Oxydation des Cedrens mit größeren Mengen $KMnO_4$ entsteht neben indifferenten Prodd. hauptsächlich die *Cedrenketosäure*, $C_{15}H_{24}O_3$, Kp_{11}. etwa 215 bis 222°, die durch fraktionierte Dest. jedoch nicht ganz einheitlich zu erhalten ist; Semicarbazon F. 245°; Oxim F. (unscharf) 60° (bei 100° Aufschäumen). — *Cedrenketosäuremethylester*, $C_{16}H_{26}O_3$, Kp_8. 160—165°, D^{15}. 1,054, $n_D = 1,484$; Semicarbazon F. 180°. Die Ketosäure wird durch alkal. Bromlsg. unter Abscheidung von $CHBr_3$ zur *Cedrendicarbonsäure*, $C_{14}H_{22}O_4$, zähflüssiges Öl, oxydiert; ihr aus dem Ag-Salz und CH_3J dargestellter *Methylester* hat Kp_{11}. 165—173°, D^{15}. 1,081, $n_D = 1,47936$.

Die Oxydation des Cedrens mit Ozon bei Ggw. von W. führt ebenfalls zu einer Verb., aus der das schon erwähnte Semicarbazon, F. 234°, zu erhalten ist. Durch CrO_3 in Eisessiglsg. wird das Sesquiterpen hauptsächlich zu einem Gemisch von Ketonen, einem stark und einem schwächer drehenden, oxydiert, die sich mit Hilfe ihrer Semicarbazone trennen lassen. Das aus dem sich zunächst abscheidenden Semicarbazon mittels Phthalsäureanhydrid regenerierte Keton, schwach gelblich gefärbtes, intensiv nach Cedernholz riechendes Öl, Kp_9. 147—150,5°, $D^{12,5}$. 1,011, $n_D = 1,51202$, $\alpha_D = -91° 30'$, das das Hauptprod. der Oxydation darstellt u. das Vff. *Cedron* nennen, hat jedoch, entgegen den Angaben von Rousset (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 485; C. **97**. I. 1214) die Zus. $C_{15}H_{22}O$; Semicarbazon F. 242—243°. Durch Na u. absol. A. wird nicht nur die CO-Gruppe des Cedrons, sondern auch die Doppelbindung reduziert, die demnach der CO-Gruppe benachbart stehen muß; es entsteht das *Dihydroisocedrol*, $C_{15}H_{26}O$, $Kp_{9,5}$. 148—151°, D^{18}. 1,007, $n_D = 1,51202$, $\alpha_D = -20° 30'$. Das in der Mutterlauge verbleibende zweite Semicarbazon liefert nach Entfernung aller mit Wasserdampf abtreibbarer Anteile beim Zerlegen mit Phthalsäureanhydrid kein ganz einheitliches Prod. Das Rohcedron gibt ein zähflüssiges, öliges *Oxim*, Kp_{11}. 160—180°, das durch Na u. absol. A. zu einem *Amin*, $C_{15}H_{27}N$, Kp. 145—150°, D^{15}. 0,979, $n_D = 1,5097$, $\alpha_D = -20° 36'$ reduziert wird.

Wird Cedren mit konz. HJ u. rotem Phosphor 5 Stdn. lang auf 180—210° erhitzt und das Einwirkungsprod. dann mit Na u. A. reduziert, so resultiert *Dihydrocedren*, $C_{15}H_{26}$, Kp_{10}. 116—122°, D^{15}. 0,9052, $n_D = 1,48721$.

Aus den Untersuchungsergebnissen folgern Vff., daß das Cedren zu denjenigen Sesquiterpenen gehört, die außer einem Naphthalinring noch einen Ring angelagert enthalten, so daß es also eventuell ein hydriertes Anthracen, Phenanthren oder gar Acenaphthen sein könnte. Die in ihm enthaltene Doppelbindung dürfte, wie in



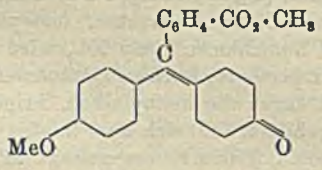
Formel I. angegeben, gelagert sein; aus dieser Gruppierung ergibt sich ungezwungen die B. des Glykols $C_{15}H_{26}O_2$ (II.) und der Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ (III.). Das Cedron

$C_{15}H_{22}O$ enthält allem Anschein nach die Gruppe IV. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3521—28. 28/9. [24/7.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

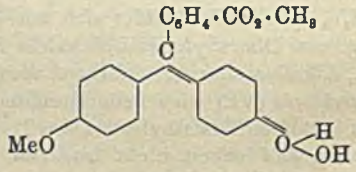
W. L. A. Warnier, *Über Kaffeebohnenöl.* Aus 4,4 kg ungebranntem Javakaffee wurden durch Extrahieren mit PAe. 400 g Kaffeebohnenöl gewonnen; dasselbe war eine hellbraune, scharf schmeckende Fl., färbte sich mit NH_3 dunkelrot und zeigte E. 5—6°, F. 8—9°, VZ. 177,5, EZ. 166,7, SZ. 6,2, AZ. 0, Jodzahl 85, $D^{24,5}$. 0,942, n_D^{25} = 81,5. (Pharmaceutisch Weekblad **44.** 1080—81. 14/9. Utrecht. Pharm.-chem. Lab.) HENLE.

Arthur G. Green und **Percy E. King**, *Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphthaleinsalze (II. Mitteilung).* Nach einer früheren Unters. der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 2365; C. **1906.** II. 520) liefern die Phenol- und Hydrochinonphthaleine gefärbte Ester, für die mit großer Wahrscheinlichkeit eine chinoide Konstitution angenommen werden darf (vgl. R. MEYER, MARX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1437; C. **1907.** I. 1414). Um weitere Beweise für ihre Auffassung zu erhalten, haben die Vff. eine Reihe derartiger Verbb. dargestellt. — Die als *Phenolphthaleinmethylester* beschriebene Verb. ist als das Chlorid desselben erkannt worden. — Man erhält den freien Ester, $C_{19}H_{13}O_2(CO_2 \cdot CH_3)$, wenn man zu einer methylalkoh. Phenolphthaleinlsg. konz. H_2SO_4 hinzufügt und in die Lsg. unter Erwärmen HCl einleitet. Dem durch NH_3 erhaltenen Nd. wird der Ester durch Ä. entzogen; orangerote, prismatische Nadeln; in trocknem Zustande haltbar. Seine alkoh. Lsg. ist orangefarben. Fügt man zu dieser Lsg. HCl, so färbt sie sich zunächst infolge B. des Hydrochlorids scharlachrot u. entfärbt sich dann unter Verseifung zu Phenolphthalein. Der Ester ist in Alkalien unverändert mit rotvioletter Farbe l., erst beim Stehen oder Erwärmen tritt Verseifung ein. — Der *Hydrochinonphthaleinmethylester* (Formel entsprechend III.) zeigt ein ähnliches Verhalten, obgleich seine Alkalisalze weniger beständig sind. Wird das Esterchlorid mit NaOH behandelt, so entsteht eine bläulichpurpurne Lsg., deren Nuance von der des Hydrochinonphthaleins abweicht. Bei sofortigem Ansäuern mit HCl wird das Esterchlorid regeneriert. Bei längerem Stehen der Lsg. findet Verseifung statt. — Unter der Voraussetzung, daß die Methylgruppe an das Carboxyl gebunden ist, kommen diesen gefärbten Estersalzen die Formeln I. oder II. (für Phenolphthaleinderivate) und III. (für Hydrochinonphthaleinverbb.) zu. Den gefärbten Salzen der freien Phthaleine ist die entsprechende Zus. (Ersatz von CH_3 durch Me) zu erteilen.

I.

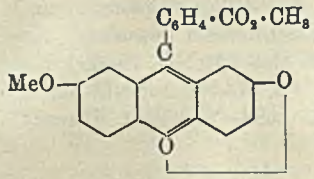


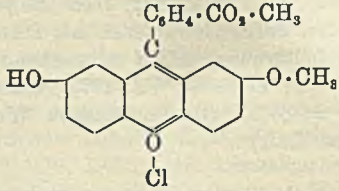
II.



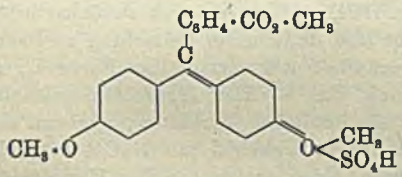
Für die Auffassung der gefärbten Phthaleinsalze als chinoide Verbb. spricht ferner das Verhalten der lactoiden Mono- und Dimethylester des Phenol-, bezw. Hydrochinonphthaleins bei der Esterifizierung. Wie zu erwarten, geben die Monomethylester in Alkalien unl. Ester und mit Alkalien farblose Salze. — Der von MEYER und SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38.** 1328; C. **1905.** I. 1495) dargestellte *lactoide Monomethylester des Phenolphthaleins* schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. + Ä. oder aus Xylol bei 148—149°. Die beim Erstarren der Schmelze erhaltene glasartige M. verflüssigt sich dann bereits bei 80°. Der Ester gibt mit Alkalien eine Lsg., deren geringe Färbung auf die Anwesenheit von

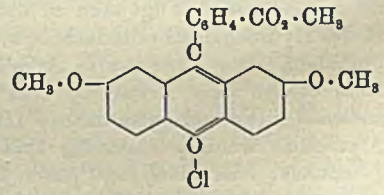
Phenolphthalein zurückzuführen ist. — Der *lactoide Monomethylester des Hydrochinonphthaleins* (MEYER, SPENGLER), $C_{20}H_{11}O_4 \cdot O \cdot CH_3$, wird aus Bzl. in benzolhaltigen Prismen vom F. 118—122° erhalten, schm. benzolfrei bei 107—109° u. gibt

III. 

IV. 

in Alkalien eine farblose Lsg. — *Monomethylphenolphthaleinmethylester*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:C_6H_4:O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Orangerote, feste M. aus Ä., beständiger als der chinoide Ester des Phenolphthaleins, unl. in Alkalien; wird beim Erhitzen mit Alkalien zum lactoiden Methylester verseift. — Der *Monomethylhydrochinonphthaleinmethylester* (IV.) entsteht in Form des *Chlorids* beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. des entsprechenden lactoiden Monomethylesters; rote Tafeln; gibt beim Aufbewahren CH_3Cl ab; l. in W. mit orangeroter Farbe, unl. in wss. Alkalien; wird von diesen beim Erwärmen zum lactoiden Ester verseift. — Das *Chlorid des Monomethylhydrochinonphthaleins* (Formel entsprechend IV.) wird beim Einleiten von HCl in die Eg.-Lsg. des lactoiden Monomethylesters erhalten; dunkelrote Krystalle, die von W. oder feuchtem Ä. entfärbt werden.

V. 

VI. 

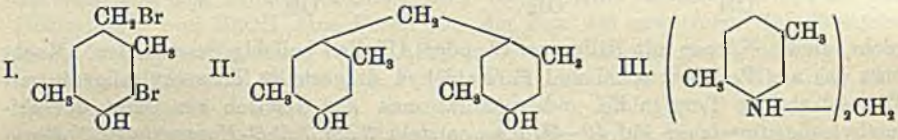
Es wurden ferner die chinoiden Methylester des Dimethylphenol- u. Dimethylhydrochinonphthaleins dargestellt; die Verbb. sind nur als Salze existenzfähig und werden, sobald sie ihre S. verlieren, verseift und entfärbt. Das *Dimethylphenolphthaleinmethylestersulfat* (V.) wird gewonnen beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. des lactoiden Dimethylesters, die konz. H_2SO_4 enthält; scharlachrote, sich rasch entfärbende M. — Das *Zinndoppelsalz*, $[C_{19}H_{12}(OCH_3)(:OCl \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)]_2 + SnOCl_2$, bildet sich aus Einleiten von HCl in die warme, methylalkoh. Lsg. von Dimethylphenolphthalein in Ggw. von Zinnchlorid; roter Nd., wird durch W., Alkalien oder A. entfärbt u. verseift. — Das *Dimethylhydrochinonphthaleinmethylesterchlorid* (VI.) wird beim Durchleiten von HCl durch die methylalkoh. Suspension des lactoiden Dimethylesters des Hydrochinons gebildet, läßt sich aber infolge seiner großen Löslichkeit nicht isolieren. Die Abscheidung des Esters gelingt in Form seines *$ZnCl_2$-Salzes*, wenn man, wie oben, die Einw. von HCl unter Erwärmen und in Ggw. von konz. H_2SO_4 vor sich gehen läßt, die erhaltene Lsg. zunächst mit NaCl-Lsg. versetzt u. dann mit $ZnCl_2$ fällt. Das Doppelsalz, $[C_{19}H_{10}OCl(OCH_3)_2(CO \cdot CH_3)]_2ZnCl_2$, ist orangerot gefärbt; seine wss., orangefarbene Lsg. entfärbt sich auf Zusatz von Alkalien unter Abscheidung des lactoiden Dimethylesters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3724—34. 28/9. [19/7.]; Proceedings Chem. Soc. **23**. 228. [4/11.*] Leeds. Univ. Abt. f. Farbenchemie u. Färberei.) SCHMIDT.

K. Auwers, *Über Bildungsweisen symmetrischer Dioxydiphenylmethane.* Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1878; **37**. 1470; C. **1903**. II. 290; **1904**. I.

1518) mitgeteilt, daß aus zahlreichen Oxybenzylbromiden und deren Umwandlungsprodd. mit größter Leichtigkeit Substanzen entstehen, die ursprünglich für Stilbenderivate angesehen, später aber als Abkömmlinge des Diphenylmethans erkannt wurden. Die vorliegende Arbeit behandelt den Konstitutionsbeweis, die Synthesen und den Mechanismus der R. der genannten Verbb.

Beweis für die Konstitution der fraglichen Dioxydiphenylmethane (mitbearbeitet von **Fr. Jeschek**). Für die aus m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid durch aufeinander folgende Behandlung mit Pyridin und NaOH entstehende Substanz ist bereits (l. c.) die Identität mit Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan nachgewiesen worden. Da jedoch einige der analog erhaltenen Verbb. eine für Diphenylmethanderivate unerwartete leichte Überführbarkeit in einkernige Benzolderivate zeigten, schien es nötig, auch für eine dieser leicht zersetzbaren Verbb. den Konstitutionsbeweis durchzuführen. Dies geschah für die aus dem Bromid I. analog entstehende Verb., deren Reduktionsprod. als identisch mit synthetisch dargestelltem *Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan* (II.) erwiesen wurde. Die folgenden Verbb. wurden zum Teil bei Gelegenheit erfolgloser Beweisversuche erhalten, über die im Original nachgelesen werden muß.

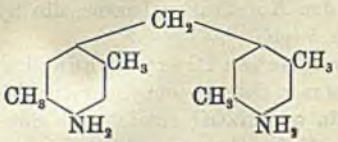
m,m-Dibrom-p-methoxylbenzylbromid, $C_8H_7OBr_3$. Aus dem Dimethyläther des Dibrom-p-oxybenzylalkohols in Eg. beim Sättigen mit HBr bei Zimmertemperatur. Gelbliche Nadeln aus Lg. F. 66—67°, ll. in A., zwl. in Eg., wl. in Lg. in der Kälte. — *p,p-Dimethoxylbenzophenon.* Aus Anisol u. Phosgen in CCl_4 mit $AlCl_3$. F. 143—144°. Die Darst. der entsprechenden Verb. aus p-Xylenolmethyläther gelang nicht. Bei der Kondensation von Methylal und p-Xylol nach der BAEYERschen Methode entsteht anscheinend nicht das entsprechende Dixylylmethan, sondern eine Verb., die zwar dessen Zus., den physikalischen Konstanten nach aber anscheinend eine kompliziertere Struktur hat. — *Verb.* $C_{17}H_{20}$. Aus 100 g Methylal, 139 g p-Xylol mit einem Gemisch gleicher Teile Eg. und H_2SO_4 unter Kühlung. Weißer Nd.; unl. in den gebräuchlicher Lösungsmitteln. F. 149°. Die angestrebte Synthese gelang schließlich auf folgendem Wege. *Methylendi-p-xylylamin*, $C_{17}H_{23}N_2$ (III.). Aus 35 g

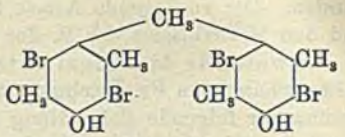


p-Xylidin, 850 g W. und 11,2 g 40%iger Formaldehydlsg. beim Schütteln (8 Stdn.). Schuppen aus PAe. F. 67—68°. — *2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$ (IV.), entsteht aus vorstehender Verb. durch Umlagerung mit p-Xylidinchlorhydrat. 30 g Methylendi-p-xylylamin und 37,2 g p-Xylidinchlorhydrat werden verrieben und mit 7,2 g p-Xylidin 3—4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Farbloses, krystallinisches Pulver aus Bzl. F. 138—139°; ll. in Eg., A., Ä., zwl. in Bzl., wl. in Lg. — *2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan* (II.). Aus 10 g vorstehender Base in 25 g konz. Salzsäure u. 2 l W. mit 5,7 g $NaNO_2$ beim Sieden. F. 181°. Identisch mit der früher (l. c.) dargestellten Verb. Liefert durch Bromierung das ebenfalls bekannte Dibromsubstitutionsprod. $C_{17}H_{18}O_2Br_2$ vom F. 152°. Aus dem oben beschriebenen Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan wurden noch dargestellt: *Diacetylverb.* Mit sd. Essigsäureanhydrid. Hochschm., weiße Substanz. 1 g dieser Verb. lieferte mit 3,2 ccm 10%iger Bromeisessiglsg. eine Verb. (F. 212 bis 218°) die anscheinend ein vierfach *acetyliertes Dibromtetramethyldiaminodiphenylmethan* ist, so daß wohl unter dem Einfluß des entstehenden HBr eine weitere Acetylierung stattgefunden hat.

Nach dem vorstehend geführten Beweis können alle analog erhaltenen Verbb.

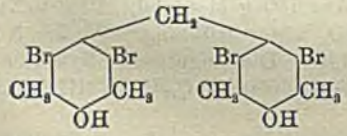
in gleicher Weise gedeutet werden. Die früher aus Pseudocumenol dargestellte *Verb.* $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2909; C. **96**. I. 31) vom F. 234° ist demnach *Tetrabrom-2,5,2',5'-tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{16}O_2Br_4$ (V.).

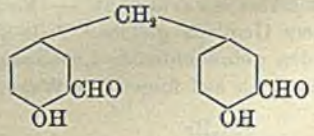
IV. 

V. 

Dasselbe gilt für den *Diäthyläther*, $C_{22}H_{24}O_2Br_4$ jenes Phenols (F. 171—172,5°) der demnach *Tetrabromtetramethyl-4,4'-diäthoxydiphenylmethan*, $C_{21}H_{24}O_2Br_4$, ist. Das *Diacetat*, $C_{21}H_{20}O_4Br_4$, desselben Phenols bildet Nadeln aus Eg. F. 224—225°; ll. in h. A., Eg., Bzl. Das vermeintliche Bromadditionsprod. vom F. 179° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1117; C. **96**. I. 1230) hat sich als Tribrom-p-xylenol erwiesen, das durch die spaltende Wrkg. des Broms entstanden ist. Die isomere *Verb.* $C_{18}H_{16}O_2Br_4$ vom F. 232° aus Mesitol (LIEBIGS Ann. **302**. 85; C. **98**. II. 1022) ist entsprechend *Tetrabrom-3,5,3',5'-tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{16}O_2Br_4$ (VI.).

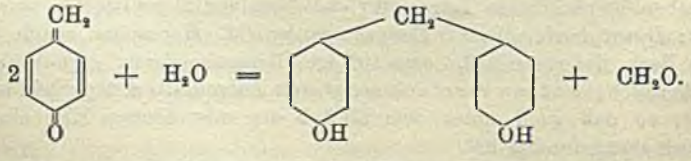
Bildungsweisen der Dioxydiphenylmethanderivate. Bezüglich der hier gegebenen Zusammenstellung der bisher beobachteten Bildungsweisen von Dioxydiphenylmethanderivaten aus den reaktionsfähigen Oxybenzylhaloiden u. die zahlreichen Literaturnachweise muß auf das Original verwiesen werden. Folgende neue experimentelle Beobachtungen werden mitgeteilt. Aus Rückständen von der Darst. des Bromids, $C_6H_3(CH_2Br)^1(CHO)^3(OH)^4$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 126), war bei langem Stehen *4,4'-Dioxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäurealdehyd*, $C_{15}H_{12}O_4$ (VII.), entstanden. Gelblichweiße Kryställen aus Eg. F. 140°. Es gelang jedoch

VI. 

VII. 

nicht, diesen Körper mit Hilfe von W. oder Alkalien beliebig darzustellen. Kocht man das aus Pseudocumenol und Formaldehyd dargestellte Trimethylsaligenin mit W. und einigen Tropfen Eg. (oder erhitzt man das Gemisch zur Darst. des Trimethylsaligenins lange auf 40—50°), so entsteht *3,5,6,3',5',6'-Hexamethyl-2,2'-dioxydiphenylmethan*, $C_{19}H_{24}O_2$ (VIII.). Nädelchen aus Eg. F. 170°; ll. in Ä., Chlf., Bzl., zll. in A., zwl. in Eg. u. Lg. Die schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2342; C. **96**. II. 1032) durch Reduktion von Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol erhaltene, aber nicht aufgeklärte Substanz vom F. 183—184° ist *Tetramethyldioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{20}O_2$ (II.).

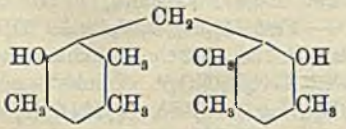
Bildungsmechanismus der Dioxydiphenylmethane (mitbearbeitet von C. Kipke). Die B. der Dioxydiphenylmethane läßt sich in allen den Fällen, in denen W. eine Rolle spielt, nach ZINCKE so erklären, daß man als Zwischenprodd. Methylenchinone annimmt, die unter Aufnahme von W. die Dioxydiphenylmethane und Formaldehyd liefern:



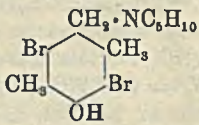
Es sind aber auch Rkk. bekannt, bei denen die Oxydiphenylmethane in Ab-

wesenheit von W. entstehen. Sind wasserfreie Alkohole oder SS. die wirkenden Agenzien, so kann man die Entstehung von Äthern oder Estern des Methylenglykols an Stelle von Formaldehyd annehmen. Besonderer Aufklärung bedurften dagegen diejenigen Umsetzungen, die in Chlf., Lg. oder absol. Ä. vor sich gehen, wie bei den Verbb. IX. u. X. Hier ließ sich die Abspaltung der Methylengruppe

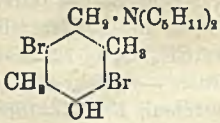
VIII.



IX.



X.



in Form der Verbb. $CH_2(NRR')_2$ vermuten. Dies ließ sich in der Tat beweisen, indem aus der Base IX. mit absolut trocknem Ä. bei 100° Dipiperidylmethan erhalten und in Form des Additionsprod. mit CS_2 identifiziert werden konnte. Bei Gelegenheit dieser Verss. wurde gefunden, daß auch die ursprüngliche Base IX. ein *Schwefelkohlenstoffadditionsprod.*, $C_{15}H_{19}ONBr_2S_2 = C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2NC_5H_{10}, CS_2$, liefert. Starke, lichtbrechende Prismen. F. 180—181°. (Liebigs Ann. **356** 124 bis 151. 21/9. [13/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

K. Auwers und E. Rietz, *Über Spaltung von Dioxydiphenylmethanen bei der Bromierung.* Der leichten Entstehung von Dioxydiphenylmethanen (s. vorstehendes Ref.) entspricht zuweilen eine charakteristische Spaltbarkeit, die jedoch auf Glieder dieser Körpergruppe von bestimmter Konstitution beschränkt ist. Das in dieser Beziehung bisher gesammelte Beobachtungsmaterial wird im folgenden mitgeteilt.

Ausgangsmaterialien: *p-Dioxydiphenylmethan*, *3-Methyl-4,4'-dioxydiphenylmethan*, *3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan* u. *2,5,2',5'-*, sowie *3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4' dioxydiphenylmethan* wurden nach bereits bekannten Methoden dargestellt. 2,6,2',6'-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan konnte nicht befriedigend erhalten werden. Aus dem Bromid, $C_6(CH_3)_2^{2,6}(Br)_2^{3,5}(OH)^4CH_2Br$, entstand mit Pyridin oder Diäthylamin und NaOH eine Verb. von der Zus. des erwarteten *Tetrabromtetramethyldioxydiphenylmethans*, $C_{17}H_{16}O_2Br_4$, jedoch nur in sehr geringer Menge u. als bräunliches, amorphes Pulver vom F. 173—175°. Aus 30 g s,m-Xylidin, 10 g 40%-igem Formaldehyd und 750 g W durch Schütteln u. Umlagerung der entstehenden Imidoverb., durch Erhitzen mit 2 Mol. s,m-Xylidin und ½ Mol. von dessen Chlorhydrat wurde *2,6,2',6'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}N_2$, erhalten. (Weißes Krystallpulver aus Bzl. F. 205—208°, wl. in Ä., Lg., zll. in h. A. u. Bzl., ll. in h. Eg.) Doch ließ sich dasselbe nicht in die entsprechende Dioxyverb. überführen. — *m,m-Dioxydiphenylmethan*, $C_{13}H_{12}O_2$, wurde aus dem bereits bekannten Diaminodiphenylmethan durch Diazotierung erhalten. Nadeln aus verd. Eg., F. 103°, ll. in Ä., A., Eg., zwl. in Bzl., wl. in Lg., l. in h. W. — *Diacetat*, $C_{17}H_{16}O_4$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Blättchen aus Lg., F. 57,5—58,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *6,6'-Dimethyl-3,3'-dioxydiphenylmethan*, $C_{15}H_{16}O_2$, wurde erhalten, indem 5 g der entsprechenden Diaminoverb. in 10 g konz. H_2SO_4 + 300 g W. siedend h. mit 3,2 g $NaNO_2$ in 50 g W. diazotiert wurden. Weiße Krystalle aus Eg, F. 159—160°, wl. in Ä., Lg., PAe., ll. in A., Bzl.

Bromierungsversuche. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die verschiedenen Körper unter gleichen Bedingungen in sd. Eg. mit Brom in Eg. behandelt und nach einem bestimmten Schema aufgearbeitet. Es wurde zunächst versucht, die mit Wasserdampf flüchtigen, einkernigen Phenole mit Hilfe von p-Nitrodiazobenzolsulfat zu trennen, in der Erwartung, daß dies Reagens nur solche Substanzen ausfällen würde, die eine freie Parastellung zum Hydroxyl enthielten. Diese

Voraussetzung erwies sich jedoch als irrig, indem auch zahlreiche andere halogenierte Phenole reagierten. Zur event. Identifizierung auf diesem Wege waren vorher folgende Verbb. dargestellt worden, indem 2 g des betreffenden Phenols in ca. 500 ccm W. (u. wenn nötig Natronlauge) mit 200 ccm 5%ig. Sodalsg. u. der berechneten Menge Diazolsg. geschüttelt wurden. Die Bromderivate wurden durch Bromierung in Eg. mit Eg. + Brom bei Ggw. von Natriumacetat bei Zimmertemperatur gewonnen. — *Verb.* $C_{13}H_7O_3N_3Br_2$ = $(OH)^4(Br)_2^{3,5}C_6H_2 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Rote Nädelchen, F. 202 bis 203°, ll. in Ä., Bzl., zll. in Eg. u. A, wl. in Lg. — *Verb.* $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$ = $(OH)^4(Br)^3(CH_3)^5C_6H_2 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Rote Nädelchen, F. 150—152°. Löslichkeit wie vorher. — *Verb.* $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $(CH_3)^3(OH)^6C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Dunkelbraune Blättchen, F. 185—186°, ll. in Ä., Bzl., wl. in A., Eg., Lg. — *Verb.* $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = $(OH)^4(CH_3)_2^{2,5}C_6H_2 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(NO_2)^3$. Violette Nädelchen, F. 222—223°. Löslichkeit wie vorher. — *Verb.* $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = $(OH)^6(CH_3)_2^{2,5}C_6H_2 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Rote Nädelchen, F. 193°. Löslichkeit wie vorher. — *Verb.* $C_{14}H_{13}O_3N$ = $(OH)^4(CH_3)_2^{2,6}C_6H_2 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^4$. Rote Nädelchen, ll. in Ä., Bzl., zwl. in Eg., wl. in A. u. Lg., F. 166—167°. — *Verb.* $C_{15}H_{15}O_3N_3$ = $(OH)^6(CH_3)_3^{2,3,5}C_6H \cdot N{=}N \cdot C_6H_4(NO_2)^4$. Schmutzigbraune Blättchen, F. 209—210°, ll. in A., Bzl., wl. in A., Eg., Lg.

Da der vorher erwähnte Weg zur Trennung der durch Spaltung entstandenen Phenole versagte, wurden diejenigen Prodd., welche ein reaktionsfähiges Bromatom in der Brücke oder Seitenkette enthielten, in Bzl. durch Umsetzung mit Dimethylanilin abgeschieden, während die übrigen Phenole aus der benzolischen Mutterlauge isoliert wurden. Die einzelnen *Bromierungs*verss. lieferten folgende Resultate: *p-Dioxydiphenylmethan* lieferte das bekannte Tetrabromderivat, aber keine Spaltungsprodd. — *3-Methyl-4,4'-dioxydiphenylmethan* lieferte anscheinend ein Tribromderivat und als Spaltungsprodd. ein Gemisch von Dibrom-o-kresol (F. 56—57°) u. Tribromphenol (F. 92°). — *3,3' Dimethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan* lieferte das bekannte Dibromderivat und Dibrom-o-kresol (F. 56—57°). — *2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-dioxydiphenylmethan* lieferte das bekannte Dibromderivat u. Dibrom-p-xylenol (F. 79 bis 80°). — *3,5,3',5'-Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan* lieferte *Dibrom-v,m-xylenol*, $C_6H(OH)^1(CH_3)_2^{2,6}(Br)_2^{3,4}$ (F. 83—85°). — *3,3'-Dioxydiphenylmethan* lieferte keine Spaltungsprodd., sondern nur ein Gemisch von Tetra- und Hexabromderivat. Das noch unbekannte *2,4,6,2',4',6'-Hexabromderivat*, $C_{13}H_6O_2Br_6$, bildet ein weißes Krystallpulver aus sd. Bzl., F. 241—244°, wl. in allen Lösungsmitteln. — *Acetylverb.* $C_{17}H_{10}O_4Br_6$. Nädelchen aus Eg., F. 224°, zwl. in allen Lösungsmitteln. — *6,6'-Dimethyl-3,3'-dioxydiphenylmethan* lieferte nur das *2,4,2',4'-Tetrabromderivat*, $C_{15}H_{12}O_2Br_4$. Krystalle aus Eg., F. 227—228°, ll. in Essigester u. Aceton, wl. in A., Bzl. u. Chlf.

Ergebnisse. Die Verss. ergeben zunächst, daß bei sonst gleichartigem Bau die Spaltbarkeit der Dioxydiphenylmethane mit der Zahl der Methylgruppen im Kerne wächst. Die m,m-Dioxydiphenylmethane werden anscheinend schwieriger gespaltet, als die p,p-Dioxyverbb. Als spaltendes Agens ist lediglich der bei der Bromierung entstehende Bromwasserstoff anzusehen. Im Gegensatz zu den Erfahrungen von ZINCKE wurden nie Spaltprodd erhalten, welche das Brückenkohlenstoffatom noch enthalten. (LIEBIGS Ann. **356**. 152—77. 21/9. [13/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hermann Staudinger, *Zur Kenntnis der Ketene.* (*Erste Abhandlung.*) *Diphenylketen.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1735; **40**. 1145; C. **1905** I. 1645; **1907**. I. 1259.) Beim Erhitzen von Diphenylketenlsg. mit Benzoesäure entsteht das *Diphenylessigsäurebenzoesäureanhydrid*, $C_{21}H_{16}O_3$; Nadeln aus Ä. + PAe., F. 91,5—92°; es gibt mit A. Benzoesäureester, Diphenylessigester und Benzoesäure, mit Phenylhydrazin Diphenylessigsäurehydrazid und Benzoesäure, mit äth. Anilinlsg. Benzoesäure und Diphenylessigsäure neben den Aniliden beider SS.

— *p-Toluidid der Diphenylessigsäure*, aus Ketenlsg. und p-Toluidin erhalten, F. 172 bis 173°. — *β-Naphthylamid* der S. F. 191—192°. — Aus einer Bzl.-Lsg. des Ketens und Benzalphenylhydrazon erhält man das *Additionsprod.* $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Eg., A. oder Essigester, F. 181—181,5°; es gibt beim Kochen mit wss.-alkoh. KOH Diphenylessigsäure und harzige Produkte. — Das Keten (in PAe.) liefert mit Diazoaminobenzol in Ä. die *Verb.* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$; hellbraune Nadeln aus Bzl. oder Lg., F. 143—143,5° unter Zers.; es zerfällt beim Kochen mit A. in Diphenylessigsäureanilid, Acetaldehyd, Bzl. und N, beim Erhitzen mit Eg. in das Anilid, Phenol und N. — Der aus Ketenlsgg. und Phenol in Ggw. von Chinolin erhaltene *Phenylester der Diphenylessigsäure* wird aus Methylalkohol in Krystallen vom F. 65,5—66,5° gewonnen. — Läßt man Na-Malonsäureester auf eine Ketenlsg. einwirken, so erhält man ein Gemisch von Reaktionsprodd., das mit wss. NaOH neben einem hierin unl. Ester, $C_{24}H_{24}O_8$ (aus 1. Keten und 2. Malonester), eine Lsg. von Diphenylessigsäure und *Diphenylacetylmalonester*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, liefert. Letzterer ist nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden; Krystalle aus Fe, F. 56—57°; gibt als Enolester die $FeCl_3$-Rk., geht beim Kochen mit NaOH in Diphenylessigsäure über, erleidet beim Kochen mit konz. HCl die Säurespaltung und liefert mit Phenylhydrazin das Hydrazid der Diphenylessigsäure. Beim Erhitzen auf 100° geht der Ester in einen öligen Ester über, der nicht mit $FeCl_3$ reagiert und mit Phenylhydrazin ölige Prodd. liefert. — *Na-Salz des Esters.* Ziemlich beständig in der Kälte, ll. in A., zwl. in W. — *Ester*, $C_{24}H_{24}O_8$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 114°; wl. in Essigester und Chlf. — Die *entsprechende Malonsäure* schm. bei 213—215° unter CO_2-Abspaltung u. ist in W. wl., in Ä. unl. — Beim Kochen mit W. geht die S. in die *zugehörige Essigsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$, über, Nadeln aus h. W., F. 167—168°; ll. in Ä., A., Chlf. — Das beim Kochen der letzteren S. mit Acetylchlorid gewonnene *Anhydrid*, $C_{18}H_{14}O_3$, wird aus Bzl. + PAe. in Krystallen vom F. 146—148° erhalten und liefert beim Lösen in NaOH eine von den obigen verschiedene *Säure*, $C_{18}H_{16}O_4$, die, aus W. umkrystallisiert, unscharf bei 155—157° schm. und sich aus Bzl. + Ä. mit 1 Mol. Krystallbzl. ausscheidet. — Das früher beschriebene *β-Lactam*, $C_{27}H_{21}ON$, reagiert weder mit Phenylhydrazin in Eg., noch mit PCl_5, wird von CrO_3 in Eg. vollständig zerstört und von Na in A. oder Amylalkohol angegriffen. Br in CS_2 liefert Gemische von bromierten Verbb. Durch konz. HCl wird es erst beim Erhitzen auf 200° in Diphenylessigsäure, Benzalaldehyd u. Anilin gespalten. — *α,α,β-Triphenyl-β-anilodopropionsäure*, $C_{27}H_{23}O_2N$; Prismen aus Methylalkohol + W.; F. 122—123°; zerfällt beim Kochen mit W. in Diphenylessigsäure und Benzalanilin, mit HCl analog dem Lactam. — $Na \cdot C_{27}H_{22}O_2N$. Blättchen, l. in alkoholhaltigem Ä., unl. in Ä. u. Bzl. — $Ag \cdot C_{27}H_{22}O_2N$. Unl. in W., swl. in A. — *Methylester*, $C_{28}H_{25}O_2N$, aus dem Ag-Salz u. CH_3J in Ä. gewonnen. Krystalle aus Ä. mit $^1/_2$ Mol. Krystallätheer, F. 86—88°; Krystalle aus Methylalkohol oder PAe., schm. bei 127,5—128° unter Zerfall in Diphenylessigsäuremethylester und Benzalanilin. — Die aus einer Ketenlsg. und Zimtanilid erhaltenen *Verb.* $C_{29}H_{25}ON$, krystallisiert aus A., schm. bei 171—172°, ist wl. in Ä., A., k. Eg., ll. in h. Bzl., unl. in W. u. Lg.; sie liefert mit alkoh. KOH neben Zersetzungsprod das K-Salz einer sehr unbeständigen S. — Das *Dibromzimtsäureanilid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, entsteht in geringer Menge aus Dibromzimtaldehyd u. Anilin. — Das *Dichlorzimtanilid* wird aus Zimtaldehyd in CS_2 und einer Lsg. von Cl in CS_2 als gelber, bei 154° schm. Nd. erhalten. — Das *Ketenchinolin*, $2C_{14}H_{10}O \cdot C_9H_7N$, ist in Ä. wl., in PAe. unl., in Bzl. oder Chlf. l.; es ist in kleinen Mengen zum Teil unzers. destillierbar, größtenteils wird hierbei in Chinolin und Keten gespalten, beim längeren Erhitzen auf 200° wird es vollständig zers. Es geht an der Luft unter Wasseraufnahme in diphenylessigsaures Chinolin über, liefert beim Stehen mit Anilin das Diphenylessigsäureanilid u. beim

Kochen mit A. den Diphenylessigester. — *Diphenylessigsaures Chinolin*, $C_{21}H_{19}ON$. Prismen aus Lg., F. 88°. — Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf das Keten in Chlf.- oder PAe.-Lsg., sowie bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entsteht neben anderen Verbb. Benzophenon. Konz. H_2SO_4 führt das Keten in Diphenylglykolsäure, Brom oder PBr_5 in Diphenylbromessigsäurebromid (F. 65—66°) und PCl_5 in Diphenylchloressigsäurechlorid über. (LIEBIGS Ann. **356**. 51—123. 21/9. [9/7.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Liebermann, *Über eine bei Verarbeitung von Cocainnebenalkaloiden auftretende Nebenbase.* Vf. untersuchte eine bei der Verarbeitung von 13 kg Nebenalkaloiden des Rohcocains in einer Menge von 20 g aus den Rückständen der Ekgoninverunreinigung erhaltene Base; Kp_{11-14}. 132—137°, stark alkal., farbloses Öl, schwacher pyridinähnlicher Geruch, erstarrt nicht bei —19°, mit W. mischbar, die gesättigte Lsg. trübt sich bei Handwärme, D^{21}_4. 1,064, $[\alpha]_D$ = —51° 55′ (im 1 dm-Rohr bei 19°); HCl-Salz, weiße Nadeln, F. 243°; Au-Salz, $C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, citronengelbe Körner, F. 124°; Pt-Salz, $(C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, silberglänzende, weißgelbliche Nadeln, F. 217°; Pikrat, $C_{11}H_{17}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, swl., gelbe Blättchen, F. 168°. — Die Base ist identisch mit *Anhydroekgoninäthylester*, $C_{11}H_{17}NO_2$, bei der Verseifung mit HCl wurde *Anhydroekgonin* erhalten. Zum Vergleich wurde der Äthylester nach WILLSTÄTTER aus Anhydroekgonin dargestellt, Kp_{11} 130—132°, $[\alpha]_D$ = —51° 33′, Pt-Salz etc. wie oben. — Vf. nimmt an, daß der Äthylester nicht unmittelbar aus der Pflanze, sondern bei der Aufarbeitung mit A. und HCl aus dem Anhydroekgonin, dessen Auftreten bei Verarbeitung der Cocainnebenalkaloide bekannt ist, durch Verestern entstanden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3602—3. 28/9. [7/8.].) BUSCH.

Richard Willstätter u. **Wolfgang Heubner**, *Über eine neue Solanaceenbase.* Vff. untersuchen ein aus Hyoscyamus muticus neben dem Hyoscyamin etc. von E. MERCK neu isoliertes Alkaloid. Die Base ist inaktiv, D^{15}. 0,7941, farblose Fl., mischbar mit W. unter Erwärmung in jedem Verhältnis, auch mit A. und Ä., stark alkal., basischer u. stechender Geruch, scharfer, kratzender Geschmack, mit Wasserdampf leicht flüchtig, Kp. 169°. Das Alkaloid hat nach der Analyse die Formel $C_8H_{20}N_2$, es zeigt das Verhalten einer gesättigten, ditertiären Base, ist gegen $KMnO_4$ in k., schwefelsaurer Lsg. beständig, reagiert nicht mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge, die Dämpfe färben nicht den HCl-getränkten Fichtenspan, das Chlorhydrat ist in beträchtlichen Dosen ungiftig. Chlorhydrat, $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$, neutral reagierend, wasserfrei dreiseitige Prismen, sll. in W., an der Luft zerfließend, aus A. umkrystallisiert, F. 273° unter Aufschäumen. Dipikrat, zl. in h. W., daraus Nadeln, F. 198°. Chlorplatinat, $C_8H_{20}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, sll. in h. W., zwl. in k. W., Prismen, luftbeständig, verliert im Vakuum über H_2SO_4 2 Mol. Krystallwasser, F. 234° unter Zers. Chloraurat, $C_8H_{20}N_2 \cdot 2AuCl_4H$, wl. in k., ll. in h. W., daraus goldgelbe Prismen, wasserfrei, sll. in Aceton, sintert gegen 200° und zers. sich bei 206—207°.

Abbau des Alkaloids zum Butadien. *Dijodmethylat*, $C_4H_6[N(CH_3)_3J]_2$, hygroskopische Blättchen u. Nädelchen, sll. in W., in A. (h. in 60 Tln.) und Holzgeist zwl., unl. in $CHCl_3$, aus konz. KOH unverändert krystallisierend. F. unter Zers. 305—308°. — Bei der Dest. der aus dem Jodid mit Silberoxyd entstandenen Ammoniumbase wurde ein wss. Destillat und ein mittels der Absorption durch Br als *Butadien* identifiziertes Gas erhalten; hierbei entstand eine Mischung der beiden stereoisomeren *Tetrabromide* $C_4H_6Br_4$. Das wss. Destillat enthielt neben Trimethylamin in geringer Menge *Tetramethyldiaminobutan*. Ein solches liegt also in dem

Alkaloid vor; die noch unbestimmte Stellung der Aminogruppen läßt sich auf synthetischem Wege durch Methylierung von *Tetramethylendiamin* (Putrescin) feststellen.

Das *1,4-Diaminobutan* stellten Vff. durch Reduktion des *Succindialdoxims* dar; dieses nach CIAMICIAN u. ZANETTI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1968 und **23**. 1787) aus Pyrrol und Hydroxylamin, doch steigerten sie die Ausbeute von 35 auf 80% vom Pyrrol vor allem durch die Anwendung von 2 Mol. Hydroxylamin an Stelle der vorgeschriebenen 1,16 Mol. Für die Reduktion des Oxims zum Diaminobutan halten sie die Methode von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 3232) für besser als die von CIAMICIAN und ZANETTI, nur darf bei der Reduktion mit Na, Essigsäure u. a. die Temperatur nicht zu niedrig gehalten werden, da sich sonst die Hauptmenge des Succinaldoxims in ein unschmelzbares und unl., amorphes Prod. umwandelt. — Aus dem Chlorhydrat des Tetramethylendiamins wurde durch Methylierung mit methylalkoh. KOH und Jodmethyl das diquaternäre Ammoniumsalz Hexamethyltetramethylendiammoniumchlorid erhalten. Dies gab bei der Dest. an Stelle des erwarteten Tetramethyldiaminobutans unter Abspaltung von Chlormethyl und Trimethylamin u. Ringschließung das durch sein Jodmethylat erkannte N-Methylpyrrolidin, das sich von einer außerdem in geringer Menge auftretenden Base leicht trennen ließ. — *N-Methylpyrrolidinjodmethylat*, $C_6H_{14}NJ$, sll. in k. A. u. W., unl. in $CHCl_3$, Prismen, die sich über 300° zersetzen; es ist nicht hygroskopisch, was der Angabe von CIAMICIAN u. MAGNAGHI (Gaz. chim. ital. **15**. 485), die es als zerfließlich beschreiben, widerspricht. Chloraurat, $C_6H_{14}NCl_4Au$, wl. in k. W., zwl. in sd. W., sll. in Aceton, unl. in A., sechsseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, F. 286° (Zers.).

Der Vergleich der diquaternären Ammoniumsalze aus dem Alkaloide u. aus 1,4-Diaminobutan ergab völlige Übereinstimmung. Die Stellung 1,4 der Aminogruppen ist dadurch bestimmt, u. dem Alkaloid kommt die Konstitution zu: $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, es ist also eine Verb., in der man ein nur nicht vollständig gewordenes Pyrrolidinderivat erkennen kann. — Folgende Angaben beziehen sich sowohl auf die Alkaloidderivate wie auch auf die synthet. Präparate. — *Hexamethyltetramethylendiammoniumchlorid*, $(CH_3)_4[N(CH_3)_3]_2Cl_2$, aus A. tafelförmige Prismen, luftbeständig, sll. in W., l. 1:1 in sd. A., auch ll. in k. A., enthält exsiccatortrocken noch ca. 2 Mol. Krystallwasser, die bei 125° abgegeben werden; F. des wasserhaltigen Salzes 116—117°. — Pikrat, swl. in k. W. und sd. A., zl. in sd. W., goldgelbe, drei- und sechsseitige Prismen, F. 285° unter Zers. Chlorplatinat, $C_{10}H_{26}N_2Cl_6Pt$, orangegelbe, vierseitige Säulchen, F. 279° unter Zers., l. in 7 Tln. W. beim Kochen, in 50 Tln. bei 20°, unl. in A. Chloraurat, $C_{10}H_{26}N_2Cl_5Au$, aus h., HCl-haltigem W. gelbe, dendritische Aggregate von Prismen, wasserfrei, zwl. in sd. W., swl. in k. W., ll. in Aceton, unl. in A., Zersetzungspunkt zwischen 304 u. 309°.

Zur Kenntnis des Putrescins. Vff. weisen auf den Widerspruch zwischen der von BRIEGER vermuteten, jetzt allgemein angenommenen *Identität* von dem bei der Fäulnis menschlicher Organe etc. auftretenden *Putrescin mit Diaminobutan* u. zahlreichen Beobachtungen von BRIEGER hin u. sprechen die Vermutung aus, daß der Beschreibung von BRIEGER, nach dem das Putrescin ein Nitrosamin gab, und bei der Methylierung in das Putrescin nur 4 Methylgruppen eingeführt werden konnten, eine andere isomere Base zugrunde gelegen hat. Zu diesen Beobachtungen, die anzeigen, daß Putrescin ein Diamin mit zwei sekundären Aminogruppen ist, fügen Vff. als weiteren Unterschied zwischen Putrescin und Tetramethylendiamin hinzu, daß das von BRIEGER durch Methylierung von Putrescin erhaltene Ammoniumsalz muscarinartig wirkte, während das von ihnen dargestellte quaternäre Methylammoniumchlorid aus 1,4-Diaminobutan typische Curarinwrkg. zeigte. (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 40. 3869—75. 28/9. [8/8.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweizer. Polytechn.) BUSCH.

T. Brailsford Robertson, *Über die Dissoziation von Serumglobulin bei variierender Wasserstoffionkonzentration* (cf. Journ. of Physical Chem. 10. 524; C. 1907. I. 207; Journ. of Biol. Chem. 2. 317; C. 1907. I. 901). Bei der Best. der Dissoziationskonstanten amphoterer Elektrolyte (vom Vf. auch kurz „*Ampholyte*" genannt), gel. in SS., bezw. Basen, darf man im allgemeinen nicht einfach die eine Funktion des Ampholyten über die andere vernachlässigen und z. B. Serumglobulin in Ggw. von S. als Base betrachten. Letzteres ist in ca. 10^{-3}-n. S. ungefähr in gleichen Mengen als S. wie als Base vorhanden, während in alkal. Lsg. die Konzentration des Kations so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Vf. maß die *Leitfähigkeit von Serumglobulinlsgg.* in Ggw. von HCl, bezw. KOH und bestimmte den *Gehalt* dieser Lsgg. *an Wasserstoff-, bezw. Hydroxylion* durch Messung von Gasketten. Aus diesen Messungen wird nach zwei verschiedenen Methoden der Wert von $K k_a / k_b$ zu $68{,}3 \cdot 10^{-8}$ und $265 \cdot 10^{-8}$ berechnet (die Art der Berechnung läßt sich im Referat nicht wiedergeben; der erstere Wert ist wahrscheinlich genauer); K ist das Ionenprod. für W., k_a die Dissoziationskonstante für Globulin, wenn es als S., k_b, wenn es als Base fungiert. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Globulinkat-, bezw. -anions (unter der Annahme, daß ihre Massen praktisch gleich) wird dabei zu $7 \cdot 10^{-5}$ cm in der Sek. unter einem Potentialfall von einem Volt pro cm gefunden. Eine Proteinlsg. ist wahrscheinlich ein System polymerer Modifikationen, deren Gleichgewicht sich mit den Bedingungen ändert. Da in alkal. Lsg. der Betrag des Globulinkations zu vernachlässigen ist, ist die Polymerisation und damit die Molekularkonzentration in alkal. Lsg. konstant. Da die Molekularkonzentration sich berechnen ließ, konnte das *Molekulargewicht* auf 1967 geschätzt werden. In saurer Lsg. wurde das Mol.-Gew. des Globulins auf durchschnittlich 1684 geschätzt; doch ist dieser Wert wahrscheinlich fern von dem richtigen, da die Polymerisation mit dem Gehalt an S. variiert. (Journ. of Physical Chem. 11. 437—60. Juni. California. RUDOLF SPRECKELS Physiol. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Physiologische Chemie.

G. Massol, *Über das normale Mangan der Mistellen.* Die unbeabsichtigt eingetretene Gärung einer Mistelle wird durch Zusatz von SO_2 oder $NaHSO_3$ zum Stillstand gebracht. Da aber im Handel für gewisse Zwecke SO_2-freie Mistellen verlangt werden, hat man in letzter Zeit empfohlen, die SO_2, bezw. das Disulfit durch $KMnO_4$ zu entfernen. Um einen derartigen $KMnO_4$-Zusatz durch eine quantitative Mn-Best. nachweisen zu können, war es notwendig, zuvor den normalen Mn-Gehalt der Mistellen kennen zu lernen. Zu diesem Zweck bestimmte Vf. in vierzehn Mistellen verschiedener Herkunft den Mn-Gehalt auf colorimetrischem Wege nach dem Verf. von LEMAIRE, und fand dabei, daß die nicht vergorenen, mit A. versetzten Moste (Mistellen) nicht mehr Mn enthalten, als die der alkoh. Gärung unterworfenen Weine. Eine Beziehung zwischen der Intensität der Färbung der Mistellen u. dem Mn-Gehalt derselben besteht nicht, vielmehr scheint letzterer vor allem von der chemischen Zus. des Bodens abhängig zu sein. Der Einfluß der Natur des Weinstocks auf ein und denselben manganhaltigen Boden wäre noch zu untersuchen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 953—56. 20/8.—5/9.) DÜSTERB.

Yves Delage, *Die Parthenogenese ohne Sauerstoff. Entwicklung parthenogenetischer Larven der Seesterne bis zur Endform.* Zur Prüfung der Frage, ob Sauer-

stoff für die Parthenogenese nötig sei, läßt Vf. in Fortsetzung seiner Verss. (S. 826 und 1180) die Entw. in O-freien, dem Meerwasser isotonischen und mit diesem gemischten Zuckerlsgg. vor sich gehen. Die Entfernung des O geschah im Vakuum oder durch Durchleiten von reinem N. Es entstanden, wie bei den früheren Verss., Larven, aber in untergeordneter, deutlich verringerter Zahl. Vf. vergleicht seine Unterss. mit denen LOEBs und kommt zu dem Schluß, daß in beiden Fällen die Ggw. geringster Mengen O nicht ausgeschlossen ist. Auch ist es möglich, daß bei der N-Durchleitung Spuren NH_3 entstehen, dem gegenüber die Eier sehr empfindlich sind.

Ferner hat Vf. die Zus. der mit Tannin und NH_3 versetzten Entwicklungsfl. dahin modifiziert, daß er die Elektrolyte in Form des natürlichen Meerwassers zusetzt. Läßt man die Eier etwa 1 Stunde in 50 ccm einer Lsg. aus 300 ccm Meerwasser, 700 ccm Zuckerlsg. in destilliertem W. (388 g Zucker im l) 0,15 g Tannin u. 3 ccm normaler NH_3-Lsg., bringt sie nach dieser Zeit in natürliches Meerwasser, dekantiert 2—3mal mit diesem zur Entfernung der Reagenzien, so wimmelt nach 18 Stunden bei 18° das Glas von schwimmenden Larven. Vf. bespricht einzelne an Seeigeln u. Seesternen bisher erhaltene Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 541—46. [23/9*.].) LÖB.

Konrad Friedländer, *Zur Frage des Eiweißersatzes durch Amide.* Veranlaßt durch die Unterss. von v. STRUSIEWICZ (Ztschr. f. Biologie **47**. 143—85; C. **1905**. II. 1274), der festgestellt hatte, daß die Amidsubstanzen das wirkliche, verdauliche Eiweiß in seiner vollen Leistung ersetzen können, unterzog Vf. diese Ergebnisse einer Nachprüfung. Vf. stellte die Wrkg. der Melasseamide bei sonst sehr N-armer Nahrung fest, und zwar unter Steigerung der Gaben bis an die Grenze der Aufnahmefähigkeit der Tiere. Unter Beibehaltung der erreichten Melassegabe wurde dann die Wrkg. einer Zulage von Asparagin und Aleuronat beobachtet, wodurch ein Rückschluß auf die Art der Wrkg. der Melasseamide möglich war. Vf. folgert aus seinen Verss., daß der in der *Melasse vorhandene N* bei sonst eiweißarmem Futter den Verlust an N in keiner Weise zu hindern vermag, obwohl der größte Teil der in der Melasse verfütterten Amide durch Bakterien in eiweißartige Verbb. übergeführt wird. Hinsichtlich des Asparagins ist eine geringe Einw. bei eiweißarmem, wenn auch amidreichem Futter zu konstatieren, die aber in keiner Weise an die durch ein wirkliches Eiweiß (Aleuronat) erzielte Wrkg. heranreicht. Nach Ansicht Vfs. haben die STRUSIEWICZschen Verss. unter der Einw. besonderer Bedingungen gestanden, die nicht allgemein zur Geltung kommen. (Landw. Vers.-Stat. **67**. 283—312. 8/10. Breslau. Univ. Agrik.-chem. Inst.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Kühl, *Saccharomyces apiculatus.* Vf. faßt die schädigende Wrkg. des Saccharomyces apiculatus in folgendem zusammen: er drängt die Sprossung bei der Reinhefe zurück und verzögert den Gang des Gärprozesses; ferner werden, wenn er sich am Gärprozeß beteiligt, größere Mengen flüchtiger SS. gebildet, die den Wert des Gärprod. herabsetzen; endlich findet man nach beendigter Gärung stets einen größeren Zuckerrest, dadurch ist der A.-Gehalt geringer.

Wenn Apiculatus nur in geringer Menge vorhanden ist, und die eigentlichen Gärhefen überwiegen, so leitet er die erste Gärung ein, wird aber dann unterdrückt, Kommt er dagegen mit schwach gärender Hefe zusammen, oder überwiegt er, so beeinflußt er den Gärprozeß ungünstig. Der Verlauf einer durch Apiculatushefe bedingten Gärung ist sehr charakteristisch. Vf. beobachtete, daß die Gärung bei

15—17° einsetzte, bald stürmisch wurde, aber schnell abflaute, um mit einer kurzen Nachgärung abzuschließen. Nach reichlich drei Wochen war der Prozeß beendet, aber nur 75% Zucker vergoren. Um die Apiculatushefe bei der Gärung auszuschalten, ist es geraten, den Most durch Schwefeln stumm zu machen. (Pharmaz. Ztg. **52**. 879—80. 19/10.) HEIDUSCHKA.

J. Kürsteiner, *Beiträge zur Untersuchungstechnik obligat anaerober Bakterien, sowie zur Lehre von der Anaerobiose überhaupt.* (Forts. und Schluß zu S. 931.) Unter den zahlreichen Mitteln zur Darst. O-freier Nährböden und Kulturräume gebührt dem Kali-Pyrogallolgemisch der Vorzug. Es ist ausreichend, um bei jeder beliebigen Züchtungsart den für die Entw. der O-empfindlichsten Mikroben unschädlichen (aber nicht notwendigen) Minimalgehalt von O im Nährboden herbeizuführen. Das bezeichnete Gemisch ist sogar imstande, Nährböden und Kulturräume absolut O-frei zu machen, wie sich dies mit Hilfe von Leuchtbakterien zeigen läßt, die ein O-Reagens von außerordentlicher Schärfe darstellen. Bedeutend schneller wird dieser Zustand der absoluten Anaerobiose mit Heranziehung lebender, obligat aerober Mikroben erreicht.

Nicht nur die obligat Anaeroben, sondern auch die fakultativ Anaeroben vermögen in einer beliebigen Anzahl von Generationen den vollständigen Ausschluß von freiem O zu ertragen. Hierin ist ein Ausdruck für die Tatsache zu erblicken, daß die fakultativ Anaeroben ebenso vollwertige Vertreter der anaeroben Lebensweise sind wie die obligat Anaeroben, vor welchen sie überdies die Eigenschaft voraus haben, auch bei Luftzutritt normal gedeihen zu können. Damit ist das Verhältnis der beiden Organismengruppen zu einander scharf umschrieben und werden Definitionen verschwinden, wie sie nur auf Grund der bisher herrschenden unklaren Anschauungen entstehen konnten. Mit dem Nachweis, daß auch die typischen fakultativ Anaeroben den freien O entbehren können, ist die Theorie der Mikroaerophilie unvereinbar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 202—20. 28/8. 385—94. 25/9. Zürich. Landw.-bakter. Lab. d. Eidg. Polytechn.) PROSKAUER.

Harald Huss, *Zur Charakteristik einer neuen, aus sterilisierter Dosenmilch isolierten Bakterie „Plectridium novum“.* Es handelt sich hier um ein bewegliches, peritrisch begeißeltes Stäbchen, das Sporen bildet, die gegen Hitze relativ sehr resistent sind. Das Gedeihen der Bakterien ist gleich gut bei anaerober wie aerober Züchtung. Die optimale Temperatur für das Wachstum liegt bei 37°. Das Bakterium vergärt Kohlehydrate zu SS.; Gase werden dabei nicht erzeugt. Gelatine wird durch die Fähigkeit der proteolytischen Enzyme des Bakteriums verflüssigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 256—63. 28/8. 420—25. 25/9. [April.] Kiel. Bakter. Abt. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Madsen u. Max Nyman, *Zur Theorie der Desinfektion.* Vff. untersuchten im Anschluß an die Verss. von KRÖNIG und PAUL (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **25**. 1; C. **97**. II. 369) den Einfluß der Temperatur auf die Desinfektionsgeschwindigkeit. Die Methodik stimmte im großen und ganzen mit der von den Genannten gegebenen überein. Auf Grund der zahlreichen Verss. von KRÖNIG u. PAUL läßt sich aus der Einwirkungsdauer (t), der Anzahl der nach der $HgCl_2$-Einw. am Leben gebliebenen Milzbrandsporen ($a - x$) obs. eine Konstante K berechnen, welche die Reaktions- oder Desinfektionsgeschwindigkeit ausdrückt. Die Formel

$\frac{\partial x}{dt} = K(a - x)$ bezeichnet die Abnahme der Kolonien, bezw. das gegenseitige Verhältnis derselben; es ist dies dieselbe Formel, die für die sogenannten monomolekularen Rkk. gültig ist. $(a - x)$ calc. ist die nach dieser Formel und mit der Konstante K berechnete Kolonienanzahl. Die Desinfektionskonstante K wird auf das etwa 2-fache erhöht, wenn die Temperatur um 10 Grade steigt. Mittels der von ARRHENIUS für die Beschleunigung der chemischen und physiologischen Rkk. durch die Temperatur angegebene Formel $\frac{K_1}{K_2} = \frac{\mu}{e^R} \frac{T_1 - T}{T_1 T_2}$ kann man mit guter Annäherung das Verhältnis der Desinfektionskonstanten und Temperaturen berechnen. K_1 und K_2 geben darin die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen T_1 und T_2 an; μ ist eine Konstante, und R kann man in Kolonien gleich 2 setzen. Das Absterben von Milzbrandsporen läßt sich als eine Rk. auffassen, die durch die erstaufgezeichnete Formel ausgedrückt wird. Wenn Sporen unter Einfluß der Wärme abgetötet werden, so spielen vielleicht hydrolytische Prozesse eine Rolle; dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Desinfektion viel langsamer verläuft, wenn W. abwesend ist.

In ganz analoger Weise, in der Vff. die Bedeutung der Temperatur zahlenmäßig bestimmten, kann man auch die Wrkg. von anderen Faktoren, Änderungen der Konzentration, des Mediums, Zufügung von organischen Stoffen etc., ausdrücken. — Die geschilderte Messung ist nur für Milzbrandsporen gültig; für andere Mikroben müßte sie korrigiert werden. (Bull. de l'Acad. Royale des Sciences et des lettres de Danemark **1907**. 105—26; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **57**. 388—404. 28/9. Kopenhagen. Staatl. Seruminst.) PROSKAUER.

Adolf Günther, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1905/1906.* In diesem Berichte werden aus Anlaß der Verss. über den Säurerückgang und aus anderen Gründen, neben den Unterss. der Weine des Jahrganges 1905, auch zum Teil die Ergebnisse der chemischen Unterss. früherer Jahrgänge mitgeteilt. Den Berichten über die Weinunterss. ist als Anhang der Nachweis des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiete während des Jahres 1905, und den Berichten über die Mostunterss. für 1906 die amtliche Statistik der Weinmosternte 1906 beigegeben.

Vf. referiert ferner über die IV. Jahresversammlung der Kommission für die amtliche Weinstatistik am 13. und 14. September 1906 in Heilbronn. Von den Verhandlungen sind hervorzuheben diejenigen über die Frage, ob bei den Unterss. im Beratungsjahre 1906/07 zur Ergänzung der bisher gewonnenen Versuchsergebnisse dem Einfluß der Peronosporaerkrankung auf die Beschaffenheit des Mostes u. Weines, sowie auf den Verlauf der Gärung besondere Aufmerksamkeit zugewandt werden solle. Die Frage wurde bejaht. — **Kulisch** berichtete über die *Beeinflussung der Zus. des Weines durch Rebkrankheiten und Kellerbehandlung* unter Berücksichtigung der Weine des Jahrganges 1905. — Bei der Verhandlung über den Antrag von **Meissner**, ob ein Bedürfnis dafür bestehe, festzusetzen, nach welchen Gesichtspunkten die *gezuckerten sogenannten Schillerweine hinsichtlich der Grenzzahlen zu beurteilen* seien, berichtete der Genannte über die Verff., nach denen diese Weine bereitet werden. **Kulisch** teilte vergleichende Verss. über die *chemische Zus. von Schillerweinen* mit, die aus einem Gemisch blauer und weißer Trauben hergestellt worden waren. Der Schillerwein stand mit seinem Extrakt- und Aschengehalt zwischen dem angewandten Rot- und Weißwein. — Ferner wurde über das von PAUL in Vorschlag gebrachte Schema für die einheitliche Wiedergabe der Ergebnisse der Aschenanalyse verhandelt.

Es folgen die Daten von 557 Weinen u. 1137 Mosten; davon entfallen auf die

Weinbaugebiete Preußen 100 Weine u. 142 Moste, Bayern 84 Weine u. 233 Moste, Sachsen 7 Moste, Württemberg 77 Weine und 43 Moste, Baden 52 Weine und 151 Moste, Hessen 95 Weine und 199 Moste, Elsaß-Lothringen 149 Weine und 362 Moste. Für die aus preußischen Weinbaugebieten untersuchten Weine berichtete **von der Heide** (Geisenheim), für Bayern-Unterfranken u. Aschaffenburg **Th. Omeis** (Würzburg), für die Pfalz **Halenke** (Speyer), für Württemberg **R. Meissner** (Weinsberg), für Baden **J. Behrens** (Augustenberg), für Rheinhessen **Mayrhofer** (Mainz), für Bergstraße, Odenwald, Neckartal und Oberhessen **Weller** (Darmstadt), für Ober-, Unter-Elsaß und Lothringen **P. Kulisch** (Colmar i. Els.), **Amthor** und **H. Meyering** (Straßburg), für die Moste aus letzterer Gegend **Amthor** und **P. Schwenzer**, für die sächsischen Moste **Renk** (Dresden). (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **27.** 1—182. Berlin.) PROSKAUER.

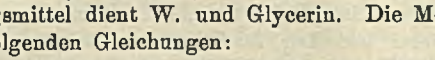
Eug. Collin, *Über das Maisbrot.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 956—60. 20/8.—5/9. — C. **1907.** I. 366.) DÜSTERBEHN.

Victor Genin, *Analysen von Kakaomassen.* Vf. untersuchte 22 Kakaomassen verschiedener Herkunft. Die Massen waren fabrikmäßig aus geschälten, entkeimten und gerösteten Bohnen hergestellt worden. Die Resultate der Unterss. sind in tabellarischer Zusammenstellung angeführt. Der Gehalt an Fett schwankt von 51,7—56,9%, an Therbromin von 1,3—1,86%, an Holzfaser und anderen unl. Stoffen von 19,55—24,26% und die Asche beträgt 2,56—3,56%. Das Fett wurde von **M. Pons** näher untersucht: der F. bewegte sich zwischen 28,8—31,8°, die Jodzahl zwischen 35,4—41,6, die VZ. zwischen 190,5—193. (Revue générale de Chimie pure et appl. **10.** 303—5. 15/9. Paris. Städt. Lab.) HEIDUSCHKA.

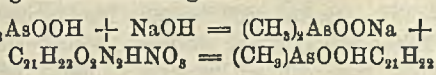
Pharmazeutische Chemie.

Conrad Stich, *Krystallformen des Schwefels in Salben.* Aus den durch Auflösen von S (bis 3%) in Lanolin hergestellten Präparaten (Sulfolan, Thiolan oder Ungt. sulfurat. mite) schied sich der zuerst gel. S größtenteils wieder ab, und es blieb nicht mehr als 0,16% davon in Lsg. Der Vf. untersuchte nun bei einer Reihe verschieden hergestellter Schwefelsalben die Krystallgröße des aus seiner öligen Lsg. auskrystallisierenden oder durch Fällung erhaltenen S sogleich u. nach monatelanger Aufbewahrung. Dabei hatte sich gezeigt, daß die Krystallgröße des S in den zähen Fettmassen um das 10—15fache zunimmt. Zugleich werden aus den gleichmäßig verteilten u. in der Größe nicht sehr verschiedenen Kryställchen dabei truppweise wesentlich größere Krystalle, die teilweise den S in glänzenden, rhombischen Oktaedern, teilweise in monoklinen Prismen zeigen; zum Teil verschwinden die Schwefelpartikel. Es scheint demnach eine langsame Auflösung der Schwefelkryställchen stattzufinden und entsprechend das Wachstum einzelner großer Krystalle fortzuschreiten. Zur Darst. eines Schwefelpräparates, das den S in weitestgehender Kornfeinheit dauernd zu erhalten vermag (auch physiologisch wächst die Reaktionsfähigkeit mit der Kornfeinheit des Medikamentes), empfiehlt sich nach mkr. Messungen folgendes Verf.: S wird aus Calciumpolysulfidlsg. mit Eiswasser gefällt, ausgewaschen und noch feucht mit wasserfreiem Lanolin zu einer 30%ig. Schwefelsalbe verrieben. Oder man löst 2 Teile S in 70 Teilen wasserfreiem Lanolin und schüttelt unter Zusatz von 30 Teilen k. W. bis zum Erkalten. Je kälter das zugegebene W. (Eiswasser), um so feiner die Ausscheidung. (Pharmaz. Ztg. **52.** 789 bis 790. 18/9. Leipzig.) BLOCH.

E. Baroni, *Strychninkakodylat und subcutane Injektionen von Strychninkakodylat und Natriumglycerophosphat.* Vf. empfiehlt das Natriumkakodylat extempore zu bereiten unter Anwendung von n. NaOH und Kakodylsäure in den zur Darst. einer titrierten Lsg. des wasserfreien Salzes geeigneten Verhältnissen. Statt des Sulfats verwendet Vf. ferner das Strychninnitrat, das wasserfrei ist und eine konstante Zus. aufweist. Als Lösungsmittel dient W. und Glycerin. Die Mengenverhältnisse ergeben sich aus den folgenden Gleichungen:



$$(CH_3)_2AsOOH + NaOH = (CH_3)_2AsOONa + H_2O$$



$$(CH_3)_2AsOONa + C_{21}H_{22}O_2N_2HNO_3 = (CH_3)AsOOHC_{21}H_{22}O_2N_2 + NaNO_3.$$

Für 1 g Strychninkakodylat sind danach 841 mg Strychninnitrat und 339 mg wasserfreies Natriumkakodylat erforderlich. Vf. beschreibt alsdann die Bereitung sterilisierter subcutaner Injektionen. (Boll. Chim. Farm. 46. 688—91. Sept. Turin.)

Roth-Cöthen.

A. Brissemoret, *Beitrag zur Kenntnis der Farbenreaktionen der Tannoide.* (Kurzes Ref. nach Bull. Soc. Chim. de France s. S. 352.) Nachzutragen ist folgendes. Die engen Beziehungen zwischen dem Colatannin, der Cachougerbsäure und dem Catechin hinsichtlich ihrer Konstitution treten noch deutlicher zutage, wenn man das Kilianische Reagens durch das Glyoxylsäurereagens von Brissemoret und Derrien ersetzt. Lsg. I. dieses Reagenses besteht aus 3 ccm Eg. u. 2 ccm einer 4%ig. Oxalsäurelsg., welche durch Na-Amalgam bis zur neutralen Rk. reduziert worden ist, Lsg. II. aus 3 ccm H_2SO_4. Man löst das Tannoid in möglichst wenig 60%ig. A. und setzt nacheinander Lsg. I. und II. in der gleichen Weise wie beim Kilianischen Reagens hinzu. Hierbei gibt das *Colatannin*, die *Cachougerbsäure* und das *Catechin* in der H_2SO_4-Schicht unterhalb der braunen Zone einen indigoblauen Ring. Das von Goris aus frischen Colanüssen isolierte *Colatin* gibt die Digitalin- und Glyoxylsäurerk.; die Formel des Colatins, $C_8H_{10}O_4$, entspricht derjenigen des Phenolhydrofurfuran- oder Hydrocumaronringes + 1 Mol. H_2O: $C_8H_8O_3 \cdot H_2O = C_8H_{10}O_4$. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 504—13. September.)

Düsterbehn.

Analytische Chemie.

Edmund Knecht und Eva Hibbert, *Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.* Dritte Mitteilung. (2. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3318; C. 1905. II. 1512.) Vff. haben bei der Titration mit $TiCl_3$ neue Beobachtungen gemacht und ergänzen ihre früheren Mitteilungen. — Die titrimetrische Best. der *Cresso-*, bezw. *Xylopikrinsäure* hatte seinerzeit ungünstige Resultate ergeben. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß bei Anwendung eines Überschusses $TiCl_3$ und 5 Min. langem Kochen im CO_2-Strom Zahlen erhalten werden, welche mit der Theorie übereinstimmen. — Bei der *Best. von* wasserunl. und schwer sulfonierbaren *Nitroverbindungen* verfährt man folgendermaßen. Man kocht die Lsg. eines bestimmten Gewichts des Nitrokörpers in A. mit einem bekannten Volumen überschüssiger $TiCl_3$-Lsg. im CO_2-Strom und titriert alsdann mit eingestellter Eisenalaunlsg. zurück. Da meist viel A. zum Lösen erforderlich ist, so muß durch Kontrollversuch die in diesem enthaltene Menge O bestimmt u. das derselben entsprechende Volumen $TiCl_3$-Lsg. in Abzug gebracht werden. Als Belege werden die Analysen von m-Dinitrobenzol, Dinitrotoluol (1,2,4) und Dinitronaphthalin (1,8) angeführt. Infolge der Kontrollverss. ist die Methode zwar etwas kompliziert, aber immer noch schneller auszuführen als die N-Best. nach Dumas.

Die Best. des *Indigotins* gibt stets zuverlässige Resultate, trotz gegenteiliger

Behauptungen von anderer Seite. Um beim Arbeiten mit chemisch reinem Indigotin eine mögliche Fehlerquelle zu umgehen, ist es zweckmäßig, nach dem Zusatze des $CaCO_3$, zur Verhütung der Krystallisation, auf das Doppelte des sonst üblichen Maßes zu verdünnen. — *Thioindigo*, $C_{16}H_8O_2S_2$, wird gleichfalls durch $TiCl_3$ quantitativ zur farblosen Leukoverb. reduziert. Zur Analyse wird der Farbstoff in rauchender H_2SO_4 (20% freies SO_3) 2 Stdn. auf 35° erwärmt, in W. gegossen und ein aliquoter Teil dieser wss. Lsg. im CO_2-Strom bei Ggw. von Seignettesalz mit $TiCl_3$ heiß titriert. — Für *Azofarbstoffe*, welche Baumwolle direkt anfärben, war früher die indirekte Methode empfohlen worden. Es hat sich gezeigt, daß auch diese Stoffe auf direktem Wege titriert werden können, wenn man Seignettesalz zusetzt. — Bei *p_1-Nitro-p_2-methoxyazobenzol* u. *o-Nitrophenylazophenol*, welche Verbb. durch $SnCl_2$ nicht vollkommen reduziert werden, gelingt die Reduktion mit dem viel energischeren $TiCl_3$ gleichfalls gut. Auch hier verwendet man einen Überschuß des letzteren u. titriert mit Eisenalaun zurück. — *Tetramethyldiaminodiphenyltolylcarbinolsulfosäure* (große, metallisch schillernde, dichroidische Krystalle) läßt sich bei Ggw. von Seignettesalz glatt titrieren.

Um bei der *Best. des Fe* den Endpunkt zu erkennen, setzen die Vff., an Stelle der früheren Tüpfelprobe, jetzt den Indicator, Rhodankalium, direkt dem zu titrierenden Ferrisalz zu, und zwar in beträchtlichen Überschuß. — Als Urtitersubstanz für die Einstellung der $TiCl_3$-Lsg. dient MOHRsches Salz. 14 g desselben löst man in verd. H_2SO_4, füllt zum Liter auf, versetzt 50 ccm davon mit $^1/_{50}$-n. $KMnO_4$-Lsg. bis zur schwachen Rosafärbung, fügt Rhodankalium zu u. titriert mit $TiCl_3$ bis zur Entfärbung. — Vff. beschreiben den von ihnen für die Titrationen benutzten App. Derselbe besteht aus einer Bürette, welcher durch einen unten befindlichen, seitlichen Stutzen aus einer höher stehenden Flasche $TiCl_3$-Lsgg. zugeführt werden kann. Die obere Öffnung der Bürette ist luftdicht mit dem Gasraum der Flasche u. dieser wiederum mit einem kleinen H-Entwicklungsapp. verbunden. Das verbrauchte Flüssigkeitsvolumen wird so stets durch H ersetzt. — Bei der Best. von Ferro- neben Ferrisalzen verwenden Vff. jetzt zur Oxydation statt $KMnO_4$ $H_2O_2 + NH_3$ mit gutem Erfolge.

Zum Zwecke der Wertbest. von festem *Natriumhydrosulfit* bringt man eine gewogene Menge desselben in eine unter CO_2 stehende Lsg. eines leicht mittels $TiCl_3$ titrierbaren Farbstoffs (Überschuß, doch bekanntes Gewicht). Ermittelt man dann nach dem Ansäuern mit Essigsäure die unreduziert gebliebene Farbstoffmenge durch Titration mit $TiCl_3$, so erhält man den Reduktionswert des Hydrosulfits. Als Farbstoff für diesen Vers. hat sich Methylenblau als sehr geeignet erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3819—27. 28/9. [14/8.] Manchester. Municipal School of Technology.) JOST.

A. Ronchèse, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 900—5. 20/8.—5/9. — C. **1907**. II. 1115.) DÜSTERBEHN.

Stanley W. Collins, *Die „Nitron"-Methode zur Bestimmung von Salpetersäure.* Vf. prüfte die „Nitron"-Methode von BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 861; C. **1905**. I. 900) an verschiedenen Nitraten wie KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ etc., sowie an Düngemitteln, welche Phosphate und Sulfate enthielten, und erhielt in allen Fällen sehr gute Resultate. Wasser dampft er vollständig zur Trockene und bestimmt in einem wss. Auszuge des Rückstandes die HNO_3 mit 5 ccm Nitron; auch sehr geringe Mengen HNO_3 können in W. durch Nitron genau ermittelt werden. Nur bedauert Vf. den hohen Preis des Reagens und versucht, dasselbe wieder zu gewinnen, indem er die Filtrate mit NH_3 in geringem Überschuß fällt oder das Nitronnitrat mit warmem Ammoniak behandelt; die abgeschiedene Base

wird dann in einer Leuchtgasatmosphäre abgesaugt, mit k. W. und sodann mit 40%ig. A. gewaschen. Die Lsg. der so erhaltenen Base in Essigsäure ist jedoch noch dunkelgefärbt, läßt sich aber durch Ausschütteln mit CS_2, welcher die färbende Substanz aufnimmt, hell erhalten. (The Analyst **32.** 349—57.) DITTRICH.

B. Sjollema u. M. J. Van't Kruys, *Bestimmung des Gehalts an mineralsäurelöslichem Kali von sulfathaltigen Staßfurter Salzen, und der Einfluß von freier Salzsäure auf Sulfat- und Bariumbestimmungen.* Bei der abgekürzten Methode zur Best. des Gehalts von *Staßfurter Salz an säurelöslichem Kali* verfährt man in der Weise, daß man die anwesende H_2SO_4 durch eine eben ausreichende Menge $BaCl_2$ ausfällt, filtriert u. das Filtrat mit $PtCl_4$ behandelt. Dies Verf. gibt stets zu hohe Resultate, weil, wenn weder überschüssige H_2SO_4, noch überschüssiges $BaCl_2$ vorhanden ist, beträchtliche Mengen $BaSO_4$ in der sauren Fl. gel. bleiben, und der resultierende K_2PtCl_6-Nd. demgemäß mit $BaSO_4$ verunreinigt ist. Zur Vermeidung dieses Fehlers empfiehlt sich folgendes Verf.: Die salzsaure, von H_2SO_4 befreite Lsg. wird auf 500 ccm aufgefüllt, 100 ccm zur Trockne gedampft, der Rückstand in w. W. aufgenommen, auf 100 ccm gebracht, filtriert und 50 ccm des Filtrats wie gewöhnlich weiterbehandelt. (Chemisch Weekblad **4.** 589—94. 14/9. Groningen. Reichslandbauversuchsstation.) HENLE.

A. Berg, *Über eine Methode zur Analyse einiger Zinn und Antimon enthaltenden Legierungen.* Die hauptsächlich bei Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Legierungen anwendbare Methode beruht auf der direkten Umwandlung der Metalle in Sulfide durch Erhitzen mit der 6—8fachen Gewichtsmenge eines Gemisches aus gleichen Teilen trockener Soda und reinem S im Porzellantiegel im Muffelofen. Zunächst prüfte Vf. das Verh. der verschiedenen reinen Metalle gegen das erwähnte *Soda-Schwefelgemisch. Zinn* verwandelt sich bereits bei Dunkelrotglut rasch in Sulfostannat. *Antimon* braucht zum Übergang in Sulfosalz längere Zeit, höhere Temperatur (helle Rotglut) und feinere Verteilung. Pulverisiertes *Arsen* verwandelt sich bei anfangs sehr vorsichtigem, Dunkelrotglut auch weiterhin nicht überschreitendem Erhitzen ohne merklichen Verlust leicht in Sulfoarseniat. *Blei* geht bei mäßig hoher Temperatur sehr rasch und vollständig in krystallinisches Sulfid über. *Silber* und *Kupfer* geben in Form von feinen Feilspänen leicht krystallinische Sulfide, die sich bei der Behandlung mit W. in dem entstehenden Alkalisulfid etwas lösen. Grobgepulvertes *Wismut* verwandelt sich leicht und vollständig, *Cadmium* nur schwer und unvollständig in Sulfid, ebenso grob gefeiltes *Eisen.* Die Umwandlung des Fe ist um so vollständiger, je feiner das Metall verteilt ist; beim Behandeln der Reaktionsmasse mit W. bildet sich oft eine dunkelgrüne, anscheinend kolloidales Sulfid enthaltende Lsg., die, sich selbst überlassen, ihr Sulfid bis auf Spuren wieder abscheidet. Ein Zusatz von Na_2SO_4 begünstigt die Abscheidung. *Zink* liefert ein gelbliches Sulfid, *Chrom* und *Aluminium* werden nicht merklich angegriffen, *Nickel* verwandelt sich nur unvollständig in Sulfid.

Blei-Zinn-Legierung, Verzinnungen: Etwa 0,5 g der Legierung mischt man in einem Porzellantiegel mit der 6fachen Gewichtsmenge des Soda-Schwefelgemisches, bedeckt die Masse mit einer Schicht dieses Gemisches, schließt den Tiegel und erhitzt ihn im Muffelofen, anfangs gelinde, bis der überschüssige S verbrannt ist, sodann 5 Minuten auf lebhafte Rotglut. Erhitzen mit dem Bunsenbrenner ist unzweckmäßig. Nach dem Erkalten behandelt man den Tiegel mit h. W., filtriert das ungel. bleibende PbS ab, fällt das SnS_2 aus dem Filtrat durch verd. HCl aus und bestimmt ersteres in üblicher Weise als $PbSO_4$, letzteres als SnO_2. Ist Fe zugegen, so löst man die unl. Sulfide in konz. HCl, setzt überschüssige H_2SO_4 hinzu, dampft die Lsg. ein, nimmt den Rückstand in W. auf und

filtriert. — Auf die angegebene Weise lassen sich fremde Metalle (außer Sb u. As) im Sn leicht nachweisen, ebenso kann auf diesem Wege reines (höchstens etwas Fe enthaltendes) Zinn dargestellt werden. Wie die Blei-Zinn-Legierungen lassen sich auch die Blei-Antimon-Legierungen und die Bronzen analysieren, nur müssen diese in feiner verteiltem Zustande angewandt und mit dem Soda-Schwefelgemisch etwas länger und höher erhitzt werden. Bei den Bronzen geht neben dem Zinn auch etwas Cu in Lsg. Man trennt beide durch Behandlung der geglühten Oxyde mit HNO_3, wodurch nur das Cu gel. wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 905—9. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

C. Tanret, *Über den Nachweis des Albumins, Antwort an Herrn Repiton.* Einer Mitteilung von REPITON (Bull. Soc. Chim de France [4] 1. 751) zufolge gibt das TANRETsche Albuminreagens (Journ. Pharm. et Chim. [5] **28.** 490; C. **94.** I. 111) bei Anwesenheit größerer Mengen von Uraten und nach Darreichung von Benzonaphthol ebenfalls Ndd., die zu Irrtümern Veranlassung geben können. Vf. erwidert hierauf, daß, wie er bereits 1871 gezeigt habe, die durch die Ggw. von Uraten erzeugten Ndd. sich beim Erhitzen lösen, bezw. daß derartige Ndd. bei genügender Verdünnung der Fl. mit W. nicht entstehen. Eine Fällung von Benzonaphthol durch das Reagens hat Vf. bisher nicht beobachtet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 974—75. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

J. Ville, *Über die Reaktion von Pettenkofer zum Nachweis der Gallensäuren.* Nach MYLIUS wird die PETTENKOFERsche Rk. durch das aus dem Zucker entstehende Furfurol hervorgerufen. Diese Auffassung ist, wie Vf. durch eine spektroskopische Unters. der mit Zucker, bezw. mit Furfurol erzielten Reaktionsfll. feststellen konnte, unzutreffend. Das Absorptionsspektrum der mit Zucker erhaltenen, purpurvioletten Fl. zeigt ein breites, dunkles Band im Grün bei $\lambda = 528$; etwas später erscheint ein weniger breites u. weniger dunkles Band im Gelb bei $\lambda = 576$. Im Gegensatz hierzu zeigt das Absorptionsspektrum der mit Furfurol erhaltenen, orangegelben Fl. ein Band bei $\lambda = 510$ und später ein zweites bei $\lambda = 546$. Weitere Verss. ergaben alsdann, daß die PETTENKOFERsche Rk. in erster Linie durch die bei der Hydrolyse des Rohrzuckers entstehende *Fructose* bewirkt wird. — Man stellt die Rk. zweckmäßig in der Weise an, daß man in 10 ccm eines erkalteten Gemisches aus 2 Vol. konz. H_2SO_4 u. 1 Vol. W. unter Rühren 5 Tropfen frischer Galle u. 3 Tropfen einer 20%ig. Rohrzuckerlsg. einträgt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 965—68. 20/8.—5/9.) DÜSTERBEHN.

G. Gastine, *Nachweis des Reis- oder Maismehles im Weizenmehl und in dessen Fabrikaten, Gries, Teigwaren etc.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 960—65. 20/8. bis 5/9. — C. **1906.** II. 280; **1907.** I. 764.) DÜSTERBEHN.

Franz Zetzsche, *Die quantitative Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier.* Vf. bespricht die bisher bekannten Bestimmungsmethoden des Glycerins im Wein und Bier, insbesondere die sogenannte Reichsmethode, von der er zeigt, daß sie unter Umständen zu Zweifeln Anlaß geben kann. Von allen Verf. erscheint dem Vf. die DIEZsche Benzoatmethode (Ztschr. f. physiol. Ch. **11.** 472; C. **87.** 877) als die geeignetste, doch haften ihr noch zuviel Fehler an. Bei der Prüfung der Eigenschaften des dabei entstehenden Esters gelang es ihm, einige Irrtümer der bisherigen Untersucher aufzuklären. Und zwar stellte er fest, daß der Ester von wss. Ätzalkalien verseift wird, sich ohne Zers. bei 100° trocknen läßt und auch mit Lösungsmitteln nicht flüchtig ist. Bei der Best. der VZ. des Esters ist ein 50%ig. Überschuß von Alkali erforderlich. Ferner wurden die Löslichkeitsverhältnisse des

Esters festgestellt: In 100 ccm der gesättigten Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur und Anwendung von Ä. befinden sich 7,92 g, von PAe. 0,22 g, von absolutem A. 0,94 g, von 50%igem A. 0,02, und von CCl_4 17,4 g. Vf. spricht die Vermutung aus, daß sich bei der Methode nicht ein Gemisch von Di- und Tribenzoat bildet, sondern reines *Tribenzoat.* Der F. des Esters liegt bei 69—71° (DIEZ 74°.)

Die schwankenden Ergebnisse beruhen auf einer teilweisen Verseifung des gebildeten Esters, durch Verminderung der Menge der Reaktionsfl. werden die Abweichungen geringer, auch beschleunigte die Zugabe einiger Glasperlen beim Schütteln die B. des Esters. Ferner wurde die Trennung des Esters durch Ausschüttlung mit Äther-Petroläther vorgenommen. Vf. behält sich vor, auf Grund der erhaltenen Ergebnisse für die Anwendung der Benzoatmethode auf die Best. des Glycerins in Wein und Bier ein weiteres Verf. auszuarbeiten. (Pharm. Zentralhalle **48**. 797—803. 26/9.; 820—24. 3/10.; 847—53. 10/10.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Theophyl Silbermann, *Verfahren und Einrichtung zur selbsttätigen Kontrolle und Regelung der fraktionierten Destillation.* Das Verf. besteht darin, daß durch das vom Kühler kommende Destillationsprod. ein Aräometer beeinflußt wird, welches bei seiner durch die veränderliche D. des Destillationsprod. bedingten allmählichen Stellungsänderung Spannwerte, so z. B. einstellbare elektrische Kontakte, betätigt. Näheres s. DRP. 186 876. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 477—79. 15/9.) BLOCH.

C. Montemartini, *Über die Hydratation der Zemente.* In dieser umfangreichen Arbeit beschäftigt sich Vf. mit der Einw. von Wasserdampf auf *Zement.* Nach den Verss. des Vf. nimmt ein Zement in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre in den ersten Tagen rasch an Gewicht zu, sodann tritt eine zweite Periode beinahe der Ruhe ein, in der, besonders wenn zuerst eine sehr starke Absorption stattgefunden, diese sehr gering ist, schließlich eine dritte, in der man Zu- und Abnahmen des Gewichts beobachtet, mit dem endgültigen Überwiegen der ersteren. In dieser Weise verhalten sich besonders die rasch bindenden Zemente. In der letzten Periode geht die M. aus dem pulverförmigen allmählich in den schwammigen, und unter Volumenvermehrung in den fast teigartigen Zustand über. Ein Durchrühren bedingt zwar zuerst eine Beschleunigung in der Absorption, wirkt aber in den späteren Perioden sehr ungünstig. Dasselbe Verhalten zeigen auch Zemente, die sich unter W. befanden. In der zweiten und dritten Periode kommt auch der CO_2 eine Rolle zu; nach diesbezüglichen Verss. des Vf. kann sie über $^2/_3$ der Gesamtabsorption betragen. Vergleichsweise ausgeführte Verss. mit Calciumsulfat, Kalialaun und Chlorbarium ergaben ebenfalls eine Verschiedenheit in der Wrkg. des Wasserdampfes und des CO_2 in den verschiedenen Absorptionsperioden. Einzig u. allein der Wrkg. von H_2O-Dampf, ohne den Zutritt von CO_2, ausgesetzt absorbieren Zemente in 690 Tagen weit weniger als in $^1/_3$ der Zeit in einer CO_2-haltigen Atmosphäre. Das vom Zement aufgenommene Wasser unterscheidet Vf. als labiles W., das im Vakuum über H_2SO_4 entfernt werden kann, und als festgebundenes, das nur bei hoher Temperatur weggeht. Der Verlust an W. im Vakuum über H_2SO_4 ist nach Verss. des Vf. bei Zementen größer als bei 100°, ja öfters sogar größer als bei 212° (Kp. des Äthylbenzoats). Irgend ein bestimmtes Verhältnis zwischen diesen beiden verschieden gebundenen Wassermengen ließ sich nicht feststellen. Wahrscheinlich hängt das Überwiegen der einen oder anderen Art des gebundenen W. von der nach der Absorption des W. verflossenen Zeit ab. (L'In-

dustria Chimica 7. 169—74. 16/6. 185—92. 1/7 und 217—24. 1/8. Turin. Polytechnikum.) ROTH-Cöthen.

A. Steinmetz, *Zur Gewinnung von Essigsäure.* Die stetig steigenden Preise für den grauen, holzessigsauren Kalk machen die Herst. von Essigsäure aus anderen Rohmaterialien zur Notwendigkeit. In Deutschland stellt eine Fabrik aus Gärungsessig zunächst sehr reines Calciumacetat u. aus diesem Essigsäure für Speisezwecke her. In Italien geht die Soc. An. Acetificia Italiano von einem von jeder Abgabe befreiten und aus Maismalz hergestellten Malzwein von etwa 10% A. aus; sie befreit den Wein vom größeren Teile seines Extraktgehaltes, um eine Verschleimung der Essigbildner zu verhüten, verwandelt ihn in Schnellessigbildnern in Essig von etwa $8^3/_4$—$9^1/_4$% (etwa 100 hl Essig täglich), behandelt ihn genau so weiter wie Holzessig und gewinnt so neben einem 90—95%ig. Calciumacetat statt Holzgeist Äthylalkohol, welcher dem auf Essig zu verarbeitenden Malzwein wieder beigefügt wird. Das Fehlen aller empyreumatischen Bestandteile in den aus Spritessig hergestellten Acetaten erleichtert die Weiterverarbeitung auf Aceton und Essigsäure. Es ist nicht unmöglich, daß in vielen Fällen das reinere Acetat des Gärungsessigs an Stelle des so hergestellten Acetats mit Erfolg treten kann. (Chem.-Ztg. 31. 974. 28/9.) BLOCH.

J. L. Heinke, *Zur Wirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose in der Praxis.* (Vgl. DITZ, S. 1606.) Cellulose bildet unter Umständen eine Verb., die Jod aus angesäuerter KJ-Lsg. frei macht. In der Leinenbleicherei ist es üblich, nach dem Chloren, Säuern und gründlichen Waschen die Faser mit KJ zu prüfen. Die Annahme, daß diese Jodbldg. Spuren von freiem Cl anzeigen soll, dürfte, wenn das Spülen des Bleichgutes gründlich war, kaum zutreffen. Besonders wenn zu starke Bleichbäder benutzt wurden, ist trotz stundenlangen Spülens in fließendem W., u. lösliche Cl-Verbb. nicht mehr vorhanden sein können, diese Jodrk. häufig zu bemerken. Um dem abzuhelfen, wird ein Antichlorbad, z. B. Thiosulfat, sachgemäß angewendet. — Die einmal gründlich „peroxydierte" Leinenfaser verliert beim Trocknen in der Wärme die Eigenschaft, J aus KJ frei zu machen, nicht, auch scheint keine merkliche Schwächung der Faser herbeigeführt zu werden. Bringt man aber ein solches getrocknetes „peroxydiertes" Leinengarn in h., verd. Alkalilsg., wie Na_2CO_3, NaOH oder Na_2S, so färbt sich Lsg. u. Garn gelblich, die Faser wird desoxydiert, hat an Festigkeit bis zu 50% und darüber eingebüßt und ist als Kettenmaterial in der Weberei nicht mehr zu gebrauchen. Offenbar findet eine chemische Umsetzung statt (in der peroxydierten Faser vorhandene oder durch Alkali gebildete Ketonverbb.?). Beim Kochen mit W. verschwindet dieser „aktive" Zustand der Leinencellulose, zuweilen unter einer Schwächung, zuweilen aber ohne praktisch bemerkbare Schwächung der Faser. (Chem.-Ztg. 31. 974. 28/9. Walkden-Manchester. Lab. von BURGESS, LEDWARD & Co.) BLOCH.

C. Richard Böhm, *Die elektrische Leitfähigkeit einiger Carbide und die Vorstufen der Metallfaden-Glühlampen.* (Vgl. Chem.-Ztg. 30. 694. 729; C. 1906. II. 1025). Die Verss., einen Glühkörper aus einem Gemisch von Leitern 1. u. 2. Klasse herzustellen, beruhen fast ausnahmslos auf Carbidbildung. Die *reduzierte Zirkonerde*, die in neuerer Zeit als Ausgangmaterial für elektrische Glühfäden benutzt wird und nach Ansicht des Vf. ein Gemisch eines niedrigen Zirkonoxyds ist, leitet den elektrischen Strom nicht und kann erst bei Ggw. von genügend C, der in den Fäden aus dem organischen Bindemittel stammt, nach dem Aussetzen hoch gespannter Ströme leitend gemacht werden, hierzu bedarf es also erst der Carbidbildung. Bei einem W-Faden bildet sich ein Carbid sehr schwer, bei dem Über-

spannen des Fadens durch den elektrischen Strom wird der C, ebenso wie bei den Os-Fäden, herausdestilliert. Bei Reduktionsversuchen mit den seltenen Erden beobachtete Vf., daß die nach dem WINKLERschen Verf. erhaltenen Prodd. des Zr, Th und der Yttererden die Eigenschaft besitzen, C an sich zu reißen, wenn sie in einer C-haltigen Atmosphäre erhitzt werden. Empirisch wurde gefunden, daß die Zr-Kohlenstoffpräparate erst bei einem 10%igen C-Gehalt gut leitende Fäden geben. Außer den bekannten *Zirkoncarbiden* mit 11, bezw. 21% C-Gehalt gelingt es auch, Zr-Schmelzen herzustellen, deren C-Gehalt darunter oder zwischen den beiden %-Zahlen liegt. Vf. konnte die Zirkoncarbide nach der Vorschrift MOISSANs affinieren durch Zusammenschmelzen mit reiner Zirkonerde, soviel er wollte, immer wurden C-haltige Schmelzen erhalten. Nach dem C-Gehalt der Carbide richtet sich auch ihre Leitfähigkeit, erst Carbide mit 14% C geben gut leitende Fäden.

Wesentlich günstigere Resultate wurden erzielt, als man das *Borcarbid* in den Bereich der Verss. zog. Nicht anwendbar sind Bormetall und Borstickstoff, auch reines Borcarbid hat zu geringe Festigkeit, man begann daher, Gemische von Borcarbid und Zirkoncarbid oder Zirkonkohlenstoffpräparaten zu verarbeiten. Störend bei allen diesen Schmelzen wirkt der hohe C-Gehalt und die elektrolytische Zerstäubung des Borcarbids, auch Zirkonboricidfäden eigneten sich nicht. Vf. führt noch weitere Verff., Glühfäden herzustellen, an, die alle Borcarbid enthalten. Borcarbid soll sich auch besonders für Bogenlichtkohlen eignen.

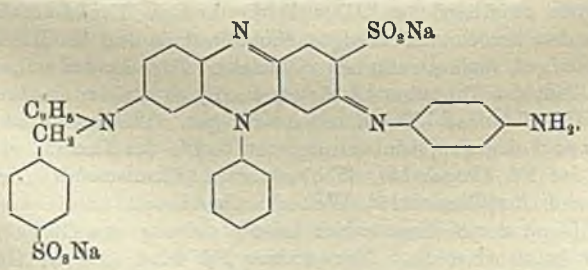
Beim Th genügt schon ein C-Gehalt von 2%, um gut leitende Glühfäden zu erhalten, sie schrumpfen aber sehr zusammen. *Thoriumcarbid* ist sehr unbeständig. Die Verwendung des Th als Zuschlag zu anderen Metallen erscheint beachtenswert. Ferner beschreibt Vf. verschiedene Methoden, Kohle, bezüglich Platinfäden mit Leitern 2. Klasse zu überziehen. Das luftbeständige *Vanadincarbid* bildet sich sehr leicht aus den berechneten Mengen Vanadinsäure und C. Die Vanadincarbidfäden leiten sehr gut, doch zerstäuben sie leicht. *Tantalcarbid* soll, ebenso wie das Hydrür und Silicid, das Tantalmetall härter, bezüglich spröder machen. *Titancarbid* ist sehr beständig, Titancarbidfäden leiten sehr gut. Titanmetall ist ein schlechter Leiter, Titanoxydul dagegen, wie die niederen Oxyde des Tantals, ein guter Leiter. Kurz erwähnt der Vf. *Urancarbid*, *Wolframcarbid*, *Chromcarbid*, *Nickelcarbid*, *Aluminiumcarbid* und *Berylliumcarbid*. Weiterhin beschreibt er die verschiedene Anwendung des Si und des *Siliciumcarbids* bei Herstellung von Glühkörpern. Platinmetalle bilden keine Carbide. *Magnesiumcarbid* wird sich in Glühfäden nicht bilden. Die Wrkg. der Mg-Salze in den Glühfäden wird auf die Eigenschaften des MgO zurückzuführen sein. Die Carbide der alkalischen Erden bilden sich bei der Temperatur des glühenden Kohlefadens leicht, so daß jeder Zusatz alkalischer Erden auf Carbidbildung hinausläuft. — Phosphate werden im glühenden Kohlefaden wahrscheinlich zu Phosphiden reduziert.

Zum Schluß gibt der Vf. eine zusammenfassende Betrachtung über die *Entw. der elektrischen Glühlampe.* Auch bespricht er noch die Beimischungen von Salzen zu den Kohlen für Bogenlampen. Intermediär werden sich bei all diesen Effektbogenlichtkohlen Carbide bilden, die bei den hohen Temperaturen des elektrischen Lichtbogens dissoziieren und zu Oxyden verbrennen. (Chem.-Ztg. 31. 985—86. 2/10. 1014—15. 9/10.; 1037—40. 16/10.; 1049—51. 19/10.) HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 22c. Nr. 186597 vom 24/3. 1906. [2/7. 1907.]

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Wolle blau färbenden Sulfosäuren der Safraninreihe.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *acidylierte p-Diaminoarylphenylaminsulfosäuren* der allgemeinen Konstitution: $Ac{\cdot}NH{-}R{-}NH{\cdot}C_6H_3{<}^{NH_2}_{SO_3H}$ mit *Benzylalkylanilinsulfosäuren* sich leicht zu *Indaminen* zusammen oxydieren lassen, welche ihrerseits bei Ggw. primärer aromatischer Amine, wie Anilin, Toluidin etc., weiter oxydiert zu wasserlöslichen Farbstoffen (*Safraninsulfosäuren*) führen, welche auf Wolle in saurem Bade blaue Nuancen erzeugen. Die Färbungen mit dem in üblicher Weise verseiften ebenfalls wasserlöslichen Farbstoff sind erheblich grünstichiger als die des unverseiften. Die Acetyl-p-diaminodiphenylaminsulfosäuren werden in der Weise erhalten, daß man entweder *p-Nitrochlorbenzolsulfosäure* auf acidylierte p-Diamine einwirken läßt oder das Reaktionsprod. von Nitrochlorbenzolsulfosäure auf 1 Mol. eines p-Diamins acidyliert u. die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen Prodd. reduziert. Die Patentschrift beschreibt die Farbstoffe (unverseift u. verseift) aus Acetyl-p-diaminodiphenylsulfosäure, bezw. *Acetyl-p-diamino-m-chlordiphenylamin-o'-sulfosäure*, bezw. *Acetyl-p-diaminophenyltolylamin-o-sulfosäure* und *Äthylbenzylanilinsulfosäure*, bezw. *Methylbenzylanilinsulfosäure* und *Anilin*, bezw. *p-Toluidin.* Dem einfachsten, durch Abspaltung der Acetylgruppe erhaltenen Farbstoff kommt die nachstehende Konstitution zu:

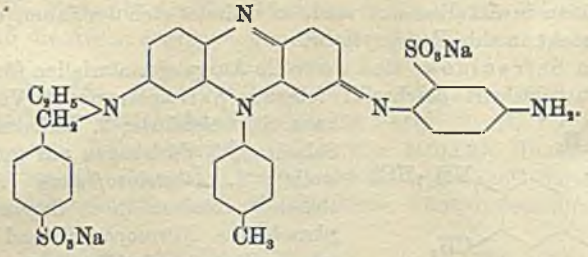


Kl. 22c. Nr. 186598 vom 3/4. 1906. [2/7. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen der Safraninreihe.* Blaue Wollfarbstoffe der Safraninreihe werden nun auch erhalten, wenn man *monoacidylierte p-Monoaminoarylphenylaminsulfosäuren* der allgemeinen Konstitution (I.) mit freier Parastellung mit *Alkylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäuren* — erhalten durch Reduktion von *Nitrosoalkylbenzylanilinsulfosäuren* — zusammen oxydiert u. die zunächst entstehende *Indaminsulfosäure* nunmehr mit primären Aminen zu *Safraninsulfosäure* zusammen oxydiert Zu den oben erwähnten Acidylmonoaminoarylphenylsulfosäuren gelangt man, indem man *p-Nitrochlorbenzolsulfosäure* auf primäre, aromatische Amine mit freier p-Stellung, wie Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin, einwirken läßt, die so erhaltenen *Nitrodiphenylaminsulfosäuren* reduziert u. alsdann acidyliert. Von den im Pat. 186 597 (s. vorst.) beschriebenen Farbstoffen unterscheiden sich die hier beschriebenen in ihrer Konstitution dadurch, daß die beiden Benzolkerne, denen die Azingruppe (II.) gemeinsam ist, keine Sulfogruppe ent-

I. $R{-}NH{-}C_6H_3{<}^{NH{\cdot}C_2H_3O}_{SO_3H}$ II. $<^{N}_{N}>$

halten wie die nachstehende Konstitutionsformel zeigt. Die unverseiften und die verseiften Farbstoffe sind im übrigen den entsprechenden Farbstoffen nach Pat. 186597 überaus ähnlich:



Die Patentschrift beschreibt die Farbstoffe aus *Monoacet-p-aminodiphenylaminsulfosäure,* bezw. *Monoacet-p-amino-o'-methoxydiphenylamin-o-sulfosäure,* bezw. *Monoacet-p-amino-o'-chlordiphenylamin-o-sulfosäure* u. *Äthylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure,* bezw. *Methylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure* u. *Anilin,* bzw. *Toluidin.*

Kl. 22c. Nr. 188820 vom 9/5. 1906. [4/9. 1907].

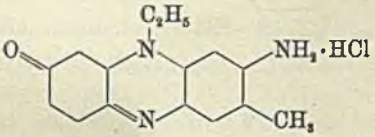
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin.* Zu einem von dem nach Pat. 108550, bezw. 164320 (vgl. C. **1900.** I. 1184 und **1905.** II. 1763) vermutlich verschiedenen *Leukokörper aus Gallocyanin* gelangt man nun, wenn man das *Gallocyanin aus Gallussäure und Nitrosodimethylanilin* mit alkalisch wirkenden Reduktionsmitteln (z. B. Schwefelnatrium) zweckmäßig unter weiterem Zusatz von alkalisch wirkenden Substanzen, wie Soda, Natronlauge u. dgl., wesentlich längere Zeit, als zur B. des Leukokörpers nötig ist, erwärmt. Je höhere Temperatur bei der Reduktion angewandt wird, um so schneller vollzieht sich die Rk. Den Endpunkt derselben erkennt man sehr scharf daran, daß sich eine Probe des gebildeten Leukokörpers nach der Oxydation nicht mehr in Soda löst und in Salzsäure von 22° Bé. mit reinblauer Farbe l. ist. Durch diese Rkk. unterscheidet sich die neue Leukoverb. scharf von der entsprechenden Leukoverb. nach Patent 108550; bei deren Oxydation erhält man das unveränderte Ausgangsprod., das Gallocyanin, zurück, welches sich bekanntlich in Soda löst und in Salzsäure von 22° Bé. mit roter Farbe l. ist. Die neue Leukoverb. unterscheidet sich von dem Leukogallocyanin nach Pat. 108550 ferner durch größere Löslichkeit u. durch das Vermögen, sich im Druck erheblich leichter zum Chromlack des Farbstoffes zu entwickeln. — Das *salzsaure Salz* stellt ein grünschwarzes Pulver dar, das sll. in W. mit gelbgrüner Farbe ist, die infolge eintretender Oxydation bald nach Blau umschlägt. In A. ist es fast unl. Auf Zusatz von Natriumacetat u. Soda zur wss. Lsg. fällt die Base aus. Sie oxydiert sich sehr schnell an der Luft; in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

Kl. 32c. Nr. 189078 vom 3/6. 1905. [5/9. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Safraninonen der Fettreihe.* Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß die *Safraninone der Fettreihe* im Gegensatz zu denen der aromatischen Reihe leicht erhalten werden können, wenn man entweder *Nitrophenole* mit in *p-Stellung zur Methylgruppe alkylierten m-Toluylendiaminen* kondensiert oder wenn man die letzteren aus den *p-Aminophenolen,* bezw. dessen Substitutionsprodd., wie *p-Amino-o-kresol, o-Chlor-, o,o-Dichlor-, m-Chlor-p-aminophenol, p-Aminophenol-o-sulfosäure, Aminosalicylsäure* usw., und den genannten Aminen durch Oxydation

bildet u. dann weiter oxydiert, bis der Auslauf sich als Azinauslauf charakterisiert. Da diese Safraninone im Gegensatz zu den bekannten, aus Azinstickstoff nicht alkylierten, aber ebenfalls vom p-Nitrosophenol, bezw. p-Aminophenol sich ableitenden Oxazinen in Alkalien unl. sind, so befindet sich der Sauerstoff in chinoider Bindung und nicht in der Hydroxylform.

Die neuen Safraninone sind wertvolle Ausgangsmaterialien für *rote Schwefelfarben.* Die Patentschrift beschreibt folgende Safraninone (1. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure; 2. Verhalten gegen konz. Salzsäure; 3. Färbungen auf tannierter Baumwolle): 1. *Äthotolusafranon* (Formel nebenstehend), erhalten durch Oxydation des *Indophenols* aus *Nitrosophenol* und *Monoäthyl-m-toluylendiamin.* 1. Violettrot mit bläulichem Schimmer (Dichroismus); beim Verdünnen gelbrot; 2. rotviolett; verd. gelbrot; 3. scharlachrot.

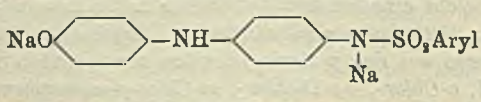


Methyläthotolusafranon, aus dem aus *Nitrosokresol* statt aus Nitrosophenol erhaltenen Indophenol; 1. violettrot mit grünlichem Schimmer, ebenso; 2. rotviolett, verd. gelbrot; 3. scharlachrot.

Chloräthotolusafranon, aus dem Indophenol aus *Monochloraminophenol* und Monoäthyl-m-toluylendiamin (Reduktionslauge von Nitroäthyl-p-toluidin); 1. violettrot mit dunkelgrünem Schimmer; beim Verdünnen rötlich; 2. rotviolett, verd. gelbrot; 3. bläulichrot. *Dichloräthotolusafranon*, aus dem mit *Dichloraminophenol* wie vorher dargestellten Indophenol; 1. schmutzigviolett mit gelblichgrünem Schein; 2. bläulichviolett; 3. noch bläulicher als Chloräthotolusafranon. — *Äthotolusafranonsulfosäure*, aus dem mit *4-Amino-1-phenol-2-sulfosäure* wie vorher erhaltenen Indophenol; 1. rot mit gelblichgrünem Schein; 2. bläulichviolett; 3. scharlachrot. — *Äthotolusafranoncarbonsäure*, aus dem mit *p-Aminosalicylsäure* wie vorher erhaltenen Indophenol; 1. violett mit bläulichem Schein; verd. rot; 2. rotviolett; 3. scharlachrot. — *Methotolusafranon*, aus dem mit *Monomethyl-m-toluylendiamin* und Nitrosophenolnatrium erhaltenen Indophenol; 1. violettrot mit blauem Schein; verd. gelbrot; 2 rotviolett; 3. scharlachrot. — *Benzylotolusafranon*, aus dem aus *Monobenzyl-m-toluylendiamin* wie vorher erhaltenen Indophenol; 1. violettrot mit blauem Schein; 2. rotviolett; 3. scharlachrot. — *Chlormethyläthotolusafranon* aus dem aus *o-Chlor-p-amino-o-kresol* und Äthyl-m-toluylendiamin erhaltenen Indophenol; 1. violettrot mit grünem Schein; 2. bläulichviolett; 3. bläulichrot.

Kl. 22a. Nr. 187823 vom 17/11. 1905. [24/8. 1907].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen.* Grüne, trotz ihrer leichten Löslichkeit hervorragend waschechte Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man die aus *p-Aminophenol* oder seinen Chlorsubstitionsprodukten (*Chloraminophenol*) und *α-Naphthylarylsulfamiden* (*α*-Naphthyltoluolsulfamid, *α*-Naphthylbenzolsulfamid) darstellbaren *Indophenole* oder die daraus erhältlichen Leukoindophenole mit Alkalipolysulfiden bei Ggw. von Kupfersalzen oder metallischem Kupfer erhitzt. — Die Naphthylarylsulfamide sind alkalilöslich. Infolge dieser Eigentümlichkeit sind auch die hier verwendeten Indophenole, bezw. Leukoindophenole wegen der zweifachen Salzbildung:



und auch der fertige Schwefelfarbstoff sll. Diese leichte Löslichkeit der

hier verwendeten Prodd. bewirkt einen außerordentlich glatten Reaktionsverlauf, und ist die Farbstoffausbeute wesentlich besser als bei dem swl. Farbstoff der amerikanischen Patentschrift 741030 aus dem Indophenol aus p-Aminophenol und α-Naphthylamin. Ferner ist der Unterschied in der Löslichkeit der Farbstoffe ein Beweis dafür, daß die Arylsulfogruppe während der Schmelze nicht abgespalten wird.

Kl. 22e. Nr. 187586 vom 5/11. 1905. [31/7. 1907].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffes.* Der von MÜLLER (Inauguraldissertation, Zürich 1905: „Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe") durch Erhitzen von Phenylthioessigcarbonsäuredimethylester (I.), bezw. Phenylthioessigcarbonsäure (II.)

I. $C_6H_4\begin{cases}(1)S-CH_2-COOCH_3\\(2)COOCH_3\end{cases}$ II. $C_6H_4\begin{cases}(1)S-CH_2\cdot COOH\\(2)COOH\end{cases}$

mit Natronlauge auf höhere Temperatur und nachfolgende Oxydation mittels Ferricyankalium erhaltene rote, schwefelhaltige Farbstoff, welcher gemäß der von ihm befolgten Arbeitsweise nur in geringen Mengen entsteht, wird nun in technisch befriedigenden Ausbeuten erhalten, wenn man die *Salicylthioessigsäure* (nach G. MÜLLER = *Phenylthioessigcarbonsäure*) statt mit Natronlauge mit *aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen* (Nitrobenzol, Dinitrobenzol etc.) mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels (z. B. Diphenylamin) erhitzt. Bei dieser Arbeitsweise wirkt der angewendete Nitrokohlenwasserstoff offenbar nicht nur als Lösungs-, bezw. Kondensationsmittel. Beim Erkalten der Reaktionsmasse krystallisiert der Farbstoff in wohlausgebildeten, kleinen, glänzenden, braunrot gefärbten Nädelchen aus.

In gemahlenem Zustande bildet er ein bläulichrotes Pulver, welches in W. u. k. A. unl. ist. In sd. A. löst er sich nur spurenweise mit violettroter Farbe, leichter in h. Bzl. mit schön carminroter Farbe u. prachtvoller gelbroter Fluorescenz. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist bläulichgrün gefärbt und scheidet beim Verd. mit W. den unveränderten Farbstoff in Form blauroter Flocken aus. Mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Natriumhydrosulfit läßt er sich leicht küpen, und es eignet sich die hellgelb gefärbte Küpe in vortrefflicher Weise zum Färben von ungebeizter Baumwolle, auf welcher beim Verhängen an der Luft klare, blaurote Nuancen erzeugt werden. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht und besitzen überdies eine vorzügliche Chlorechtheit. Die als Ausgangsmaterial dienende Salicylthioessigsäure wird entweder durch Einw. von *Monochloressigsäure* auf *Thiosalicylsäure* oder analog dem von J. H. ZIEGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2471) für die Darst. von *Phenylthiosalicylsäure* beschriebenen Verf. durch Einw. von *diazotierter Anthranilsäure* auf *Thioglykolsäure*, SH—CH_2—COOH, u. Zers. des intermediär sich bildenden *Diazothioäthers* dargestellt.

Kl. 22f. Nr. 186972 vom 17/5. 1905. [8/7. 1907].

Toelle & vom Hofe, Köln-Deutz, *Verfahren zur Darstellung von basischen, im Wasser unlöslichen Bleisalzen.* Durch bloßes Vermischen von Bleisulfat mit Bleioxydhydrat gelingt es nicht, ein gut deckendes und mit Öl nicht gelb eintrocknendes *basisches Bleisulfat* herstellen. Dies soll nun, u. zwar allgemein für Bleisalze dadurch erzielt werden, daß man die unl. neutralen Salze, beispielsweise *neutrales schwefelsaures Bleioxyd*, mit W. zu einer Paste verreibt u. alsdann die berechnete Menge *Bleiglätte* einrührt. Man erhält je nach der Menge der zugesetzten Glätte die Salze: $2PbSO_4\cdot Pb(OH)_2$; $PbSO_4\cdot Pb(OH)_2$; $2PbSO_4\cdot 3Pb(OH)_2$. Dieselben sind sämtlich von rein weißer Beschaffenheit und eignen sich daher in hervorragendem Maße zu weißen Anstrichen. Auf die gleiche Weise gelangt

man leicht zu dem basischen Carbonat, dem *Bleiweiß*. Man bringt das *neutrale Carbonat*, wie es durch Fällen k. Bleisalzlsgg. mit Sodalsg. erhalten wird, in Pastenform und rührt die berechnete Menge Bleiglätte ein. Ebenso erhält man *basische Chromate*, wenn man das neutrale Salz in Pastenform mit Bleiglätte verrührt.

Kl. 22*f*. Nr. 187946 vom 17/5. 1905. [31/7. 1907].

Toelle & vom Hofe, Köln-Deutz, *Verfahren zur Darstellung von basisch schwefelsaurem Blei*. Ein gut deckendes *basisches Bleisulfat* wird nun auch erhalten (vgl. vorstehend), wenn man *Schwefelsäure* auf *Bleiglätte*, und zwar derart einwirken läßt, daß man die berechnete Menge Schwefelsäure der Bleiglätte allmählich unter ständigem Rühren zusetzt. Sämtliche Salze sind rein weiß und die basischen, besonders das dem basischen Carbonat entsprechende Salz $2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$, von vorzüglicher Deckkraft.

Kl. 22*h*. Nr. 187844 vom 5/5. 1906. [2/8. 1907].

G. Elkeles und **E. Klie**, Berlin, *Verfahren zur Umwandlung von Harzen in für Polier-, Lackier- und andere Zwecke geeignete schellackähnliche Produkte*. Zur Herst. von hellfarbigem *Schellackersatz* aus den in Spiritus und fetten Ölen meist unl. *Hartharzen*, wie *Kopalen*, *Bernstein* u. dgl., werden letztere nunmehr der *Chlorierung* unterworfen; die üblichen Chlorierungsmethoden liefern aber keine guten Resultate, da die Ausbeuten und Prodd. bei allen den Chlorierungsarten, bei welchen sich freie Salzsäure abscheidet, die nicht durch gleichzeitig vorhandenes Alkali abgestumpft wird, mangelhaft sind, weil stets Harz ausgeschieden und dieses ausgeschiedene Harz augenscheinlich der Rk. entzogen wird.

Bessere Resultate werden nun erzielt, wenn man die Harze in einer Lsg. *kohlensauren* oder *ätzenden Alkalis* auflöst und dieser Seifenlsg. eine gesättigte Lsg. von *unterchlorigsaurem Natrium* so lange zusetzt, bis der sich anfangs bildende Nd. beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Sodann wird eventuell nach einigem Stehen eine verd. Mineralsäure zugesetzt und durch diese das nunmehr *gechlorte Harz* wieder ausgeschieden. Man kann auch das Hypochlorit in der Lsg. erst entstehen lassen, indem man der stark verd. Harzseife überschüssiges Alkali zugibt und sodann Chlor einleitet bis zur beginnenden Ausscheidung. Ebenso kann man, um die Weichheit des Harzes zu beeinflussen, eventuell bei der Seifenbildung *Öl* oder *Ölsäure* emulgieren, bezw. mitauflösen, welche dann beim Ausfällen von dem Harzprod. aufgenommen, bezw. als Chlorprod. mit ausgefällt wird. Hierbei tritt außerdem eine fast momentan verlaufende Bleichung der Harzprodd. ein, und es werden selbst ganz dunkle Harzseifenlsgg. auf diese Weise entfärbt und hellfarbige Harzprodd. beim Ausfällen geliefert. Es handelt sich aber nicht nur um eine Bleichung im vorliegenden Falle, sondern um eine tatsächliche Chlorierung sowohl der Harze als auch Öle, bezw. Ölsäuren, da das Chlor auch nicht beim Schmelzen der erhaltenen Harze, sondern erst bei der völligen Zers. derselben austritt. Bemerkt soll werden, daß z. B. *Manilakopal* bis zu 8—9% Chlor aufnimmt, und die Rk. bei Verwendung der entsprechenden Hypochloritmenge quantitativ verläuft. Die so gewonnenen Harzprodd. haben, was Härte und Glanz anlangt, die Eigenschaften des Ausgangsmaterials; sie sind nach dem Auswaschen und Trocknen Körper von krystallinischem Gefüge, zeigen meist einen höheren F. als die Rohharze und sind als *Polier-* und *Lackiermittel*, sowie für *Isolierzwecke*, ferner als *Klebmittel*, sowie für die Herst. von *Seifen* gut geeignet. Durch eine leichte Oxydation, z. B. Behandlung mit verd. angesäuerter Permanganatlsg., vor, während oder nach der Ausfällung erhält man Prodd., die direkt alkoholllöslich sind und als Ersatz für Schellack u. dgl. dienen können.

Schluß der Redaktion: den 28. Oktober 1907.