

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 4.

27. Juli.

## Apparate.

**Norman Roberts**, *Ein Extraktionsapparat*. Der von den Vf. beschriebene *Extraktionsapp.* besteht aus einer Reihe einzelner Extraktionsgefäße und ist für die Extraktion größerer Mengen von Material bestimmt. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original und dessen Abbildungen verwiesen werden. (Amer. Chem. Journ. 43. 418—24. Mai. Washington, D. C., Division of Chemistry, Hygienic Lab. U. S. Public Health and Marine Hospital Service.) ALEXANDER.

**Arnold Hahn**, *Fraktioniervorrichtung*. Die Vorrichtung vermeidet den Fehler, daß alle Fraktionen durch dasselbe Destillationsrohr geleitet werden, und ermöglicht die Scheidung der Fraktionen, wenn die Fl. noch dampfförmig sind. An einen kugelförmig erweiterten Dest.-Aufsatz sind 3 oder mehr Dest.-Rohre angeschmolzen, die nacheinander durch einen eingeschliffenen drehbaren Einsatz mit seitlicher Öffnung mit dem Kolben in Verb. gebracht werden. Die an den Dest.-Rohren befindlichen Vorlagen werden mittels Schläuchen mit einem Gabelrohr verbunden; von diesen führt ein gemeinsamer Schlauch zum Vakuum. Der gesetzlich geschützte App. wird von der Firma P. ALTMANN, Berlin, angefertigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1725—27. 11/6. [8/5.] Danzig. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

**Otto Ruff**, *Über einen elektrischen Vakuumofen*. Der App., welcher sowohl als *Kohlerohr widerstandsofen* wie als *Lichtbogenofen* ausgebildet ist, wird an Hand einer Zeichnung beschrieben; er wird geliefert von dem Mechaniker PAUL GESELLE, Technische Hochschule, Danzig-Langfuhr. Im Widerstandsofen arbeitete man mit Temp. von 1000 (200 Amp., 15 Volt) bis 2700° (650 Amp., 40 Volt); 2000—2200° kann der Ofen stundenlang vertragen, ohne Schaden zu nehmen. — Gemeinsam mit WALTER MARTIN gewann Vf. 96—97%ig. *Vanadin* aus Trioxyd durch Reduktion mit Kohlenstoff; das gesinterte Metall wurde im Lichtbogen niedergeschmolzen. — In Gemeinschaft mit OTTO GOECKE wurden einige feuerfeste Materialien untersucht; als F. betrachtete man das Umsinken eines Substanzkegels. Für *Platin* fand man den F. 1745—1755°, für technisches *Molybdän* 2110°, für *Iridium* 2210—2225°, für *Kaolin* 1912—1915° und für reines *Wolfram* (99,2%) 2575°. Metallisches *Titan* mit ca. 5% C war bei 2700° nur an der Spitze des Kegelchens etwas angeschmolzen.

*Aluminiumoxyd*, *Magnesiumoxyd* u. *Calciumoxyd* sind schon unterhalb des F. so flüchtig, daß bei geringem Druck im Ofen und bei Verwendung kleiner Substanzmengen ein Schmelzen überhaupt nicht beobachtet werden konnte; bei Atmosphärendruck in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ließen sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. CaO zum Schmelzen bringen. — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verdampfte bei 5 mm über 1900° bereits sehr lebhaft; in N<sub>2</sub> war die Substanz bei 2065° zu einer dünnen Fl. geschmolzen. — CaO begann unter 5 mm schon gegen 2000° lebhaft zu verdampfen; in N<sub>2</sub> erhielt man bei 2035° einen Filz stark lichtbrechender Nadeln; darunter trat Sinterung ein. — MgO erwies sich nach dem Erhitzen in N<sub>2</sub> auf 2100° als durchscheinend kristallinisch, äußerlich

gerundet; doch fand bei dieser Temp. schon sehr rasches Verdampfen statt. — Schließlich beschreibt Vf. Verss., die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde vor dem Schmelzen zu bestimmen. — *Siliciumtetrafluorid* erwies sich auch bei den höchsten Temp. als vollkommen indifferent gegen Kohlenstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1564—74. 11/6. [20/4.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
JOST.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**AEF. Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen.** (Vgl. Verh. der Dtsch. Physik. Ges. 10. 578; C. 1908. II. 1004 u. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 36; C. 1910. I. 710.) Folgende Sätze sind von den beschließenden Vereinen endgültig angenommen:

I. *Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents.* 1. Der Arbeitswert der 15°-Calorie ist  $4,189 \cdot 10^7$  Erg. — 2. Der Arbeitswert der mittleren (0—100°) Calorie ist dem Arbeitswert der 15°-Calorie als gleich zu erachten. — 3. Der Zahlenwert der *Gaskonstante* ist  $R = 8,316 \cdot 10^7$ , wenn als Einheit der Arbeit das Erg gewählt wird;  $R = 1,985$ , wenn als Einheit der Arbeit die Grammc calorie gewählt wird. — 4. Das Wärmeäquivalent des internationalen Joule ist  $0,23865 \text{ cal}_{15}$ . — 5. Der Arbeitswert der 15°-cal. ist  $427,2 \text{ mkg}$ , wenn die Schwerkraft bei 45° Breite und an der Meeresoberfläche zugrunde gelegt wird.

II. *Leitfähigkeit und Leitwert.* Das Reziproke des Widerstandes heißt Leitwert, seine Einheit im praktischen elektromagnetischen Maßsystem SIEMENS; das Zeichen für diese Einheit ist *S*. Das Reziproke des spezifischen Widerstandes heißt Leitfähigkeit oder spezifischer Leitwert.

Der Wert 4,189 ist nach neueren Bestst. vielleicht um  $\frac{1}{2}$  Promill zu hoch. Doch ist 4,189 namentlich im Interesse der Kontinuität vorzuziehen. Der abgerundete Wert 427 mkg trifft für die meisten Orte zwischen 40 und 60° Breite, die nicht höher als 1000 m über dem Meere liegen, fast genau zu. Folgender Entwurf für Einheitsbezeichnungen wird vorgelegt:

*Einheitsbezeichnungen* werden durch kleine, gerade, lateinische Buchstaben ohne Punkt dargestellt, ganz kleine wie  $\mu$  durch entsprechende griechische, ebenso zusammengesetzte Einheitsbezeichnungen, wie z. B. mkg; die vorhandenen Abkürzungen sind nach und nach durch Zeichen zu ersetzen. Zeiträume werden durch st, m, sk, Zeitpunkte durch h, min, sec bezeichnet. Will man die Einheiten der Masse von denen der Kraft unterscheiden, so schreibt man letztere, z. B.  $g^* = \text{Kraftgramm}$ . Die Einheiten der Arbeit sind mkg, PSst oder Pst, Wattstunde = Wst, Kilowattstunde = kWst, der Leistung PS oder P, Watt oder Kilowatt W, bezw. kW; die Einheiten der Spannung  $\text{kg}^*/\text{qmm}$  und ähnliche.

Eine Atmosphäre (Atm) ist 76 cm Hg von 0°, die technische Einheit ist at =  $1 \text{ kg}^*/\text{qcm}$ . Die Einheiten für die Wärmegrößen bleiben °C., Cal und cal. Die Einheiten für die Lichtgrößen sind HK (Hefnerkerze), Lm (Hefnerlumen), Lx (Hefnerlux).

Die elektrischen Größen werden durch große lateinische Buchstaben bezeichnet: A, V, Ø, S (SIEMENS), C (COULOMB), J, W, F (FARAD), H (HENRY); die abgeleiteten Einheiten sind mA (Milliampère), kW,  $\mu\text{F}$ , MO (Megohm), zusammengesetzte Einheiten VC (Voltcoulomb), Wst (Wattstunde), VA und Ast (Ampèrestunde).

Die Bezeichnung  $\mu\mu$  ist zu verwerfen und eher  $m\mu$  zu schreiben. Ohm wird groß O mit Pfeil geschrieben, um es von Null zu unterscheiden. (Verh. der Dtsch. Physik. Ges. 12. 476—89. 15/6.; Ztschr. f. Elektrochem. 16. 455—59. 15/6.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**J. J. Van Laar, Über den festen Zustand.** (Vgl. S. 57.) Vf. hat früher (Arch. TEYLER [2] 11. 3. Teil. 235. [1909]) eine vollständige Theorie der Assoziation nicht

nur für Gase und Dämpfe, sondern auch für Fl. gegeben und war unter der Voraussetzung, daß sich nur Doppelmoleküle bilden, auf thermodynamischem Wege zu der allgemeinen Formel:

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{c T^{\gamma+1} e^{-\frac{q_0 + (p + a/v^2) \Delta b}{RT}}}{p + a/v^2}$$

gelangt, worin  $\beta$  der Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle,  $a$  und  $c$  Konstanten,  $e$  Basis der natürlichen Logarithmen,  $T$  absolute Temp.,  $R$  Gaskonstante,  $p$  Druck,

$v$  Volumen,  $\gamma = \frac{-k_1 + 2k_2}{R}$ ,  $\Delta b = -b_1 + 2b_2$  u.  $q_0 = -(e_1)_0 + 2(e_2)_0$ ;  $\gamma R$

ist die Änderung der spezifischen Wärme für ein konstantes, unendlich großes Volumen bei Umwandlung von 1 g-Mol. Doppelmoleküle in 2 g-Mol. einfache,  $\Delta b$  die Änderung des Volumens der Moleküle bei dieser Umwandlung und  $q_0$  die Wärmeabsorption bei dieser Umwandlung für  $T = 0$ . Für den Gaszustand wird  $\Delta b = 0$ , und für den vollkommenen Gaszustand kann  $p + a/v^2 = p$  gesetzt werden; obige Formel geht dann in die bekannte GIBBSsche Dissoziationsgleichung über. Ist  $\Delta b$  dagegen nicht Null, so zeigen die Isothermen nach obiger Gleichung in der Nähe von  $v = b$  (zwischen  $v = b_1$  u.  $v = 2b_2 = b_1 + \beta \Delta b$ ) von neuem eine Art Faltung, welche vom Vf. durch die B. einer weiteren (dritten) Phase, und zwar einer festen (amorphen oder krystallinischen) gedeutet wird, deren Dissoziationsgrad nahe Null ist, während der Dissoziationsgrad der fl. Phase zwischen 0 und 1 schwankt. Die Starrheit der festen krystallinischen Phase wird in erster Linie durch die B. komplexer Moleküle, nicht durch D. hervorgerufen, die der glasartigen amorphen dagegen durch die niedrige Temp. in Verb. mit der großen D. und dem relativ großen Volumen der Moleküle.

Weiter ergibt sich, daß für kleine Werte von  $q_0$  bei  $T = 0$   $p_0$  Null u. sogar negativ werden kann; es müssen dann zwei Tripelpunkte möglich sein. Die Kurve der Gleichgewichte fest-flüssig im  $p$   $T$ -Diagramm kann aber weder die geschlossene ovale Form von TAMMANN, noch die nach der  $p$ -Achse offene halbe ovale Form von ROOZEBOOM (vgl. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte I. S. 83), sondern nur eine nach der  $T$ -Achse offene halbe ovale Form haben. Bei dem ROOZEBOOMschen Diagramm würde das Gebiet des festen Zustandes, falls die Kurven fest-flüssig und flüssig-gasförmig sich nicht schneiden, durch Steigerung des Druckes, nach dem des Vfs. dagegen nur durch Verminderung desselben erreicht werden können. Die feste Phase kann infolgedessen aus vier verschiedenen Gründen fehlen: 1. Die fl. Phase ist vor Erreichen des E. so viscos, daß das Krystallisationsvermögen zu schwach ist; 2. die Temp. des E. ist zwar erreicht, aber der Druck ist zu hoch; 3. die Abkühlung war noch zu gering; 4. ein krystallinischer Zustand existiert nicht, wenigstens in stabilem Zustand. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 15. 1—56.)

GROSCHUFF.

**J. Howard Mathews**, *Osmotische Versuche mit Kolloidummembranen*. KAHLENBERG hat gezeigt, daß bei der Osmose durch halbdurchlässige Membranen stets ein Fließen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff nach beiden Richtungen, jedoch in verschiedenem Maße stattfindet (Journ. of Physical Chem. 10. 141; C. 1906. I. 1772). Zur weiteren Unters. dieser Verhältnisse werden *Membranen aus Kolloidum* dargestellt, und zwar durch Ausgießen einer äth.-alkoh. Lsg. von Kolloidum auf Quecksilber. Nach Abdunsten des Lösungsmittels bleibt eine sehr feste Membran zurück, die durch Kolloidumlsg. an dem Ende einer Glasröhre befestigt wird. Mit diesem Osmometer werden Verss. an verschiedenen hydroxylhaltigen und nicht-hydroxylhaltigen Lösungsmitteln angestellt. Als gelöste Stoffe dienen Jod, Sub-

limat, Campher und andere Stoffe. Es wird beobachtet, ob Lösungsmittel oder gelöster Stoff oder beide durch die Membran hindurchwandern. Stets konnte Osmose nach beiden Richtungen festgestellt werden, deren Betrag von der Löslichkeit der betreffenden Stoffe in der Membran abzuhängen scheint. Durch Rühren der Fl. wird der Durchtritt durch die Membran beschleunigt. (Journ. of Physical Chem. 14. 281—91. April. [Febr.] Lab. of Physical Chem. University of Wisconsin.) SACKUR.

**A. Skrabal**, *Bemerkung zur Abhandlung des Herrn G. Tammann: Über Krystallarten, welche nur bei hohen Drucken absolut stabil sind.* (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 69. 569; C. 1910. I. 1205.) Die OSTWALDSche Stufenregel ist als ein Grenzgesetz aufzufassen, dem die natürlichen Vorgänge um so mehr unterliegen, je größer ihre Geschwindigkeiten sind (vgl. Vf., Ztschr. f. Elektrochem. 14. 529; C. 1908. II. 1147). Die Ausscheidungsweise des Kohlenstoffs als Graphit, bezw. Diamant ist mit der so präzisierten Stufenregel nicht im Widerspruch. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 171—72. 31/5. [18/4.] Wien. Lab. f. anal. Chem. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**Houllevigue**, *Über die Dimension der materiellen Teilchen, die von den Kathoden der Vakuumröhren ausgeschleudert werden.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1320; C. 1909. II. 95.) Die Kathode einer Vakuumröhre sendet außer den ablenkbaren Korpuskeln nicht ablenkbare Teilchen von größeren Dimensionen aus. Der Vf. hat ihre Größe dadurch ermittelt, daß er das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit in den mittels dieser Teilchen erhaltenen ionoplastischen Ndd. untersuchte. Die angewandte Kathode bestand aus Silber. Die abgeschleuderten Ag-Teilchen fielen auf eine mit Pt-Enden versehene längliche Glasplatte, deren Widerstand gemessen wurde. Es wurde konstatiert, daß Leitfähigkeit erst dann eintrat, wenn die Metallschicht eine bestimmte Dicke erreicht hatte. Dies spricht zugunsten der Hypothese, daß der Nd. durch Zusammenlagerung diskreter Teilchen entsteht. Leitfähigkeit tritt dann ein, wenn die Körner durch ihre Berührung eine leitende Strecke bilden. Unter der Annahme, daß die Teilchen sphärisch sind, läßt sich aus der Dicke des Metallniederschlages und anderen Daten der Durchmesser eines Teilchens berechnen. Er wurde zu 22, bezw. 26  $\mu\mu$  gefunden; diese Werte sind infolge der Unregelmäßigkeit des Nd. etwas zu klein. Wahrscheinlich sind die abgeschleuderten Kathodenteilchen nicht wesentlich verschieden von den Körnern der kolloidalen Metalle (BREDIG), deren Dimensionen von der gleichen Größenordnung sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1237—38. [17/5.\*]) BUGGE.

**Siegfried Hilpert**, *Über die magnetischen Eigenschaften der Modifikationen des Eisens.* Man nimmt gewöhnlich an, daß das Eisen ( $\alpha$ -Eisen) beim Erhitzen eine zweifache Umwandlung erleidet, nämlich in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Eisen. Die Umwandlungen sind durch das Verschwinden der Magnetisierbarkeit u. eine Diskontinuität der spezifischen Wärmen definiert. Nun zeigt aber eine genaue Betrachtung der Bestst. von CURIE (C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 796), daß die Magnetisierbarkeit bei steigender Temperatur nicht sprunghaft, sondern allmählich verschwindet. Zur Erklärung müßte man annehmen, daß sich schon bei tiefer Temperatur Mischkrystalle von magnetischem und unmagnetischem Eisen bilden. Hiermit ist aber die Tatsache unvereinbar, daß bei geringen Feldstärken die Permeabilität mit steigender Temp. wächst. Auch die abnorm hohe spezifische Wärme bei hohen Temp. verliert ihre Beweiskraft für die Modifikationstheorie, wenn man mit WEISS annimmt (Physikal. Ztschr. 9. 358; C. 1908. II. 6), daß eine Erhöhung der kinetischen Energie der Molekeln ihrer magnetischen Orientierung entgegenwirkt, so daß man bei magnetischen Körpern zwei verschiedene spezifischen Wärmen

unterscheiden muß, die der Temperaturerhöhung und der Entmagnetisierung entsprechen. Auch die Tatsache, daß stark abgeschreckte Legierungen des sogen.  $\gamma$ -Eisens zweifellos magnetisch sind, zeigt, daß die übliche Auffassung von unmagnetischen Eisenmodifikationen den Verhältnissen nicht gerecht wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 390—94. 1/6. [25/4.] Charlottenburg. Eisenhüttenmännisches Lab. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**Wilder D. Bancroft**, *Die Elektrochemie des Lichtes. IX. Die Theorie der Solarisation. Teil III.* (Forts. von Journ. of Physical Chem. 13. 538; C. 1910. I. 139.) Der Vf. stellt für die Wrkg. des Lichtes und des Entwicklers folgende Hypothese auf: Die Wrkg. des Lichtes auf die Silberhaloide ist gleich der eines schwachen Reduktionsmittels. Bei der Reduktion werden sämtliche möglichen Zwischenstufen zwischen Haloid und metallischem Silber der Reihe nach durchlaufen. Der Entwickler dagegen ist ein starkes Reduktionsmittel, welches einige Subhaloide oder ihre festen Lsgg. rascher reduziert als andere halogenärmeren. Die Solarisation besteht demnach in der B. von solchen Subhaloiden, die durch den Entwickler nicht reduziert werden. Wie durch Verss. bestätigt wird, kann eine Solarisation auch durch Einw. gewisser Reduktionsmittel im Dunkeln erzielt werden, z. B. durch Zinnchlorür und Natriumarsenit. Die eingehende Diskussion der Literatur führt zu einer vollständigen Bestätigung dieser Hypothese. Ferner wird gezeigt, daß man durch eine Abänderung des Verf. von WATERHOUSE auch bei kurzen Expositionszeiten gute Positive erhalten kann. (Journ. of Physical Chem. 14. 292—319. April. CORNELL Univ.) SACKUR.

**A. de Gramont** und **M. Drecq**, *Über gewisse Bedingungen, unter denen das dem Cyan zugeschriebene Bandenspektrum auftritt.* Im Laufe ihrer Unterss. über die Spektren geschmolzener Salzgemische (vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 437; C. 1909. II. 1959) erhielten die Vff. bei Ggw. von Natriumcarbonat, das frei von Cyan war, ein Spektrum, dessen hauptsächlichste Banden mit denen identisch sind, die man sonst dem Cyan zuschreibt (z. B. 3883,6). Das Auftreten dieser Banden scheint also nicht durch die Gegenwart von Cyan, sondern nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von C und N bedingt zu sein. Es handelt sich hier um eine empfindliche Spektralreaktion des Kohlenstoffs, denn die oben erwähnte Hauptbande ist noch zu erkennen bei Gemischen von NaCl oder NaBr, die  $\frac{5}{1000}$  Kohlenstoff in Form von Carbonat enthalten; bei ca.  $\frac{1}{1000}$  C scheint sie zu verschwinden. — Die Beobachtung der angeblich dem Cyan zukommenden Banden in Fällen, in denen dessen Ggw. ausgeschlossen ist, ist deshalb von Interesse, weil man aus dem Auftreten dieser Banden im Spektrum des Schweifes des HALLEYSchen Kometen auf die Ggw. von Cyan geschlossen hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1235—36. [17/5.\*].) BUGGE.

## Anorganische Chemie.

**Walter Hayhurst** und **John Norman Pring**, *Die Prüfung der atmosphärischen Luft in verschiedenen Höhen auf Stickstoffoxyde und Ozon.* Eine vollkommen neutrale KJ-Lsg. wurde in einem sich mechanisch in die Windrichtung einstellenden, geschwärzten Gefäße der Einw. der hindurchströmenden Luft ausgesetzt; aus der Menge des freien Jods, des gebildeten freien Alkalis u. Jodats wurde auf die Anwesenheit von Stickoxyden und Ozon in der Luft geschlossen. Hierbei wurde gefunden, daß in der Nähe der Erdoberfläche und in mittleren Höhen stets stark schwankende Mengen von Stickoxyden vorhanden sind, während der Ozongehalt

unter der Grenze der Nachweisbarkeit (0,003 mg in 10 cbm) bleibt. Erst in sehr großen Höhen (10 engl. Meilen) findet man kleine Mengen Ozon (0,04 mg in 0,1 bis 0,3 cbm); die Menge der Stickoxyde bleibt hinter dem Ozongehalt zurück. (Journ. Chem. Soc. London 97. 868—77. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.) FRANZ.

**A. Fischer und G. Delmarcel**, *Über die elektrolytische Oxydation der schwefeligen Säure in wässriger Lösung*. Die Vff. haben die Bedingungen dieser Oxydation genau studiert, besonders in Hinsicht auf ihre industrielle Verwertung. Die Anode war ein Zylinder aus Platindrahtnetz (um ein poröses Tondiaphragma), die Kathode eine Platinspirale; die Oberfläche der Anode betrug 140—150 qcm, die der Kathode  $\frac{1}{10}$  qcm; der Elektrolyt war 100 ccm an der Anode, 40 an der Kathode; Kathodenlsg. waren  $H_2SO_4$  u.  $Na_2SO_3$ , Anodenflüssigkeit eine 1—5% ig. Lsg. von  $SO_2$  in W. Die Stromstärke betrug gewöhnlich 1, ausnahmsweise 2 Amp. Die Vff. fanden, daß die Katalysatorsalze überflüssig sind; ein Zusatz von Kupferacetat erhöht die Ausbeute nicht, da das Platin der Elektroden selbst die Rolle eines Katalysators spielt. Die Oxydationsgeschwindigkeit und die Stromausbeute sind größer bei schwacher Konzentration der Elektrolytserlg. als bei höherer. Nach einer bestimmten Zeit tritt ein plötzlicher Stromfall ein, gerade etwa dann, wenn an der Anode die Entw. von Sauerstoff sichtbar wird. Nach den Ausbeuteberechnungen dürfte dieser O nicht nötig sein, um die Oxydation der  $SO_2$  wenigstens in praktischen Mengen zu bewirken. Etwa 25% der  $SO_2$  wandern infolge Dialyse durch das Diaphragma und werden am negativen Pol zu S u.  $H_2S$  reduziert. Die Vff. werden versuchen, diese Mengen  $SO_2$  u. den an der Kathode entwickelten Wasserstoff nutzbar zu machen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 236—37. Mai. [29/4.] Lab. f. Elektrochem. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

**Wilhelm Holwech**, *Über die Beziehung der Stickoxydbildung zu den elektrischen und thermischen Eigenschaften kurzer Gleichstromlichtbögen mit gekühlter Anode*. Die Verss. von WARBURG und LEITHÄUSER (Ann. der Physik [4] 23. 209; C. 1907. I. 1173) und HABER u. KÖNIG (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 689; C. 1908. II. 1562) machen es wahrscheinlich, daß die thermische Auffassung der Stickoxydbildung im Lichtbogen nicht immer zutrifft. Zum gleichen Resultat haben Verss. von MORDEN geführt (Inauguraldissertation, Karlsruhe 1908), die einen kurzen Gleichstromlichtbogen zwischen einer gekühlten Anode u. einer geheizten Kathode bei geringer Stromstärke benutzten. Der Vf. hat zunächst die Verss. von MORDEN in vervollkommneter Apparatur wiederholt und bestätigt. Er benutzte Lichtbögen, die nur einige mm lang waren und variierte Stromstärke, Druck und Strömungsgeschwindigkeit der Gase. Alle diese Größen üben einen Einfluß auf die Ausbeute aus. Im günstigsten Falle wurden bei kürzesten Bögen u. geringer Gasegeschwindigkeit eine Konzentration von 9% NO in Luft und eine Ausbeute von 80 g  $HNO_3$  pro Kilowattstunde erhalten.

Zur Aufklärung der elektrischen Verhältnisse im Bogen wurde der Potentialfall mittels einer Iridiumsonde, die zu einem Elektrometer führte, untersucht. Falls der Bogen an der Anode kalt und frei von Elektrodendampf war, erwies sich das Feld bis unmittelbar in die Nähe der Elektroden als konstant. Die Ausbeute steigt mit wachsendem Felde, sofern die Bogentemp. nicht zu hoch wird. In diesem Falle überlagern nämlich die thermischen Verhältnisse die elektrischen, und es tritt ein Zerfall des primär gebildeten Stickoxyds ein. Anoden- und Kathodenfall sind auf die nächste Nachbarschaft der Elektroden beschränkt u. können daher weder auf die Ausbeute, noch auf die Temp. des Bogens einen wesentlichen Einfluß ausüben. Die Temp. der benutzten Bögen war sicherlich nicht viel höher als der Schmelzpunkt des Iridiums (2300°), da ein Schmelzen der eingeführten Sonde niemals

eintrat. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 369—90. 1/6. [30/3.] Karlsruhe. Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**E. Briner und A. Wroczynski**, *Chemische Einwirkung hoher Drucke, Zusammenpressung des Stickoxyduls und eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff; Zersetzung des Kohlenoxyds durch Druck.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1372; C. 1910. I. 799.) Stickoxydul ist unter 600 Atm. Druck bei Temp. bis zu 420° beständig. Das Gleiche gilt für Gemische von N u. H bei Drucken bis zu 900 Atm. und gewöhnlicher Temp. Auch CO zers. sich bei gewöhnlicher Temp. unter einem Druck von 800 Atm. selbst in Ggw. von Platinasbest noch nicht, wohl aber bei 320—330° unter 400 Atm. Druck innerhalb 10 Stdn., rascher noch, wenn der Druck auf 600 Atm. gesteigert wird. Neben CO, entstand eine geringe Menge eines schwarzgrauen Nd., der aus fein verteiltem Kohlenstoff oder niederen Oxyden des Kohlenstoffs bestanden haben kann. Die geringe Menge ließ eine nähere Unters. nicht zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1324—27. [23/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Konrad Schaefer**, *Über die Absorptionsspektren der Nitrate.* In einer historischen Einleitung werden unsere Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution, besonders Dissoziation kurz zusammengestellt. Um weiteres Material zu erhalten, hat der Vf. eine sehr sorgfältige Unters. der Absorptionsspektren von Nitratlsgg. ausgeführt. Die Nitrate erwiesen sich zu diesem Zwecke als geeignet, weil sie zum größten Teil leicht löslich und auch in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten sind. Die Absorptionsspektren wurden mit dem Quarzspektrographen photographisch aufgenommen, und zwar wurde die Natur der gelösten Salze, die Konzentration, die Temp. und die Lösungsmittel möglichst weitgehend variiert. Die Unters. erstreckte sich auf die Stoffe: *Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Lithiumnitrat, Silbernitrat, Calciumnitrat, Bleinitrat, Kupfernitratt, Nickelnitrat, Kobaltonitrat, Manganonitrat*, ferner die organischen Ester: *Methylnitrat, Äthylnitrat, Amylnitrat, Allylnitrat*. Die wichtigsten Ergebnisse sind die folgenden: Alle anorganischen Nitrate besitzen *selektive Absorption im Ultraviolett*, und zwar ist ihre Absorption von dem Dissoziationsgrade unabhängig, wie durch den Zusatz von gleichionigen, nicht absorbierenden Salzen, ferner von Alkohol und durch weitgehende Variation der Konzentration gezeigt wurde. Der NO<sub>2</sub>-Komplex hat also die gleiche Absorption, ob er als Ion oder in der undissoziierten Molekel vorliegt. In Übereinstimmung hiermit ist auch das Absorptionsspektrum des festen Kaliumnitrats identisch mit dem der seiner verd. Lsg.

Die verschiedenen anorganischen Nitrate zeigen nicht gleiche Absorptionsspektren, wie bereits HARTLEY gefunden hat (Journ. Chem. Soc. London 83. 221; C. 1903. I. 218. 862). Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu sehen, daß einige der verwendeten Kationen eine eigene Absorption besitzen, welche sich der der Anionen überlagert. Dies gilt besonders für Silber und Thallium, deren Eigenabsorption davon abhängt, ob das Metall in der ungespaltenen Molekel oder im Ion enthalten ist.

Zwischen anorganischen und organischen Nitraten besteht ein grundlegender Unterschied, denn nur die ersteren besitzen eine selektive Absorption, während die letzteren eine allgemeine Absorption sowohl als reine Fll., als Dampf unter verschiedenen Drucken, sowie in verschiedenen Lösungsmitteln besitzen. In den anorganischen Nitraten ist also ein rhythmischer *Schwingungszustand der NO<sub>2</sub>-Gruppe* anzunehmen, möglicherweise ein Wertigkeitswechsel des Stickstoffatoms nach dem Schema:



(Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 212—34. April. 257 bis 287. Mai. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Ebler und E. Schott, *Diammoniumhexafluosilicat*,  $(N_2H_5)HSiF_6$ , und *Diammoniumhexafluotitanat*,  $(N_2H_5)_2TiF_6 + 2H_2O$ . Im Anschluß an die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 338; C. 1908. II. 1766) beschriebenen Hydroxylaminsalze berichten die Vf. über zwei ähnliche Salze des Hydrazins. *Diammoniumhexafluosilicat*,  $(N_2H_5)HSiF_6$ . Aus molekularen Mengen Hydrazinhydrat und Kieselfluorwasserstoffsäure. Feinkrystallinischer Nd. mit A., ll. in W., wl. in A. F. 186° unter Zers. *Diammoniumhexafluotitanat*,  $(N_2H_5)_2TiF_6 + 2H_2O$ . Aus einer Lsg. von Titansäure in 6 Mol. rauchender Flußsäure mit Hydrazinhydratlsg. Wasserhelle Krystalle. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 552—56. 31/5. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

John Kerfoot Wood, *Amphotere Metallhydroxyde*. Teil II. Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 93. 411; C. 1908. I. 1761.) Ebenso wie Aluminiumchlorid werden auch die Chloride des Berylliums, Zinks und Bleis nur wenig hydrolysiert, so daß man annehmen kann, daß sich die Hydrolyse auf je 1 Cl-Atom einer Molekel beschränkt, aus deren Größe dann die basische Affinität des schwächeren der beiden Hydroxyle berechnet werden kann. Die saure Konstante wurde aus der Löslichkeit der Hydroxyde in wss. Lsgg. von NaOH hergeleitet, wobei die Resultate dadurch kontrolliert werden konnten, daß wegen der Unlöslichkeit der Hydroxyde in W. die extrapolierte Löslichkeitskurve durch den Nullpunkt gehen muß. Aus der Löslichkeit folgt dann die Hydrolyse der Na-Salze, deren Konstante für  $Be(OH)_2$  und  $Zn(OH)_2$  nur berechnet werden kann, wenn die Hydrolyse nach:



verläuft (vgl. hierzu HANTZSCH, Ztschr. f. anorg. Ch. 30. 302; C. 1902. I. 1194), während das Plumbit nach:  $Pb(ONa)OH + H_2O = Pb(OH)_2 + NaOH$  hydrolysiert zu werden scheint.

Experimentelles: Die Hydrolyse des  $\frac{1}{8}$ -n. *Berylliumchlorids* bei 25° wurde durch Katalyse des Ameisensäuremethylesters zu 6,5% (WALKER, WOOD, Journ. Chem. Soc. London 83. 484; C. 1903. I. 1113), durch Best. der EMK. (BEVERIDGE, Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh [Teil 7] 29. 648; C. 1910. I. 735) zu 5,5% gefunden; bei den Vergleichsverss. mit HCl wurde durch Zusatz von KCl, bzw.  $BaCl_2$  dieselbe Cl-Konzentration wie in den  $BeCl_2$ -Lsgg. herbeigeführt. Eine 0,35-n.  $BeCl_2$ -Lsg. war zu 2,44% hydrolysiert. Berechnet man die Hydrolyse der n. Lsg. aus dem kleineren Wert zu 1,5% bei 25°, so ist die Hydrolysenkonstante 0,000232 und die *basische Konstante* des schwächeren Hydroxyls des *Berylliumhydroxyds*  $5,2 \times 10^{-11}$ . — Eine 0,1-n. Lsg. von *Natriumberyllat* ist bei 25° zu ca 40% hydrolysiert; als mittlere Hydrolysenkonstante wurde 0,00121 gefunden. Bei den Löslichkeitsverss. wurden zwei mögliche Löslichkeitskurven erhalten, die vielleicht zwei verschiedenen Modifikationen des  $Be(OH)_2$  zugehören, deren Salze dann auch verschiedene Hydrolyse zeigen würden, und zwar würde die eine mit der des Zinkats übereinstimmen, die andere aber sich der des Plumbits nähern.

Die Hydrolysenkonstante des *Zinkchlorids* konnte nur durch Esterkatalyse zu  $8,4 \times 10^{-6}$  bestimmt werden, woraus die basische Konstante des schwächeren Hydroxyls des *Zinkhydroxyds* zu  $145 \times 10^{-11}$  folgt, weil in Übereinstimmung mit DENHAM (Journ. Chem. Soc. London 93. 41; C. 1908. I. 1670) keine konstanten Werte der EMK. erhalten werden konnten. Die Löslichkeit des  $Zn(OH)_2$  nimmt mit der Konzentration des NaOH in verstärktem Maße zu; als Konstante der Hydrolyse wurde bei 25° 0,0056 gefunden, so daß eine 0,1-n. Lsg. von *Natriumzinkat* bei



25° zu 60% hydrolysiert ist. — Aus der katalytischen Zers. des Diazoessigesters (BREDIG, FRAENKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1756; C. 1906. II. 106) folgt, daß *Bleichlorid* bei 25° in 0,1-n. Lsg. zu 0,2% hydrolysiert ist, die basische Konstante des schwächeren Hydroxyls des *Bleihydroxyds* also  $3090 \times 10^{-11}$  beträgt. Die Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in wss. NaOH weisen ein ganz konstantes Verhältnis,  $\text{Pb} : \text{Na} = 1 : \text{ca. } 15$  auf; die Hydrolysenkonstante ist 0,0035, d. h. eine 0,1-n. Lsg. von  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{ONa})$  ist zu 17% hydrolysiert. Nach diesen Resultaten ist also  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  die stärkste,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  die schwächste Base unter den drei Hydroxyden (vgl. aber LEY, Ztschr. f. physik. Ch. 30. 199; C. 99. II. 1011); die Reihenfolge der drei Hydroxyde, bezw. ihrer Säurenatur stimmt mit der von HANTZSCH aufgestellten überein. (Journ. Chem. Soc. London 97. 878—90. Mai. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

**H. Freundlich und W. Novikow, Über die elektrolytische Bildung von Zinkblättern auf Oberflächen.** Nach MYLIUS und FROMM scheidet sich Zink bei der Elektrolyse von Zinksulfatlsgg. an einer die Oberfläche der Lsg. berührenden Spitzenkathode unter Umständen in der Form von dünnen Blättern ab (Ann. der Physik [3] 51. 593). Die nähere Unters. dieser Erscheinung führte zu folgenden Resultaten. Die B. der dünnen Blätter erfolgt nur bei gewissen nicht zu kleinen und nicht zu großen Stromdichten, und nur in Ggw. von Sauerstoff. Sie wird bedingt durch die partielle Oxydation des sich amorph ausscheidenden Metalls, d. h. durch die B. von *Zinkschwamm*. Gewisse Zusätze zur Lsg., wie besonders Ammoniumsalze, verhindern schon in sehr geringer Konzentration die Blattbildung, offenbar, weil sie die Umwandlung der amorphen Modifikation in die krystallinische beschleunigen. Die Erscheinung ist ferner an das Vorhandensein von öligen oder fettigen Verunreinigungen geknüpft, die eine dünne, das Metall benetzende Oberflächenschicht auf dem W. bilden. Quantitative Zusätze von verschiedenen, mit W. nicht mischbaren Zusätzen zu reinen Oberflächen zeigten, daß die Dicke der zur Ausbildung der Zinkblättchen notwendigen Oberflächenschicht etwa  $0,5\text{--}2 \mu\mu$  beträgt. Diese Dicke entspricht der kleinsten Dicke, die eine Oberflächenschicht besitzen kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 394—400. 1/6. [30/4.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) SACKUR.

**Chr. Winther, Über die Edersche Flüssigkeit. II.** (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 409; C. 1910. I. 509.) In Fortsetzung der früheren Arbeit wurde die Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Ammoniumoxalat* u. *Mercurichlorid* bei Ggw. von Eisensalzen verfolgt, und zwar bei Anwesenheit und bei Ausschluß von Sauerstoff. Es konnte festgestellt werden, daß die hemmende Wrkg. des Sauerstoffs mit zunehmender Eisenmenge stark abnimmt. Da der bei Beginn des Vers. in der Lsg. vorhandene Sauerstoff während der Rk. verbraucht wird, so steigt die Geschwindigkeit während der Rk. Die sogen. Induktionsperiode ist also wie bei vielen anderen chemischen Rkk. auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen. Ebenso wie dieser, so üben auch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen der benutzten Präparate starke Wrkkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Da diese nur sehr schwierig auszuschalten sind, so ist die EDERSche Fl. für vergleichende aktinometrische Messungen nicht geeignet.

Das Empfindlichkeitsmaximum der eisenhaltigen EDERSchen Fl. wandert mit zunehmendem Eisengehalt vom Ultraviolett ins sichtbare Spektrum hinein. Die Form der Empfindlichkeitskurve ist im wesentlichen nur durch den Eisengehalt bedingt. Eine *photochemische Extinktion* ist nicht nachzuweisen; denn die Beobachtung, daß die Mischung von Ammoniumoxalat u. Mercurichlorid stärker absorbiert als Lsgg. der Komponenten kann durch die Komplexbildung bei der Vermischung erklärt werden. Bis zu einer Wellenlänge von  $313 \mu\mu$  hinab absorbiert

die EDERSche Lsg. nicht stärker als reines W. Bei kürzeren Wellen tritt dagegen eine eigene Absorption auf. Eine völlig reine eisenfreie Mischung von Ammoniumoxalat u. Mercurichlorid ist nicht lichtempfindlich. Die Lichtempfindlichkeit hängt nur von dem Eisengehalt der Lsg. ab u. ist diesem proportional. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 197—211. April. 237—56. Mai. [21/1.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

**Walter K. Van Haagen**, *Haloides des Tantals*. Man erhält *Tantalpentabromid*,  $TaBr_5$ , wenn man ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Tantaloxyd u. Zuckerkohle in einem Strome von Br-Dampf auf hohe Temp. erhitzt. Man muß vorher alle Luft und Feuchtigkeit durch Glühen in einem Strome völlig trockener  $CO_2$  entfernen. — Gelbe, längliche Blättchen, F. ca.  $240^\circ$ , Kp. ca.  $320^\circ$ . Im fl. Zustande ist die Verb. rot, im gasförmigen gelb wie Chlor. Sie raucht stark an der Luft, läßt sich sublimieren, ohne zu schm.  $TaBr_5$  l. sich in absol. Methyl- u. Äthylalkohol unter starker Wärmeentwicklung zu gelben Fl., die bald farblos werden. Diese Rk. deutet auf B. von Tantalensäureestern. Auch in  $C_2H_5Br$  l. sich  $TaBr_5$  unter Entw. von Wärme. Beim Einengen der rotgefärbten Lsg. scheiden sich goldgelbe Krystalle ab. Im H-Strome kann  $TaBr_5$  bei niedriger Temp. sublimiert werden, bei höherer Temp. findet teilweise Reduktion zu Ta statt. Ein niederes Bromid oder ein Oxybromid wurde nicht gefunden, dagegen das Auftreten von Bromotantalbromid,  $(Ta_6Br_{12})Br_2$ , (vgl. CHAPIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 323; C. 1910. I. 1333) beobachtet. — Verss., das *Tantalpentajodid*,  $TaJ_5$ , durch Dest. von  $TaBr_5$  über  $AgJ$  zu gewinnen, verliefen negativ, infolge der Ggw. kleiner Mengen  $AgJO_3$ , das wahrscheinlich nach der Gleichung einwirkt:



Das Br setzt J aus den Salzen in Freiheit, so daß hauptsächlich  $TaBr_5$  zurück-erhalten wird. Durch mehrfache langsame Dest. von  $TaBr_5$  in einem starken Strome von HJ-Gas wurde jedoch das  $TaJ_5$  erhalten. Es sublimiert in fast schwarzen, J-ähnlichen Blättern, schm. zu einer dunkelbraunen Fl., der Dampf ist Br-ähnlich. Es läßt sich im  $CO_2$ -Strome destillieren. Ein Oxyjodid wurde nicht beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 729—31. Juni. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) PINNER.

## Organische Chemie.

**W. Gössling**, *Industrie organischer Präparate*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 869—78. 13/5. [26/2.]) BLOCH.

**Richard Sidney Curtiss**, *Die Ursache der Farbe in organischen Verbindungen*. Übersicht über die experimentellen u. theoretischen Arbeiten über die Ursache der Farbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 795—809. Juni. Urbana, Univ. of Illinois.) PINNER.

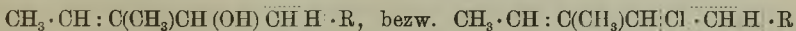
**A. Doroszewski und E. Polianski**, *Zur Kenntnis der Dampfspannung von Alkohol-Wassermischungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 192—99. 31/5. — C. 1910. I. 1226.) V. ZAWIDZKI.

**H. Pariselle**, *Über eine neue Synthese des natürlichen und racemischen Erythrits*. Erhitzt man das *Epibromhydrin*,  $CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 295; C. 1909. II. 1315), mit gepulvertem KOH, so erhält man das

*Oxy-1,2-buten-3,4*,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2}$ , farblose, sehr bewegliche Fl. von einem an Hydrofuran erinnernden Geruch,  $K_p$ -760 70°,  $D$ .<sup>20</sup> 0,9006,  $D$ .<sup>20</sup> 0,87,  $n_D$ <sup>20</sup> = 1,416, Mol.-Refr. = 20,10, ber. 19,72. Geht in Berührung mit W. in Ggw. einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *Butendiol (Erythrol)*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , sirupöse Fl.,  $K_p$ -12 91—93°,  $D$ .<sup>14</sup> 1,05,  $n_D$ <sup>14</sup> = 1,469, Mol.-Refr. = 23,34, ber. 23,16, über. *Diurethan*, F. 125 bis 126°. — Wird das Erythrol in wss. Lsg. bei 0° durch 1%ig. Bariumpermanaganatlsg. oxydiert, so entsteht ein Gemisch von natürlichem und racem. Erythrit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1343—46. [23/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Paul Abelmann, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaledehyd und das optische Verhalten der Produkte.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2500; C. 1909. II. 509.) Der erforderliche Tiglinaledehyd wurde zum großen Teil nach LIEBEN, ZEISEL gewonnen (Monatshefte f. Chemie 7. 55), zum Teil auch durch Deshydratation des Acetpropionaldols. Letzteres bereitete man nach GRIGNARD, ABELMANN durch Einw. von wss. KOH-Lsg. auf Acet- u. Propionaldehyd in starker, äth. Lsg. Auf diese Weise läßt sich der nach der Methode von SCHMALZHOFFER nur schwer darstellbare Körper in kurzer Zeit mit guter Ausbeute gewinnen. Die Deshydratation des Acetpropionaldols bewirkt man durch Verstärken der Konzentration des KOH u. Steigern der Temp. auf 26—30°. Man untersuchte die Einw. des Tiglinaledehyds auf Methylmagnesiumjodid, sowie auf die Mg-Derivate von Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- u. Isoamylbromid. Auf je 1 Mol.-Gew. der magnesiumorganischen Verb. ließ man allmählich 1 Mol. Aldehyd einwirken, hydrolysierte das Rk.-Prod. und fraktionierte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum. Die so gewonnenen ungesättigten, sekundären Alkohole sind farblose, bewegliche, zum Teil leicht ölige, stark riechende Fl. von süßlich ätzendem Geschmack; sie zeigen n. Mol.-Refr. Als Ausbeute ergaben sich 40—70% der Theorie.

Vers., die OH-Gruppe mittels  $\text{PCl}_5$  durch Cl zu ersetzen, waren erfolglos, da das  $\text{PCl}_5$  anscheinend wasserentziehend und auf die entstandenen KW-stoffe polymerisierend wirkt. Leicht dagegen gelangte man zu den Chloriden der ungesättigten Alkohole nach dem Verf. von NORRIS (Amer. Chem. Journ. 38. 627; C. 1908. I. 368) durch Kochen, bezw. Dest. der Alkohole mit Salzsäure (D. 1,12); die Doppelbindung wird dabei nicht angegriffen. Phenylurethane der Alkohole ließen sich nicht gewinnen. — Methyl-3-penten-2-ol-4 u. Methyl-3-hexen-2-ol-4 liefern bei Einw. von  $\text{KMnO}_4$  die entsprechenden Glycerine. Die Überführung der Alkohole in Diäthylen-KW-stoffe ließ sich in verschiedener Weise realisieren. 1. Aus den Alkoholen direkt durch Abspaltung von W. mittels Kaliumdisulfat oder Acetanhydrid + Na-Acetat. 2. Aus den Chlorwasserstoffestern der Alkohole durch Entziehen von HCl mittels *Chinolin*. 3. Bei dem Vers., Bromderivate der Alkohole nach dem Verf. von NORRIS herzustellen. Da die W.-Abspaltung nur verlaufen kann nach:



so kommt den erhaltenen KW-stoffen die allgemeine Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CHR}$  zu. Bei allen gewonnenen Diäthylenkohlenwasserstoffen zeigt die Mol.-Refr. eine starke Exaltation nach oben (0,80—1,80), was in der Konstitution der Körper seine Begründung hat.

Alkohole. *Methyl-3-penten-2-ol-4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , aus Tiglinaledehyd u. Methylmagnesiumjodid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4590; C. 1908. I. 115);  $K_p$ . 139—141° unter leichter Zers.;  $K_p$ -88 84—86°;  $D$ .<sup>0</sup> 0,8793;  $D$ .<sup>17,5</sup> 0,86704;  $n_D$ <sup>17,5</sup> 1,4428; Mol.-Refr. 30,58 (ber. 30,85). — Essigsäureester wurde, wie alle unten angeführten Ester, durch 7—12-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Acet-

anhydrid auf 145—150° erhalten; Kp. 153—155°. Die Ester sind sämtlich farblose, leicht bewegliche Fll. von fruchtähnlichem Geruch. — *Chlorid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ ; Kp.<sub>31</sub> 41—43°; die Chloreste sind leicht bewegliche, angenehm riechende, sehr leicht veränderliche Fll. — *Methyl-3-pentantriol-2,3,4*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , durch langsame Einw. von 1% ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. auf das Methylpentenol; äußerst hygroskopischer, gelblicher, sehr dickflüssiger Sirup, der nach 10-monatigem Aufbewahren plötzlich zu einer krystallinischen M. erstarrte; Kp.<sub>41</sub> 159—160°; Kp.<sub>13</sub> 133—135°. — *Triacetat*, Krystalle aus Ä.; F. 123°; Kp.<sub>16</sub> 143—146°.

*Methyl-3-hexen-2-ol-4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Kp.<sub>28</sub> 71—73°; Kp.<sub>80</sub> 94 bis 95°; Kp. 154—155°; D.<sup>0</sup> 0,8857; D.<sup>10</sup> 0,8704; n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,44914. — Essigsäureester, Kp. 167—170°. — *Chlorid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>11,5</sub> 51°. — *Methyl-3-hexantriol-2,3,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ , sehr dickflüssiges, goldgelbes Öl; Kp.<sub>86</sub> 163°. — *Triacetat*, farbloses Liquidum, Kp.<sub>12</sub> 146—147°. — Aus Tiglin-aldehyd und Propylmagnesiumbromid erhält man *Methyl-3-hepten-2-ol-4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$ , Kp.<sub>17</sub> 74—77°; D.<sup>0</sup> 0,8814; D.<sup>10</sup> 0,8722; n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,45614; Mol.-Refr. 39,90 (ber. 40,05). — *Essigsäureester*, Kp.<sub>16</sub> 79—83°. — *Chlorid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , Kp.<sub>11</sub> 53—54°. — *Dimethyl-3,5-hexen-2-ol-4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ , Kp.<sub>19</sub> 66—71°; Kp.<sub>43</sub> 86—88°; D.<sup>0</sup> 0,8727; D.<sup>10</sup> 0,8643; n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,45214; Mol.-Refr. 39,97 (ber. 40,05). — *Essigsäureester*, Kp.<sub>67</sub> 103—106°. — *Chlorwasserester*, Kp.<sub>21</sub> 58—60°. — *Dimethyl-3,6-hepten-2-ol-4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ , Kp.<sub>70</sub> 113—114°; D.<sup>0</sup> 0,8753; D.<sup>4</sup><sub>16,5</sub> 0,8662; n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,45337; Mol.-Refr. 44,33 (ber. 44,66). — *Essigsäureester*, Kp.<sub>18</sub> 92—95°. — *HCl-Ester*, Kp.<sub>9</sub> 59—63°. — *Dimethyl-3,7-octen-2-ol-4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ; farblose Fl. von etwas fadem Geruch; Kp.<sub>30</sub> 113—114°, Kp. 202—204° unter Zers.; D.<sup>0</sup> 0,8762; D.<sup>4</sup><sub>10</sub> 0,8674; n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,45460; Mol.-Refr. 48,90 (ber. 49,26). — *Essigsäureester*, Kp.<sub>80</sub> 150 bis 163°; Kp. 208—213° unter Zers. — *HCl-Ester*, Kp.<sub>12</sub> 83—84°.

Die Dienkohlenwasserstoffe sind farblose, leicht bewegliche Fll. von starkem, jedoch nicht unangenehmem Geruch. — *Methyl-3-pentadien-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CH}_2$ , aus dem Chlorwasserstoffester des Methyl-3-pentenols-(2,4) durch Entziehung von HCl bei Einw. von *Chinolin*; Kp. 76—79°; D.<sup>0</sup> 0,7576; D.<sup>4</sup><sub>16,5</sub> 0,7473; n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,45427; Mol.-Refr. 29,73 (ber. 28,93). — *Tetrabromid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , aus dem KW-stoff in Chlf. von -10° durch langsame Zugabe von 4 Br. Diese Bromide sind sehr unbeständige, nicht destillierbare Fll., die beständig HBr verlieren und in kurzer Zeit schwarz und dickflüssig werden. — *Dibromhydrat*, Kp.<sub>20</sub> 59—63°. Man bereitete die Dibromhydrate durch Auflösen des KW-stoffs in dem 6-fachen Gewicht von bei 0° mit HBr gesättigter Essigsäure und längeres Stehenlassen; farblose, nicht unzers. destillierende Fll., die sehr bald unter Abgabe von HBr braunrot werden. — *Methyl-3-hexadien-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , aus dem Methyl-3-hexenol-2,4 durch Abspaltung von H<sub>2</sub>O mittels K-Disulfat; Kp. 107—108°; D.<sup>0</sup> 0,7753; D.<sup>4</sup><sub>15</sub> 0,7625; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,46146; Mol.-Refr. 34,57 (ber. 33,53). — *Tetrabromid*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_4$ . — *Dibromhydrat*, Kp.<sub>19</sub> 95—98°. — *Methyl-3-heptadien-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ; durch Deshydratation des Alkohols mit Disulfat; Kp. 132—135°; D.<sup>0</sup> 0,7783; D.<sup>4</sup><sub>14,7</sub> 0,7667; n<sub>D</sub><sup>14,7</sup> 1,46493; Mol.-Refr. 39,65 (ber. 38,14). — *Tetrabromid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4$ . — *Dibromhydrat*, Kp.<sub>16</sub> 109—110°.

*Dimethyl-3,5-hexadien-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ , aus dem HCl-Ester durch *Chinolin*; Kp. 114—115°; D.<sup>0</sup> 0,7714; D.<sup>4</sup><sub>16,5</sub> 0,7635; n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,45457; Mol.-Refr. 39,05 (ber. 38,17). — *Dibromhydrat*, Kp.<sub>16</sub> 99—103°. — *Dimethyl-3,6-heptadien-2,4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ , durch Erhitzen des Dimethylheptenols mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (NORRIS), Kp. 144—146°; D.<sup>0</sup> 0,7853; D.<sup>4</sup><sub>14</sub> 0,7752; n<sub>D</sub><sup>14</sup> 1,46335; Mol.-Refr. 44,09 (ber. 42,74). Die Anwendung der letztgenannten Darstellungsweise erfordert eine gewisse Übung, da das Rk.-Prod. sonst durch Bromderivate verunreinigt ist; die Reinigung hat dann große Verluste an WK-stoff

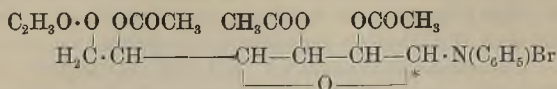
zur Folge. — Bei der Esterifikation der Alkohole ergab sich bisweilen ein Vorlauf, der als durch Deshydratation des Alkohols gebildeter KW-stoff identifiziert wurde. Erhitzt man 40 Stdn. auf 160—165° mit einem großen Überschuß Acetanhydrid u. Na-Acetat, so wird die Esterbildung bedeutend zurückgedrängt; ca.  $\frac{1}{4}$  der Ausbeute besteht aus KW-stoff. Die Reinigung ist indessen sehr verlustreich. Auch nach der Disulfatmethode läßt sich Dimethyl-3,6-heptadien-2,4 gewinnen. — *Dibromhydrat*,  $Kp_{20}$  129—130°. — *Dimethyl-3,7-octadien-2,4*,  $CH_3 \cdot CH : C(CH_3)CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_3$ , nach der Disulfatmethode;  $Kp.$  164—167°;  $D.^0$  0,7939;  $D.^{1,4,5}$  0,7832;  $n_D^{1,54}$  1,46650; *Mol.-Refr.* 48,84 (ber. 47,34). — *Dibromhydrat*,  $Kp_{18}$  136—139°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1574—88. 11/6. [20/4.] Lyon. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**A. Arnaud und S. Posternak**, *Über zwei neue Isomeren der Stearolsäure*. (Forts. von S. 73.) Wird Stearolsäure in geschmolzenem Zustande mit HJ völlig gesättigt, so fixiert sie 2 Mol. HJ. Dieses Prod. liefert bei der Reduktion durch Zn und Essigsäure Stearinsäure und bei der Zers. durch alkoh. Kalilauge ein komplexes Gemisch, aus dem u. a. die ursprüngliche T, 9,10-Stearolsäure, ferner die beiden isomeren T, 8,9- und T, 10,11-Stearolsäuren, sowie ein öliges, gegen alkoh. Kalilauge selbst bei 160° beständiges Monojodderivat isoliert werden konnten. Die Trennung der isomeren Stearolsäuren erfolgte auf dem Wege über die Dijodadditionsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 220; C. 1909. II. 1317). Der griechische Buchstabe T dient als Abkürzung für dreifache Bindung. — *T, 8,9-Stearolsäure*, Blättchen, F. 47,5°, erstarren nach dem Schmelzen auf W. zu einer deutlich krystallinischen M., in der aber einzelne Krystalle nicht erkennbar sind, während die gewöhnliche Stearolsäure unter den gleichen Bedingungen große, prismatische Nadeln erkennen läßt, l. in den üblichen Fettsäurelösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation durch  $HNO_3$ , D. 1,52, etwa 30% *Korksäure* vom F. 140° und nimmt in Eg.-Lsg. 2 Atome Jod unter B. von *Dijod-8,9-elaidinsäure*,  $C_{18}H_{32}O_2J_2$ , weiße Nadeln, F. 67°, wl. in k. A., auf. Durch Auflösen in konz.  $H_2SO_4$  und Fällen der Lsg. mit W. geht die T, 8,9-Stearolsäure in die *Keto-9-stearinsäure*,  $C_{18}H_{34}O_3$ , rhombische Blättchen, F. 74,5°, über. — *T, 10,11-Stearolsäure*, F. 47°, gleicht äußerlich dem vorgehenden Isomeren, wird durch  $HNO_3$  zu *Sebacinsäure*,  $C_{10}H_{18}O_4$ , F. 130 bis 130,5° oxydiert, bildet durch Anlagerung von Jod die *Dijod-10,11-elaidinsäure*, rechtwinklige Blättchen, F. 45°, in A. leichter l., als das 8,9-Isomere, und durch Einw. von  $H_2SO_4$  die *Keto-11-stearinsäure*, rhombische Blättchen, F. 73,5°.

Um die B. dieser beiden isomeren Stearolsäuren erklären zu können, muß angenommen werden, daß sich bei der Fixierung der beiden HJ-Moleküle durch die dreifache Bindung ein Gemisch der beiden isomeren Dijodderivate  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CJ_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$  u.  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CJ_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ , bildet. Durch die Abspaltung von 2HJ durch die alkoh. Kalilauge würde aus der ersten Formel ein Gemisch von T, 8,9- u. T, 9,10-, aus der zweiten Formel ein solches von T, 9,10 u. T, 10,11-Stearolsäure entstehen. Bestätigt wird diese Auffassung durch die Möglichkeit, die Monojodelaidinsäure vom F. 23—24° (l. c.) durch Sättigung mittels HJ in die *Dijod-9-stearinsäure*,  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CJ_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ , die Monojodelaidinsäure vom F. 39° in die *Dijod-10-stearinsäure*,  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CJ_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ , überzuführen. Die Dijod-9-stearinsäure wird durch Kalilauge in ein Gemisch von T, 8,9- u. T 9,10-, die Dijod-10-stearinsäure in ein solches von T, 9,10- u. T, 10,11-Stearolsäure verwandelt. Die *Monojodelaidinsäure* vom F. 23—24° besitzt also die Konstitution  $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CJ \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ , diejenige vom F. 39° die Formel  $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CJ : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1245—47. [17/5\*.] DÜSTERBEHN.

**Emil Fischer und Karl Raske**, *Verbindung von Acetobromglucose und Pyridin*.  $\beta$ -Acetobromglucose verbindet sich mit Pyridin in äquimolekularem Verhältnis. Das

entstehende Prod.,  $C_{19}H_{24}O_9NBr$ , verhält sich wie ein Bromsalz und wird durch  $Ag_2O$  in eine ll. amorphe Base verwandelt. Die Acetobromglucose läßt sich mit dem Chlordimethyläther,  $Cl \cdot CH_2OCH_3$ , vergleichen und da dieser sich mit Pyridin zu einem quartären Ammoniumsalz verbindet, so dürfte auch die obige Verb. wie



nebenstehend zu formulieren sein. Ein solcher Körper muß mit dem asymmetrischen C-Atom\*

in zwei stereoisomeren Formen existieren. In der Tat erhielten die Vff. neben dem schön krystallisierten Salz ein amorphes Prod. von ganz ähnlichen Eigenschaften, welches vielleicht diese isomere Form enthält. — Ein kleiner Zusatz von Phenol zum Gemisch der Komponenten befördert die Krystallisation. — *Tetraacetylglucosepyridiniumbromid*,  $C_{19}H_{24}O_9NBr$  (Mol.-Gew. 490,12); farblose, schräg abgeschnittene Prismen (aus 50 Tln. h. Methyläthylketon); F.  $174^\circ$  (korr.); färbt sich in geschmolzenem Zustand bald braun; recht leicht l. in W., A. und Aceton, unl. in Bzl.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGS Lsg. nur schwach; riecht beim Kochen mit verd. Alkalien nach Pyridin;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. (0,6610 g gel. zu 6,725 g) =  $-6,43^\circ$ . — *Saures Ferrocyamid der mit  $Ag_2O$  freigemachten Base*; kleine Nadeln, schwach gelbgrün; färbt sich an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus h. W. blau; entsteht auch aus obigem Bromid,  $K_4Fe(CN)_6$  und HCl. — Die Mutterlauge des krystall. Bromids enthält das amorphe Isomere; es ist stark hygroskopisch und auch ll. in Methyläthylketon und entsteht auch bei 20-stdg. Stehen einer Lsg. von reiner  $\beta$ -Acetobromglucose in der dreifachen Menge von trockenem Pyridin und Fällern mit Ä.;  $[\alpha]_D^{20}$  =  $+16,2^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1750—53. 11/6. [27/5.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

**C. S. Hudson und H. S. Paine, Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase.**

IV. *Der Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Aktivität der Invertase.* Schwach alkalische Rk. verhindert die Einw. der *Invertase* auf Rohrzucker, ohne diese selbst zu zerstören, da nach dem Ansäuern die Wrkg. wieder auftritt. Schwach saure Rk. erhöht die Aktivität des Enzyms, während starke SS. und Alkalien die *Invertase* zerstören. Der Zweck der vorliegenden Unters. war, die in Betracht kommenden Faktoren näher zu bestimmen.

Zur Bereitung der Invertaselsg. benutzten Vff. folgende Methode: Man knetet reine Preßhefe mit dem gleichen Gewichte Wasser bei gewöhnlicher Temp., sättigt die Fl. mit Chlf. und hält 48 Stdn. bei  $20-30^\circ$ . Nach Zugabe eines Überschusses von neutralem Bleiacetat filtriert man, fällt das überschüssige Pb durch Kaliumoxalat, filtriert und sättigt das Filtrat mit Toluol. Die Lsg. wird alsdann durch 14-tägiges Dialysieren von Salzen etc. befreit. Während der Dialyse verschwindet die tiefgelbe Farbe der Lsg. Die „natürliche Aktivität“ der Lsg. (ohne Zugabe von S. bestimmt) nimmt zuerst ab, um gegen Ende der Dialyse ihren alten Wert zu erreichen, die „Maximalaktivität“ (nach Zusatz von Essigsäure bestimmt) bleibt fast konstant. Das Schwanken der „natürlichen Aktivität“ ist wohl auf Schwankungen der Acidität während der Dialyse zurückzuführen. — Zur Messung der Aktivität ließen Vff. 5 cem der Invertaselsg. mit 5 cem W., resp. S. auf 100 cem 0,2-n. Rohrzuckerlösung einwirken und bestimmten polarimetrisch die Inversion. Die „Aktivität“ ist der mit 10 000 multiplizierte Geschwindigkeitskoeffizient der Inversion.

Die Messungen der Aktivität in Lsgg. verschiedener SS. ergaben, daß gleichmolare Lsgg. von HCl, HBr,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  u.  $H_3PO_4$  die gleiche Wrkg. zeigen. 0,01-n. Lsgg. zerstören schon das Enzym, diese Zerstörung tritt bei einer Konz. von 0,05-n. fast augenblicklich ein. Die Einw. der übrigen untersuchten

SS. auf Invertase nimmt ab in der Reihenfolge: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure, Borsäure, also entsprechend der Stärke der SS. Die Aktivität der Invertase ist also eine Funktion der H-Ionenkonzentration (vgl. SÖRENSEN, Comptes rendus des Trav. du Lab. de Carlsberg 8. 1; C. 1909. II. 1577).

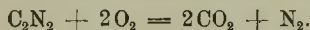
Die Zerstörung der Invertase durch SS. oder Alkalien wurde gemessen, indem gut dialysierte Lsg. zusammen mit Alkali oder S. auf 30° erwärmt und nach bestimmten Zeiten die Aktivität (in schwach essigsaurer Lsg.) bestimmt wurde. Die Geschwindigkeit der Zerstörung deutete auf eine monomolekulare Rk. Die folgende Tabelle gibt die Geschwindigkeit der Zerstörung durch SS. und Alkalien verschiedener Konz. (Geschwindigkeit der Zerstörung = 1000 × Geschwindigkeitskoeffizient der Rk.). Kurven siehe im Original:

Konz. (g-Mol. im l)	1000 k	Konz. (g-Mol. im l)	1000 k
0,05-n. HCl . . . . .	365	Dest. W. . . . .	0
0,04-n. „ . . . . .	96	0,01-n. NaOH. . . . .	3
0,03-n. „ . . . . .	42	0,02-n. „ . . . . .	11
0,02-n. „ . . . . .	4	0,03-n. „ . . . . .	50
0,015-n. „ . . . . .	1	0,04-n. „ . . . . .	245
0,01-n. „ . . . . .	0		

(Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 774—79. Juni; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 634—41. Juni.) PINNER.

**P. Clausmann**, *Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd*. Vf. hat ein Gemisch aus gleichen Vol. CO u. ozonisiertem O in geschlossenen Röhren sich selbst überlassen. Waren die beiden Gase absolut trocken, so bildeten sich bei Lichtabschluß innerhalb 8 Tagen 0,88, im Tageslicht 2,83 Teile CO<sub>2</sub>, bezogen auf 100 Teile O. In Ggw. einer Spur W. wurden bereits innerhalb eines Tages im Licht 3,67 Teile CO<sub>2</sub> gebildet. In allen Fällen befand sich nach dieser Zeit noch freies Ozon in den Röhren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1332—33. [23/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Daniel Berthelot** und **Henri Gaudechon**, *Chemische Wirkungen der ultravioletten Strahlen auf gasförmige Körper. Oxydierende Einwirkungen. Verbrennung des Cyans und des Ammoniaks; Synthese der Ameisensäure*. (Vgl. S. 63.) Eine Lampe von 220 Volt wirkt bei 4 cm Entfernung auf ein Gemisch von Cyan u. O innerhalb 2 Stdn. unter B. von CO<sub>2</sub> u. N gemäß der Gleichung:

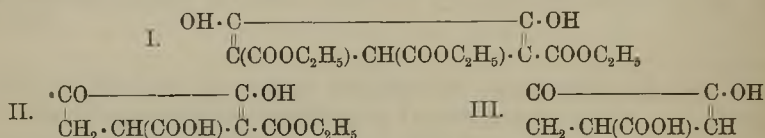


Paracyan entsteht erst nach völligem Verbrauch des O. In Ggw. von überschüssigem O bildet sich außerdem eine geringe Menge von CO. — Ein Gemisch von NH<sub>3</sub> u. O bildet unter den gleichen Bedingungen N, H u. W., aber weder Nitrite, noch Nitrate. Der H des NH<sub>3</sub> wird demnach unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen in statu nascendi abgespalten und darauf durch den O zu H<sub>2</sub>O oxydiert, denn in einem Gemisch von freiem H u. O rufen die ultravioletten Strahlen unter den gleichen Versuchsbedingungen keine merkliche Rk. hervor. — In 3 cm Entfernung bewirkt eine Lampe von 220 Volt in einem Gemisch von Acetylen u. O innerhalb 4 Stdn. die B. von CO<sub>2</sub>, CO u. Ameisensäure, dagegen entsteht ein Polymeres des Acetylen in Ggw. von freiem O nicht. — In einem Gemisch aus Äthylen u. O bewirkt eine Lampe von 110 Volt in einer Entfernung von 4 cm innerhalb 4 Stdn. die B. von CO<sub>2</sub>, CO, Acetylen und Ameisensäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1327—29. [23/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Alvin S. Wheeler**, *Die Unbeständigkeit des Alloxans*. Vf. teilt einen Fall mit, in dem eine jahrelang aufbewahrte Probe *Alloxan* sich unter Explosion zers. hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 809. Juni. Univ. of North Carolina.) PINNER.

**Marston Taylor Bogert**, *Die Unbeständigkeit des Alloxans*. Vf. berichtet über eine Explosion, die wahrscheinlich auf derselben Ursache beruht, wie die von **WHEELER** (vgl. vorst. Ref.) beschriebene. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 809—10. Juni. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.) PINNER.

**H. Gault**, *Kondensation des Oxalesters mit dem Tricarbalylester*. Der Oxalester kondensiert sich in Ggw. von Na-Äthylat mit der äquimolekularen Menge Tricarbalylester zu einem Gemisch von Monooxaltricarbalylester u. Cyclopentandiontricarbonsäureester. Der in einer Ausbeute von etwa 70% entstehende *Cyclopentandiontricarbonsäureester* (**WISLICENUS** u. **SCHWANHÄUSER**, **LIEBIGS Ann.** **297**. 105; **C.** **97**. II. 892), F. 127°, färbt FeCl<sub>3</sub> violettrot, bildet ein Diphenylhydrazon u. Disemicarbazon, läßt sich in Ggw. von Phenolphthalein titrieren und besitzt daher die Konstitution I. Im Gegensatz zu den Angaben von **WISLICENUS** u. **SCHWANHÄUSER** läßt sich dieser Ester durch verd., sd. HCl leicht verseifen. Unterbricht man die Verseifung, sobald sich der Ester in der verd. S. gerade gelöst hat, so erhält man den sauren *Ketopentandiondicarbonsäureester* (II.), Krystallmasse aus wenig

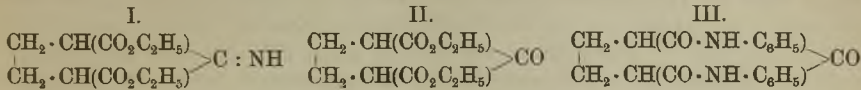


h. Eg., F. 137°, ll. in W. u. A., wl. in Ä., unl. in Bzl., färbt FeCl<sub>3</sub> violettrot, bildet ein *Diphenylhydrazon*, Krystalle aus A., F. 190° unter Zers. (Hg-Bad), und ein *Disemicarbazon*, Krystalle aus sd. W., ist Helianthin gegenüber einsäurig, Phenolphthalein gegenüber zweisäurig. — Wird die Verseifung mit verd. sd. HCl dagegen bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entw. fortgesetzt, so gelangt man zur *Cyclopentandioncarbonsäure* (III.), Krystallmasse, F. 137°, ll. in W. u. A., wl. in Ä., unl. in Bzl., färbt FeCl<sub>3</sub> schwach rot, bildet ein *Diphenylhydrazon*, F. 220° unter Zers. (Hg-Bad), und ein hyroskopisches *Disemicarbazon*. In Ggw. von Helianthin läßt sich diese S. nicht scharf titrieren, dagegen ist sie Phenolphthalein gegenüber zweisäurig; andererseits entfärbt sie KMnO<sub>4</sub> in der Kälte sofort und reduziert ammoniakalische Silberlg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1341—43. [23/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**Alec Duncan Mitchell** und **Jocelyn Field Thorpe**, *Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen*. Teil XII. *Die Bildung von Iminoderivaten des Cyclopentans aus Mononitrilen mit offener Kette*. (Teil XI.: Journ. Chem. Soc. London **95**. 1901; **C.** **1910**. I. 345.) 1-Cyanocyclopropan-1-carbonsäureäthylester wird wie durch Natriumcyanessigester (Journ. Chem. Soc. London **95**. 687; **C.** **1909**. II. 14), so auch durch Natriummalonester in ein Derivat des Iminocyclopentans, u. zwar den 1,3-Dicarbonsäureester umgewandelt, womit bewiesen ist, daß die bei den bisherigen Unterss. über Imine stets vorhandene zweite Nitrilgruppe für den Verlauf der Rkk. unwesentlich ist. — Der nach **CARPENTER** u. **PERKIN** (Journ. Chem. Soc. London **75**. 924; **C.** **99**. II. 824) dargestellte *1-Cyanocyclopropan-1-carbonsäureäthylester* enthält stets Cyanessigester, der durch Fraktionierung nicht entfernt werden kann. Seine Anwesenheit macht sich bei der Kondensation mit Natriummalonester in der B. eines Nebenprod. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> bemerkbar, das sich in Form eines krystallinischen Na-Salzes aus der alkoh. Rk.-Fl. abscheidet; aus diesem durch verd.



Essigsäure freigemacht, bildet es farblose Nadeln aus A., F. 206° (Zers.), l. in wss. SS. und Basen; FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. rot. Zur Entfernung des Cyanessigesters fügt man die seiner aus einer C-Best. des Gemisches sich ergebenden Menge entsprechende Menge Natriumalkoholat zum Estergemisch u. verd. die Lsg. sofort mit W., wobei Natriumcyanacetat gelöst bleibt. — 2-Iminocyclopentan-1,3-dicarbonensäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (I.), aus 9,2 g Na, in 120 g A. gel., 64 g Malon-



ester und 56 g 1-Cyancyclopropan-1-carbonsäureäthylester (Kp.<sub>763</sub> 212°) bei 2-stdg. Erhitzen und Eingießen des Prod. in W.; der mit Dampf nicht flüchtige Teil des Öls wird fraktioniert; Öl, Kp.<sub>25</sub> 187°. — Cyclopentan-1-on-2,5-dicarbonensäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (II.), aus 2-Imino-cyclopentan-1,3-dicarbonsäureester beim Auflösen in 2 Vol. konz. HCl u. Eingießen der Lsg. nach 5 Minuten in 2 Vol. sd. W., Öl, Kp.<sub>35</sub> 173°, l. in wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gibt mit FeCl<sub>3</sub> Purpurfärbung, liefert bei Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Cyclopentanon, beim Kochen mit wss. Alkali Adipinsäure. — Cyclopentan-1-on-2,5-dicarbonensäureanilid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (III.), aus dem Äthylester beim kurzen Kochen mit 1 Vol. Anilin; Tafeln aus A., F. 195°, wl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 97. 997—1004. Mai. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

**Treat B. Johnson und Herbert H. Guest, Untersuchungen über Amine: Alkylierungen mit Dimethylsulfat. Synthese des Dimethylphenyläthylamins.** Dritte Mitteilung. (2. Mitt. vgl. Amer. Chem. Journ. 43. 310; C. 1910. I. 1702.) Vff. geben eine Übersicht der Literatur betreffend das Verhalten von Dimethylsulfat gegenüber Aminen und berichten über Unterss. über aromatische β-Amine. — Die Darst. des wegen seiner Beziehung zum Hordenin, HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, interessanten Dimethylphenyläthylamins, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, läßt sich durch Methylierung des Phenyläthylamins weder mittels CH<sub>3</sub>J (vgl. JOHNSON, GUEST, l. c.; BARGER, Journ. Chem. Soc. London 95. 2194; C. 1910. I. 660), noch mittels Dimethylsulfat in wss.-alkal. oder in äth. Lsg. durchführen. Im letzteren Falle entstand (wie bei der Rk. mit CH<sub>3</sub>J) neben unveränderter Base ausschließliche quartäres Salz. Doch konnte durch Einw. von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in methylalkoh. Lsg. von NaOCH<sub>3</sub> die tertiäre Base in guter Ausbeute erhalten werden. Da sich diese leicht in Hordenin überführen läßt (BARGER, l. c.), ist damit eine Methode zur Darst. des letzteren gegeben. — p-Nitrophenyläthylamin reagiert in Ggw. von NaOCH<sub>3</sub> nicht mit Dimethylsulfat. Der Unterschied beruht wahrscheinlich darauf, daß das nicht nitrierte Prod. stärker basisch ist und daher sofort (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anlagert, während im anderen Falle rascher die Zers. des (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter B. von Dimethyläther (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 309. 186; C. 99. II. 598) erfolgt. Auch durch CH<sub>3</sub>J ließ sich aus dem Nitroprod. kein sekundäres und tertiäres Amin erhalten, da außer dem methylschwefelsauren Salz der unveränderten Base nur quartäre Verb. entstand. — Man kann aber zum p-Nitrophenyläthylmethylamin, NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>, gelangen durch Nitrieren des Acetylphenyläthylmethylamins, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub>, und darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe.

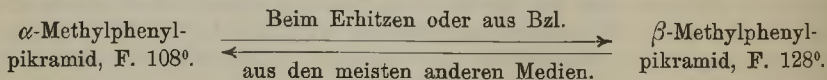
Experimenteller Teil. Methylschwefelsaures Phenyläthylamin, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N·HSO<sub>4</sub>OH<sub>3</sub>. Aus Phenyläthylamin und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ä. neben quartärem Salz. Glänzende Platten (aus A.), F. 75—77°. — Dimethylphenyläthylamin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N, beim Zugeben von 3 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einer Lsg. von 3 At. Na und 1 Mol. Phenyläthylamin in CH<sub>3</sub>OH. Kp. 200—205°. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N·HCl, farblose Platten, F. 205°. (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>3</sub>, hexagonale Tafeln (aus W.), zers. sich bei 221°. — Acetyl-methyl-

*phenyläthylamin*,  $C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)COCH_3$ , aus Methylphenyläthylamin und Thioessigsäure (1—2 Stdn. bei 210°). Dunkles Öl. — Beim Lösen der Verb. in  $HNO_3$  (D. 1,51) bei  $<5^\circ$  bildet sich das *Acetylmethyl-p-nitrophenyläthylamin*,  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = NO_2C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)COCH_3$ . Krystalle, F. 100—101°, sll. in Essigester, A., Chlf., Bzl. Bei der Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  entsteht p-Nitrobenzoesäure. — Beim Digerieren mit HBr bildet sich *Methyl-p-nitrophenyläthylamin*,  $NO_2C_6H_4CH_2CH_2NHCH_3$ , dunkles Öl. — Gibt mit Phenylisothiocyanat den *1-Phenyl-2,2-methyl-p-nitrophenyläthylthioharnstoff*,  $C_{16}H_{17}O_2N_3S = NO_2C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)CSNHC_6H_5$ , Platten (aus 95%ig. A.), F. 137—138°. — Durch Einw. von Sn und alkoh. HCl auf p-Nitrophenyläthylamin und Zerlegen des zuerst entstehenden Sn-Doppelsalzes bildet sich salzsaures p-Aminophenyläthylamin (vgl. Vf., l. c.). — Bei Einw. von  $CH_3J$  in  $CH_3OH$  auf p-Nitrophenyläthylamin bildet sich neben dem Jodhydrat der unveränderten Base (identifiziert durch das Thioharnstoffderivat) das *Trimethyl-p-nitrophenyläthylammoniumjodid*,  $C_{11}H_{17}O_2N_2J$ , hexagonale Prismen (aus A.), F. 200—201°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 761—70. Juni. New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of YALE UNIV.)

PINNER.

**A. Hantzsch**, *Über Homochromisomerie*. Als homochrome Isomerie oder Homochromisomerie bezeichnet Vf. eine neue Isomerie, die der Chromoisomerie chemisch ähnlich ist, optisch jedoch im schärfsten Gegensatz zu ihr steht. Chromoisomere sind chemisch fast gleich, besitzen aber verschiedene Farbe und Lichtabsorption; Homochromisomere sind nicht nur in bezug auf das chemische Verhalten außerordentlich ähnlich, sondern auch bezüglich der Farbe; bisweilen besitzen sie sogar identische Absorptionsspektren und Molekularextinktionen, sowie gleiche Mol.-Refr. Oft unterscheiden sich die verschiedenen Formen nur physikalisch, durch F., Löslichkeit etc.; als Isomere erweisen sie sich durch ihr gleiches Mol.-Gew. — Homochromisomerie wurde nachgewiesen bei Nitranilinen u. bei stereoisomeren Chinonoximen; vielleicht ist sie auch anzunehmen bei anderen stereoisomeren Oximen und farbigen Salzen aus Dinitrokörpern.

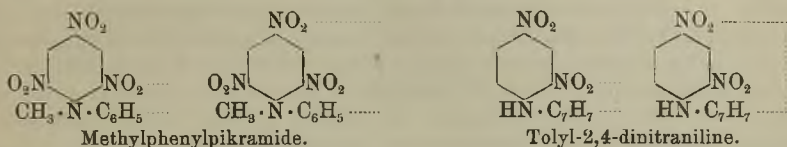
Homochromisomere Nitroaniline (nach Verss. von **Joseph Lister**). Am deutlichsten zeigt sich die Isomerie bei den zwei dunkelroten *Methylphenylpikramiden*,  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$ . Die in der Literatur sich findenden FF. für das aus Pikrylchlorid und Methylanilin gewonnene Prod. sind beide richtig; sie beziehen sich auf die zwei homochromen Isomeren, die beide, je nach der Natur des bei ihrer Darst. verwendeten Lösungsmittels, erhalten werden können und sich durch bestimmte Lösungsmittel ineinander überführen lassen. Das  $\alpha$ -Isomere vom F. 108° entsteht, wenn man bei der Synthese A. als Verdünnungsmittel benutzt; dunkelrote Prismen; krystallisiert unverändert aus Methyl- u. Äthylalkohol, Eg., Ä., Chlf.,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , Pyridin. Das  $\beta$ -Isomere vom F. 128—129° bildet sich, wenn man in Bzl.-Lsg. arbeitet; es krystallisiert unverändert aus Bzl., Acetonitril, Pyridin und  $CS_2$ , fast unverändert aus k. A. und Eg. Die Übergänge der beiden Isomeren ineinander ergeben sich aus folgendem Schema:



Durch Photographie im Ultraviolett geben beide Isomere völlig identische *Absorptionskurven* (Fig. im Original); auch die für die grüne und blaue Hg-Linie spektralphotometrisch bestimmten *Molekularextinktionen* sind in gleichen Medien identisch, in verschiedenen um den gleichen (sehr geringen) Betrag verschieden. Die Mol.-Refr. (in Pyridin) zeigen nur geringe Abweichung voneinander.

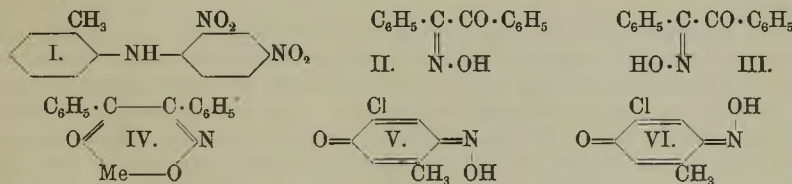
Die *o-Tolyl-2,4-dinitraniline* (I.) treten in zwei orangen u. zwei gelben Formen

auf (vgl. das folgende Referat). Stabile, orange Form ( $\alpha$ -Orange) vom F. 121°; entsteht neben einer gelben Form beim Verdunsten der alkoh. Lsg.; wird durch kurzes Erwärmen auf den F. nicht verändert. — Labile, orange Form ( $\beta$ -Orange), aus der erwähnten gelben Form durch fast alle indifferenten Lösungsmittel; verwandelt sich bei 110° in die ursprüngliche gelbe Form zurück.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orange sind monomolekular (OECHSLIN); Lichtabsorption und Mol.-Refr. (OECHSLIN) sind identisch. — Wegen der Identität der Mol.-Refr. ist es ausgeschlossen, daß die Isomeren nebervalenzisomere *o*- und *p*-Derivate sind:



Denn dann müßten *o*- und *p*-Nitranilin ebenfalls gleiche Farbe und Mol.-Refr. besitzen, was nicht der Fall ist. *p*-Nitranilin zeigt die Mol.-Refr. 45,36, *o*-Nitranilin 41,96; die Mol.-Refr. der *p*-Derivate sind also größer als die der *o*-Derivate, obgleich letztere intensiver farbig sind. — Schon bei sehr geringer struktureller Änderung verschwindet die Homochromisomerie meist, indem eine der beiden Formen nicht existenzfähig oder wenigstens bisher nicht isolierbar ist. Phenylpicramid, *o*-, *m*- und *p*-Tolylpicramid, *p*-Tolylmethylpicramid etc., sowie *m*- und *p*-Tolyl-dinitranilin sind nicht in Homochromisomeren erhalten worden.

Dagegen wurde bei den stereoisomeren *syn*- und *anti*-Chinonoximen und ihren Salzen in gleichen Lösungsmitteln Homochromisomerie festgestellt (nach Verss. von R. Flade.) Die beiden *Chlortoluchinonoxime* erscheinen, aus A. oder Toluol umkrystallisiert, etwas verschiedenfarbig; das schwer l. (F. 170° unter Zers.) bildet glänzende, braungelbe Prismen; das leichter l. (F. 165° unter Zersetzung) gelbliche, konzentrisch gruppierte Nadelchen. Ihre Lsgg. sind jedoch optisch identisch (Kurven im Original); beide weichen vom BEERsehen Gesetz in völlig gleicher Weise sehr erheblich ab; auch die Molekularextinktionen sind identisch. Aus einer anderen im Original gebrachten Zeichnung folgt die optische Identität beider K-Salze. Für die beiden Cs-Salze in W. ließ sich identische Mol.-Refr. nachweisen.



Da demnach manche Homochromisomere Stereoisomere sind, so ist Homochromisomerie vielleicht überhaupt auf Stereoisomerie zurückzuführen. Von Curt B. Hartung wurden noch andere stereoisomere Oxime und deren Salze auf ihr optisches Verhalten untersucht. *syn*- und *anti*-Benzilmonoxim (II. und III.) sind farblos und geben gelbe Alkalisalze, die in Lsg. Farbverschiedenheit zeigen; konz. *syn*-Salzlsgg. sind orange, *anti*-Salzlsgg. gelb. Aus den Absorptionskurven (im Original abgebildet) ist ersichtlich, daß die freien Verb. einerseits und ihre Salze andererseits einander zwar sehr ähnlich, aber doch deutlich verschieden sind. Die *syn*-Reihe absorbiert etwas stärker, namentlich selektiv, ist also etwas chinoider. Dementsprechend sind die Molekularextinktionen merklich verschieden; sie wurden, da die verd. Lsgg. fast farblos erscheinen, im Violett verglichen. Die Molekularextinktionen

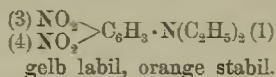
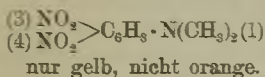
verändern sich genau wie die Absorptionskurven. Immerhin ist die optische Ähnlichkeit so groß, daß, entgegen der Annahme WERNERS, nur das *syn*-Salz als inneres Komplexsalz anzusehen (IV.), auch für das *anti*-Salz eine Beteiligung der Carbonylgruppe an der Salzbildung angenommen werden muß. Zwischen den beiden stereoisomeren Salzen würde also nur ein gradueller Unterschied bestehen. — Fast wie die Benziloxime verhalten sich in Lsg. die stereoisomeren *p*-Nitrobenzaldoxime u. ihre Salze, wie aus den im Original abgebildeten Absorptionskurven und der tabellarischen Zusammenstellung der Molekularextinktionen zu ersehen ist. — Die optische Verschiedenheit rührt wahrscheinlich davon her, daß das Oximhydroxyl der *anti*-Körper von den negativen ungesättigten Gruppen ( $\text{NO}_2$  und  $\text{CO}$ ) weiter entfernt ist und deshalb weniger stark von ihnen beeinflußt wird. Bei den Chinonoximen (V. und VI.) dagegen ist das  $\text{OH}$  vom Carbonyl gleich weit entfernt und wird deshalb chemisch und optisch gleichen Einfluß ausüben. — Homochromisomerie dürfte demnach ein Grenzfall der Stereoisomerie sein, in welchem die gegenseitige Einw. ungesättigter Gruppen durch die Verschiedenheit der Konfiguration nicht merklich beeinflußt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1651—62. 11/6. [26/4.]) Jost.

**A. Hantzsch**, *Chromoisomerie und Homochromisomerie von Nitroanilinen*. Aus einer im Original angeführten tabellarischen Zusammenstellung der wichtigsten in verschiedenen Modifikationen bekannten Nitraniline ist ersichtlich, daß gelbe, orange u. dunkelrote Formen vorkommen. Diese Farbvertiefung wird direkt weder durch auxochrom wirkende Substituenten in der Aminogruppe, noch durch Vermehrung der chromophoren Nitrogruppen, noch durch die gegenseitige Stellung von Nitro- und Aminogruppe im Benzolring bedingt; denn es existieren z. B. die strukturisomeren methylierten Phenylpikramide in allen drei Farben. An sich würde also wohl jedes dieser Nitraniline in drei Chromoisomeren auftreten können, nur sind einzelne dieser Formen so labil, daß sie sich unter den Versuchsbedingungen spontan isomerisieren. Bisweilen gelang es nicht, vorher erhaltene Modifikationen wieder darzustellen. — Wenn die roten Formen bei Phenylnitranilinen häufiger auftreten als bei Alkylnitranilinen u. auch mit der Zahl der Nitrogruppen gegenüber den gelben Formen zunehmen, so bedeutet dies nur, daß gewisse Substituenten ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ) im allgemeinen die Beständigkeit der dunkleren Formen vermehren.

Das Vorliegen von drei gesonderten Isomerieformen läßt sich nicht sicher nachweisen, denn die orangen Formen könnten als Mischformen angesehen werden. — Zu diesen Chromoisomeren kommen bisweilen noch Homochromisomere, so daß es nicht nur optisch verschiedene, sondern auch optisch identische Isomere gibt (vgl. vorsteh. Ref.). Die eigentümliche Verknüpfung dieser beiden Isomerarten zeigt sich am besten an den *o*-Tolyldinitranilinen, zwei gelben und zwei orangen Formen, von denen je eine labil ist. Als gesonderte Individuen bestehen diese 4 Formen aber nur im festen Zustand; die Lsgg. in allen Medien sind optisch völlig identisch, was insofern überraschend ist, als 2 dieser optisch identischen Lsgg. chemisch verschieden sind, da sich aus ihnen doch 2 verschiedene feste Nitraniline abscheiden. Mit allen nicht wss. Medien geben die gelben u. orangen *o*-Tolyldinitraniline homochrome orange Lsgg. Man kann diese als Lsgg. der orangen Formen betrachten, weil aus beiden durch Ausfällen primär nur eine der Formen erhalten wird. Die gelben Formen werden also durch den Lösungsvorgang isomerisiert, bezw. in Lösungsgleichgewichte verwandelt, in denen die orangen Formen gegenüber den gelben weit überwiegen. Da aus diesen Lösungen primär nur das stabile, bezw. labile Orange gefällt wird, so sind sie tatsächlich als Lsgg. dieser beiden Formen anzusprechen.

Allgemein sind die Lsgg. aller verschiedenfarbigen Modifikationen eines und desselben Nitranilins optisch identisch; sie besitzen identische *Absorptionskurven* und *Molekularextinktionen*, selbst dann, wenn sie verschiedene feste Nitraniline liefern. Für die im festen Zustande gelben und roten Formen ist demnach durch Mol.-Gew.-Bestst. der monomolekulare Zustand nicht nachzuweisen. Trotzdem sind sie monomolekular, weil Polymerie oder Polymorphie dadurch ausgeschlossen ist, daß die Lsgg. der verschiedenen Nitraniline in verschiedenen Medien von sehr verschiedener Farbe sind und dennoch sämtlich monomolekulare Formen enthalten. — Bei anscheinend geringer Änderung der Bedingungen krystallisieren aus den Lsgg. verschiedenfarbige Formen; die Eg.-Lsg. des labilen orangen o-Tolyldinitranilins liefert nur beim Ausfällen mit wenig W. das labile Orange; durch viel W. oder beim Abdunsten erhält man das stabile Gelb. Letzteres ist jedoch sekundäres Umwandlungsprod. des labilen Orange.

Optische Unterschiede bestehen bei Chromoisomeren nur im festen Zustande; die Lsgg. sind identisch. Deshalb ließen sich Lsgg. verschiedener Nitraniline selbst optisch nur indirekt vergleichen. 2,4-Dinitranilin z. B., sowie seine Methyl-, Äthyl- und Propyllderivate sind nur in gelben Formen u. nur in rein gelben Lsgg. bekannt; auch ihre *Molekularrefraktionen* wachsen n. In den homologen Reihen der isomeren 3,4-Dialkyldinitraniline und der 2,4,6-Dialkylnitraniline bestehen dagegen folgende Verhältnisse:

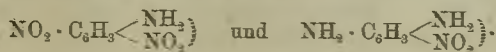


$(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 =$  gelb stabil, orange labil; Lsgg. gelb.

$(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 =$  nicht gelb, nur orange; Lsgg. orange.

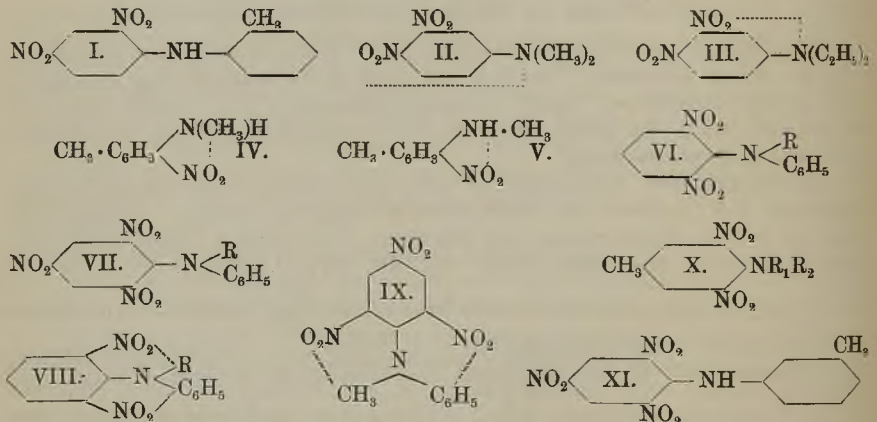
Dementsprechend unterscheiden sich die Mol.-Refr. dieser Homologen in Lsg. nicht um das n. Inkrement. Das bedeutet, daß in den orangen Lsgg. Nitraniline von anderer Konstitution, bezw. Isomeriegleichgewichte von anderer Lage vorhanden sind, als in den gelben Lsgg.; dasselbe ergibt sich auch aus Verschiedenheiten der Absorptionskurven.

Die Isomerie der chromoisomeren und homo chromisomeren Nitraniline kann vorerst nur z. T. gedeutet und durch Formeln dargestellt werden. Jedenfalls genügt die übliche Strukturformel zur Erklärung der optischen Eigentümlichkeiten nicht (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 330; C. 1907. I. 880). Die von BALY vorgeschlagene chinoide Strukturformel  $\text{C}_6\text{H}_4 \ll \frac{\text{NO}_2\text{H}}{\text{NH}}$  kann nicht richtig sein, weil sie auf die Dialkylnitraniline  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_{2m+1})_2$  nicht übertragbar ist. Eine Erklärung ist nur möglich durch Erweiterung der üblichen Strukturformel zu der Nebervalenzformel  $\text{C}_6\text{H}_4 \ll \frac{\text{NR}_2}{\text{NO}_2}$ , die aber zur Erklärung der Isomerien noch weiter aufgelöst werden muß. Der wahre Chromophor dürfte erzeugt werden durch Verbindung der ungesättigten Nitro- und Aminogruppen, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Benzolbindungen. Es läßt sich nachweisen, daß in vielen Fällen dieser Chromophor durch nur je eine  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NH}_2$ -Gruppe zustande kommt. Die aus dem kontinuierlich absorbierenden 1,3,5-Trinitrobenzol hervorgehenden Nitraniline  $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$  und  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$  unterscheiden sich von jenem zwar durch ihr selektives Band, weichen aber voneinander nur sehr unwesentlich ab (Fig. im Orig.). Beide Stoffe haben also denselben Chromophor:



Weder ist die zweite  $\text{NO}_2$ -Gruppe ein Chromophor, noch die zweite  $\text{NH}_2$ -Gruppe ein Auxochrom. — Gelbes Dimethyl- und oranges Diäthyl-3,4-dinitranilin zeigen in Lsg. nicht die n., sondern abnorme Mol.-Refr.; sie sind also nicht wahre, sondern Pseudohomologe, und ihre Strukturformeln sind auf verschiedene Weise in Nebenvalenzformeln aufzulösen. Die gelben 3,4-Dinitroaniline dürften nitrierte p-Nitraniline, die orangen nitrierte m-Nitraniline sein (II. und III.).

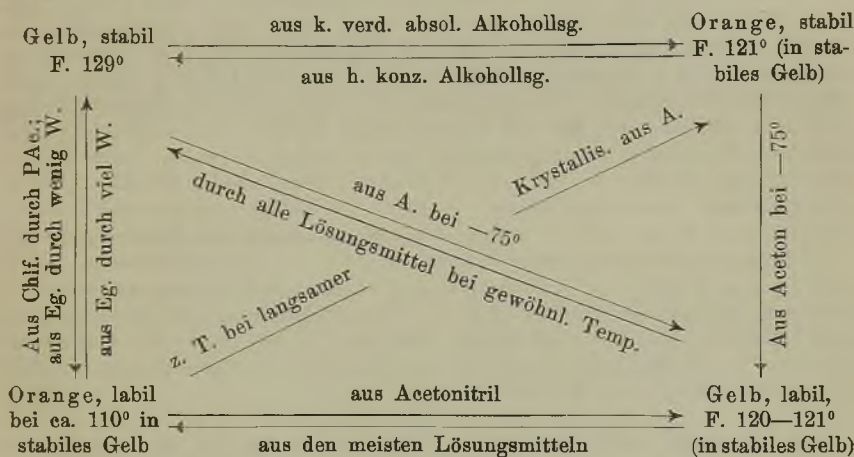
Außer diesen stellungsisomeren Chromoisomeren gibt es noch solche, bei denen Nitro- und Aminogruppe in derselben Stellung zwei verschiedenfarbige Chromophore erzeugen (Mononitraniline). Da diese Art von Chromoisomerie bisher nur bei Nitranilinen von asymmetrischer Struktur,  $\text{NO}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{NR}'\text{R}''$ , nicht aber bei  $\text{NO}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{NR}_2$  beobachtet worden ist, so wird man den Nitroaminochromophor noch weiter aufzulösen haben (IV. u. V.). Ähnliches gilt auch für die chromoisomeren 2,6-Dinitraniline. — Bei diesen, sowie bei den 2,4,6-Trinitranilinen, u. zwar bisher nur bei den phenylierten Verbb. (VI. und VII.), treten auch dunkelrote Formen auf. Dieser stärkst farbige Chromophor dürfte nach VIII. zustande kommen. — Zu diesen optisch verschiedenen Chromoisomeren kommen noch die optisch identischen Homochromisomeren, deren Konstitution prinzipiell verschieden sein muß (Stereoisomerie statt Nebenvalenzisomerie). Die Stereochemie der N-Verbb. müßte dann dahin erweitert werden, daß aus  $\text{NH}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Gruppen unter Umständen zwei optisch identische, aber doch konstitutiv verschiedene, u. zwar stereoisomere Chromophore erzeugt werden können. Aus der Nebenvalenzformel IX. für die dunkelroten Methylphenylpikramide (s. vorstehendes Ref.) könnte man Stereoisomere unter der Annahme ableiten, daß die N-Atome mit den gebundenen Gruppen keine ebenen Ringe erzeugen, sondern zickzackförmige Gebilde, in denen die N-Atome zueinander in Syn- oder in Antistellung stehen können.



(Experimentelles nach Verss. von J. Öchslin und J. Lister.) Nitro-o-methyltoluidin, gelb u. orange; beide schm. bei  $107,5^\circ$  zu einem hellorange Gemisch. — Nitro-o-äthyltoluidin (nach MACCALLUM rot; F.  $81^\circ$ ) wurde nur in hellgelben Krystallen vom F.  $81^\circ$  erhalten. — 1-Nitro-3,5-aminobenzol, aus Trinitrobenzol oder 3,5-Dinitranilin durch Reduktion mit Schwefelammonium in wss. Lsg.; ziegelrot; F.  $139^\circ$ . — 2,6-Dinitroaniline (X.). Gelbe Formen: Dipropylderivat, F.  $80^\circ$ . — Phenylderivat, gelb nur bei  $-60^\circ$ . — p-Tolylderivat, gelb nur bei  $-60^\circ$ . — Orange Formen (hellorange bis ziegelrot, nach Zunahme der Farbintensität geordnet): Dimethylderivat, F.  $50^\circ$ . — Methyl-p-tolylderivat, F.  $146^\circ$ . — Monopropylderivat, F.  $55^\circ$ . — Phenylderivat (bei gewöhnlicher Temp.) F.  $171^\circ$ . — p-Tolylderivat (desgl.),

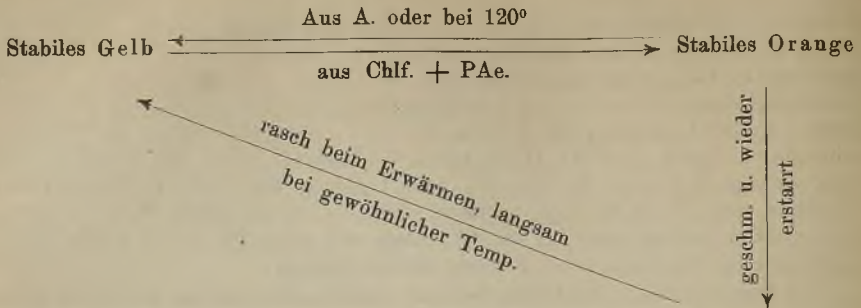
F. 161°. — *Methylphenylderivat*, F. 168°. — *Monoäthylderivat*, F. 127°. — *o-Tolylderivat*, F. 124°. — *Monomethylderivat*, F. 126°. — Dunkelrote Formen: *m-Tolylderivat*, F. 127°. — *Methyl-o-tolylderivat*, F. 114°. —  $\alpha$ -*Naphthylderivat*, F. 94°.  $\beta$ -*Naphthylderivat*, F. 190°. — *3,4-Dinitraniline*. *Dimethylderivat*, aus Dimethylanilin und  $\text{HNO}_3$  (1,30); gelbe Nadeln; F. 175°. — *Diäthylderivat*, aus Diäthylanilin durch  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (1,52) neben 2,4-Derivat; bildet mit letzterem eine Verb. (orange Krystalle; F. 57°), die beim Umlösen aus Chlf. + PAe. zerfällt. Wurde in zwei Chromoisomeren erhalten: dunkelorange, stabil; F. 95° u. gelb, labil; trocken haltbar; wird bei ca. 90° orange und schm. bei 95° als stabile Form; indifferente Medien lösen beide Formen intensiv orange.

*2,4-Dinitroaniline*. Die Dialkylderivate wurden gelb erhalten und bilden gelbe Lsgg. — *Dipropylderivat*, aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und *Dipropylamin*; F. 41°. — Nur in einer Form (scharlachrot) erhielt man: *p-Tolyldinitroanilin*,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ ; F. 131°, und *m-Tolyldinitroanilin*, F. 159°. — Angedeutet sind Chromoisomere beim *Methylphenyldinitroanilin* vom F. 165°; die rotorangen Krystalle sind bei  $-80^\circ$  rein gelb und über  $140^\circ$  intensiv rot. — Fast ebenso verhält sich *Äthylphenyldinitroanilin*, F. 95°. — Die Verhältnisse bei den *o-Tolyl-2,4-dinitroanilinen* ersieht man aus folgendem Schema:



Bezüglich der eingehenden Charakterisierung der vier Formen sei auf das Original verwiesen (vgl. auch vorstehendes Ref.).

*Trinitroaniline* (Pikramide). *Monomethylpikramid*, F. 111°, und *Monoäthylpikramid*, F. 83°, wurden nur gelb erhalten; sie färben sich an der Luft nicht braun, wie ROMBURGH angibt. — *Dimethylpikramid*, gelb und orange (sehr labil); Lsgg. rein gelb. — *Diäthylpikramid*, orange; Lsgg. orange. — *Äthylisopropylpikramid*, gelb und orange. — *Phenylpikramid*, rotorange; F. 178°. — *Pikrylchlorid* und *Diphenylamin* geben ein oranges Additionsprod. vom F. 62°; krystallisiert aus den meisten Medien unverändert; wird beim Versetzen des Chlf.-Lsg. mit PAe. gespalten. — *Äthylphenylpikramid*, dunkelrote Krystalle, F. 105°. — *o-Tolylpikramid*, orange Krystalle; F. 163°; ist im  $\text{Ä}\cdot\text{CO}_2$ -Gemisch gelb. — *m-Tolylpikramid* (XI.) besteht in drei Formen, welche denen des *o-Tolyl-3,4-dinitranilins* ähnlich sind (es fehlt das labile Gelb):



Labiles Gelb  
(unbekannt).

Labiles Orange,  
F. 75°

Stabiles Gelb und stabiles Orange schm. bei 130° zu einer dunkelroten Fl., die nach dem Erkalten das labile Orange darstellt. *p-Tolylpikramid*. Orange Form, fast ausschließlich beim raschen Krystallisieren aus h., konz. alkoh. Lsgg.; ganz ausschließlich aus Chlf., Perchlormethan, Bzl., Aceton. — Rote Form, überwiegend bei langsamer Ausscheidung aus verd. alkoh. Lsgg., ausschließlich aus Pyridin; wird durch Ä., Methylalkohol und Äthylacetat z. T. in die orange Form verwandelt. Eg. u. Acetanhydrid regenerieren beim Eindunsten im Vakuum beide Formen fast unverändert. Dagegen ergeben Eg.-Lsgg. beider Formen durch Fällung mit wenig W. das rote, mit viel W. das orange Isomere. Aus Acetonitril erhält man beim Verdunsten scharf gesonderte, rote u. orange Krystalle. Beide Formen sind, trocken, haltbar; F. 164°. — Nur in einer Form wurden erhalten: *Methyl-o-tolylpikramid*, rotorange Prismen, F. 164,5°. — *Methyl-p-tolylpikramid*, dunkelrote Prismen; F. 144—145°. — *Äthyl-p-tolylpikramid*, kupferrote Blättchen; F. 132°. — *p-Bromphenylpikramid*, orange Prismen; F. 180°. —  $\alpha$ -*Naphthylpikramid*, dunkelrote Prismen; F. 198°. —  $\beta$ -*Naphthylpikramid* existiert nach BAMBERGER in dunkelroter und orangegelber Form; F. 233°. — Zum Schluß bringt Vf. das experimentelle Material über Mol.-Gew.-Bestst., Mol.-Refr., sowie über die Absorptionsspektren. Die Daten sind tabellarisch geordnet, bzw. in Kurven veranschaulicht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1662—85. 11/6. [26/4.])

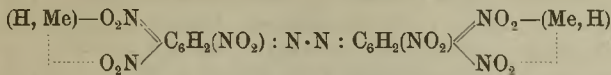
JOST.

**A. Hantzsch und J. Lister**, *Über Hexanitrohydrazobenzol und die Salze aus Trinitrodiphenylaminen*. Das gelbe Hexanitrohydrazobenzol,  $(\text{NO}_2)_6\text{C}_6\text{H}_2\text{-NH-NH-C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_6$ , gibt in gewissen indifferenten Medien tiefrote Lsgg. In allen ganz indifferenten (O- und N-freien) Medien (KW-stoffe und deren Halogenderivate) löst sich der Körper gelb, in W. (swl.), Alkoholen, Glycerin, Phenolen, Aceton, Acetophenon, Essigester, Acetessigester, Acetonitril etc. rot, in basischen Fl., wie Pyridin u. Piperidin, purpurrot. Die roten Lsgg. sauerstoffhaltiger Medien dürften die chinoide *aci*-Nitroform (Nitronsäure) des Hexanitrohydrazobenzols enthalten; beim Ansäuern werden diese Lsgg. gelb (Pseudosäure). Festes *aci*-Hexanitrohydrazobenzol ließ sich in Form von Additionsverb. isolieren. Methylalkohol- oder Acetonitrillsg. hinterläßt beim Eindunsten im Exsiccator neben der echten, gelben Verb. eine schwarze M., wahrscheinlich ein Alkoholat oder eine Acetonitrilverb. der *aci*-Form; wird beim Erwärmen unter Gewichtsabnahme wieder gelb, desgleichen beim Übergießen mit Säure.

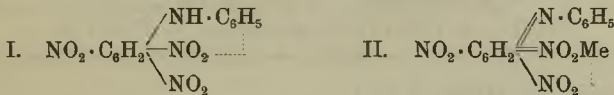
Die optische Unters. zeigt, daß die gelben Lsgg. allgemein absorbieren, also den wahren Nitrokörper enthalten; die roten Lsgg. dagegen absorbieren stark selektiv, enthalten demnach, wenigstens ganz überwiegend, den chinoiden *aci*-



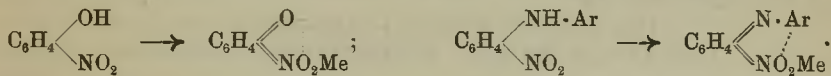
Nitrokörper. Im Unterschied zu den Trinitrodiphenylaminen enthält das Hexanitrohydrazobenzol keinen chinoiden Chromophor. Die freie Verb. entspricht der nicht durch Nebenvalezen modifizierten Strukturformel  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ ; die *aci*-Form wird nicht nur einfach isomerisiert sein im Sinne der Formel:  $\text{HO}_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 : \text{NO}_2\text{H}$ , sondern ihren Chromophor mit Hilfe von mindestens noch je einer zweiten  $\text{NO}_2$ -Gruppe erzeugen:



Bei den *Trinitrodiphenylaminen* u. ihren tiefroten Alkalisalzen ist der optische Unterschied (Figur im Original) nur ein gradueller; durch die Salzbildung wird die selektive Absorption der Pikramide nur intensiver und stärker nach Rot hin verschoben. Dies erklärt sich durch das Entstehen einer neuen chromophoren, chinoiden Bindung an Stelle der vorhandenen (I. und II.). — Der Chromophor der tiefroten



Alkalisalze aus Nitranilin könnte auch unter Beteiligung des Aminorestes erzeugt werden. Für die sehr unbeständigen, tiefroten Alkalisalze aus dem gelben *Mononitrodiphenylamin* muß man dies sogar annehmen; sie dürften, ähnlich wie die Salze der Nitrophenole, unter B. eines analogen Chromophors entstehen:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1685—88. 11/6. [26/4.])

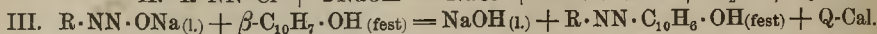
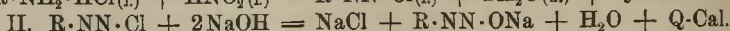
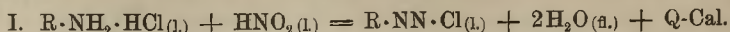
JOST.

**Frederick Daniel Chattaway** und **James Montrose Duncan Olmsted**, *Die Einwirkung aromatischer Amine auf Malonsäureäthylester*. Die bisher nicht leicht zugänglichen unsubstituierten aromatischen Derivate des Malonamids u. des Malonamidesters entstehen wie die entsprechenden Halogenderivate (CHATTAWAY, MASON, Journ. Chem. Soc. London 97. 341; C. 1910. I. 1504) durch Kochen des Malonesters mit den Aminen. — So erhält man bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 10 g Anilin mit 25 g Malonester u. Verdünnen des Prod. mit 2 Vol. A. 7 g *Malonanilid*,  $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; das Filtrat hiervon gibt beim Eingießen in W. 10,5 g *Malonanilsäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Krystalle aus verd. A. Zur Darst. von *Malonanilsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , fügt man zur alkoh. Lsg. des Esters (ohne ihn zu isolieren) 8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 ccm W., behandelt das Gemisch 1 Stde. mit Wasserdampf und macht das Filtrat schwach salzsauer; farblose Prismen, F. 132° (unter Zerfall in  $\text{CO}_2$  und Acetanilid). — Analog entstehen *Malonsäure-p-tolidid*, F. 259°, *p-Tolylmalonamid-säureäthylester*, F. 86°, und *p-Tolylmalonamid-säure*, farblose Prismen, wl. in W., l. in A., wie auch *Malonsäure-o-tolidid*, F. 198°, *o-Tolylmalonamid-säureäthylester* und *o-Tolylmalonamid-säure*. (Journ. Chem. Soc. London 97. 938—41. Mai. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

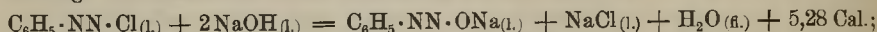
FRANZ.

**W. Swiętosławski**, *Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. I.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1257. 1692; 41. 387. 587. 839. 920; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 941; C. 1909. I. 498. 979. 1078; II. 679. 1304. 2143. 2144. 2145; 1910. I. 1123. 1917.) Vf. berichtet über *thermochemische Unterss. des Diazotierungsprozesses*, die in einem BERTHELOTSchen Calori-

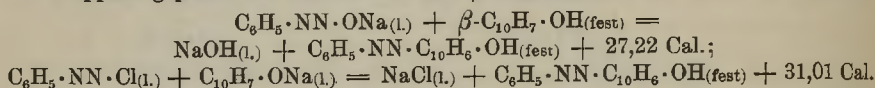
meter ausgeführt wurden. Es wurden direkt die Reaktionswärmen folgender Prozesse:



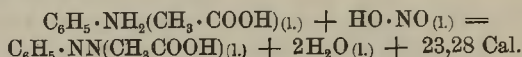
bestimmt u. außerdem einige Lösungs- u. Neutralisationswärmen. Die ermittelten Wärmetönungen betragen: 1. für *Diazobenzol*: *Diazotierung des Anilins in wss. Lsg.*:  $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl_{(l)} + HO \cdot NO_{(l)} = 2H_2O_{(l)} + C_6H_5 \cdot NN \cdot Cl_{(l)} + 22,80 \text{ Cal.}$ ; Lösungswärme des Diazoniumchlorids  $C_6H_5 \cdot NN \cdot Cl$  in W. — 1,84 Cal.; Neutralisationswärme des Diazoniumchlorids 14,26 Cal.; Reaktionswärme der Pseudosalzbildung:



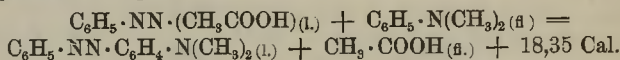
Kuppelungsprozeß im Überschusse des  $\beta$ -Naphthols:



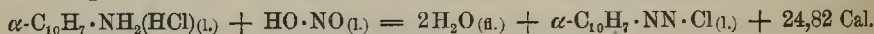
*Diazotierung des Anilins in Eg.*:



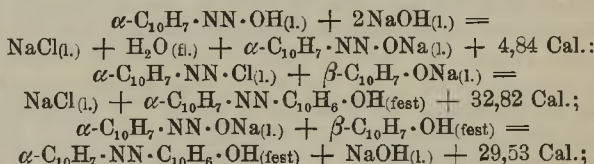
Lösungswärme des Anilins in Eg. + 6,75 Cal.; Kupplung des Diazoniumacetats mit Dimethylanilin in Eg.:



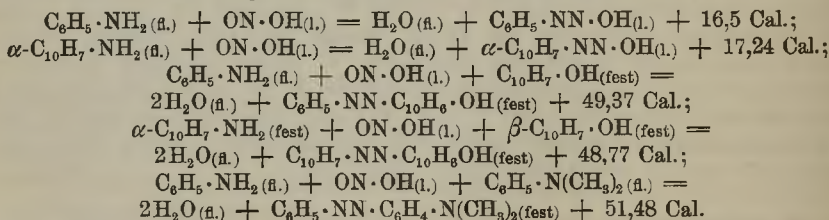
Lösungswärme des p-Dimethylamidoazobenzols in Eg. — 3,13 Cal. — 2. Für *Diazonaphthalin*: *Diazotierung des  $\alpha$ -Naphthylamins in wss. Lsg.*:



Bildungswärme des Pseudosalzes des Diazonaphthalins:



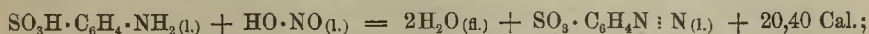
Aus diesen Daten ergeben sich folgende Reaktionswärmen:



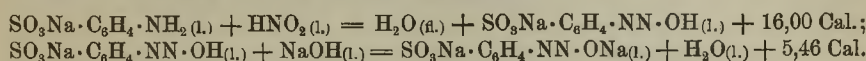
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1479—88. 28/5. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

**W. Świętosławski**, *Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. II. Die thermochemische Unters. des Diazotierungsprozesses* hatte Vf. in

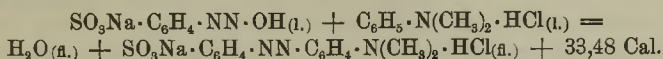
vorliegender Mitteilung auf Amine ausgedehnt, die ein Säureradikal im Molekül enthalten. Er hatte folgende Reaktionswärmen bestimmt: 1. *Diazobenzolsulfosäure*: *Diazotierung der Sulfanilsäure* in wss Lsg.:



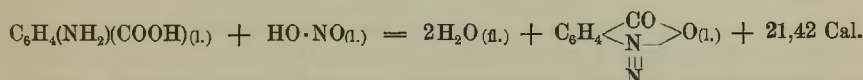
Neutralisationswärme der Sulfanilsäure: +10,45 Cal.; Neutralisationswärme der Diazobenzolsulfosäure 10,70 Cal.; Reaktionswärmen:



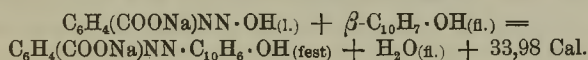
Kupplungsprozeß mit Dimethylanilin:



2. *o-Diazobenzoessäure*: *Diazotierung der Anthranilsäure* in wss. Lsg.:



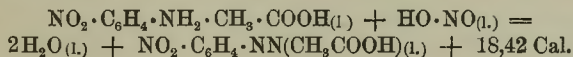
Kupplung der Diazobenzoessäure mit festem  $\beta$ -Naphthol in alkal. Lsg.:



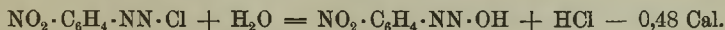
Aus diesen Daten schließt Vf., daß der Übergang der Atomgruppierung  $\text{R}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$  in  $\text{R}\cdot\text{NN}\cdot\text{OH}$  ohne Wärmeeffekt erfolgt oder mit einer sehr geringen

Wärmetönung verbunden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1488—95. 28/5. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

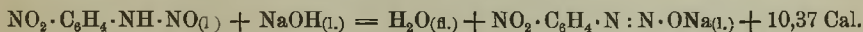
**W. Swietoslowski**, *Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. III.* In Fortsetzung der Studien über *Thermochemie des Diazotierungsprozesses* untersuchte Vf. die *Bildungswärme des Diazo-p-nitrobenzols*, und zwar bestimmte er folgende Reaktionswärmen: *Diazotierung des p-Nitranilins* in wss. Lsg.:  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}(\text{l.}) + \text{HO}\cdot\text{NO}(\text{l.}) = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NN}\cdot\text{Cl}(\text{l.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{fl.}) + 18,89 \text{ Cal.}$  und in Essigsäure:



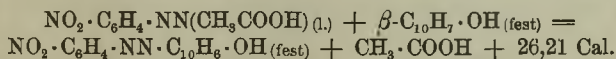
Lösungswärme des Diazoniumchlorids:  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NN}\cdot\text{Cl}$  in W. — 3,00 Cal.; Isomerisationswärme der Diazoverb. durch NaOH:



Bildungswärme des Pseudosalzes der Isodiazoverb.:



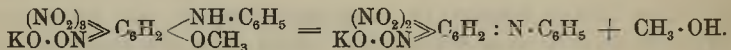
Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol in Eg.:



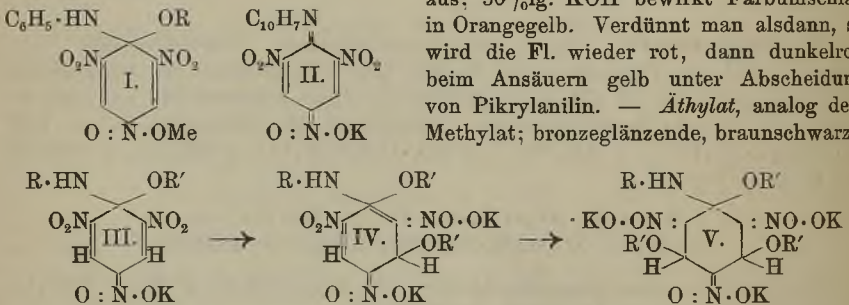
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1767—73. 25/6. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

**M. Busch und Walter Kögel, Über die Salze aromatischer Polynitroverbindungen.** (Vgl. BUSCH, PUNGS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 546; C. 1909. II. 429.) Wie bei Trinitrobenzolen kommen auch beim Pikrylanilin die Alkalisalze durch Aufnahme von Alkoholat zustande; sie sind dementsprechend nach I. zu formulieren (R = Alkoholrest). Ohne Mitwirkung von Alkohol erfolgt die Salzbildung nur beim Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin; es entsteht hier, gleichgültig in welchem Alkohol man arbeitet, stets die Verb.  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NK} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . Trotz der dunklen Farbe ist es fraglich, ob dem Salz die in II. angedeutete chinoide Struktur zukommt. — Pikrylaniline vereinigen sich auch mit 2, selbst mit mit 3 Mol. Alkoholat; ähnlich verhalten sich anscheinend alle Polynitrobenzolderivate. Im Gegensatz zu den schwarzen Monoalkoholverb. (III.) sind die Dialkoholate (IV.) rot, die Trialkoholate (V.) meist gelb. Besonders die höheren Alkohole neigen zur B. der Di- und Trialkoholate. — Bei Ggw. von zwei  $\text{NO}_2$ -Gruppen wurden nur dunkle und rote (Mono- und Di-)Verb. beobachtet. — Die B. von Alkoholat scheint bei den Dinitranilinen,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHR}$ , an die Ggw. des Imidwasserstoffs gebunden zu sein.

Salze des Pikrylanilins. *Pikrylanilinmonokaliummethylat* (3,5-dinitro-4-anilino-4-methoxychinolnitrosaures Kalium),  $\text{K} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_4$ , aus Pikrylanilin u. KOH in Methylalkohol; glänzende, schwarze Blätter mit stahlblauem Reflex; F. unscharf 115–120°; explosiv; zll. in w. Aceton, Methyl- u. Äthylalkohol; W. bewirkt sofort Hydrolyse. Bei der noch nicht trocknen Substanz wird durch die  $\text{CO}_2$  der Luft Pikrylanilin zurückgebildet; im geschlossenen Gefäß ist der Körper lange haltbar. Erhitzt man 1 Stde. im Toluolbad, so entweicht 1 Mol. Alkohol:



Mit Ausnahme des K-Pikryl- $\alpha$ -naphthylamins geben die untersuchten Salze beim Erhitzen sämtlich Alkohol ab. Die konz., methylalkoh. Lsg. des Monokaliumsalzes scheidet durch überschüssiges methylalkoh. KOH rotes Dikaliumalkoholat aus; 50%ig. KOH bewirkt Farbumschlag in Orange gelb. Verdünnt man alsdann, so wird die Fl. wieder rot, dann dunkelrot, beim Ansäuern gelb unter Abscheidung von Pikrylanilin. — *Äthylat*, analog dem Methylat; bronzeglänzende, braunschwarze,



zu Büscheln vereinigte Nadeln; schm. bei ca. 115° unter Aufblähen; verpufft bei höherer Temp., reichlich l. in w., absol. A., leichter in verd. A. und Aceton; W. zers.

*Pikrylanilindikaliummethylat* (1-anilino-1,3-diäthoxy-6-nitrocyclohexen-2,4-dinitrosaures Kalium),  $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ , beim Eintropfen der alkoh. Lsg. des Monokaliumsalzes in alkoh. KOH; dunkelrote Kryställchen mit metallischem Reflex; wird gegen 120° dunkel, dann braunschwarz und backt zusammen, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen. Beim Erhitzen auf 100–105° im trocknen,  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom findet tiefgreifender Zerfall statt. — *Pikrylanilintrikaliummethylat* (1-anilino-1,3,5-triäthoxycyclohexan-2,4,6-trinitrosaures Kalium),  $\text{K}_3 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_4$ , durch Einfießen-

lassen der Bzl.-Lsg. von Pikrylanilin in konz., alkoh. KOH von 50°; gelb; sehr hygroskopisch (nicht ganz rein). — *Pikrylanilinmonokaliumpropylat*, aus Pikrylanilin in h. Propylalkohol u. *propylalkoholischem Kali*; schwarze, blauschillernde Blätter; verhält sich ähnlich wie die obigen Monokaliumalkoholate. — *Dikaliumpropylat* ist nicht leicht rein zu gewinnen. — *Trikaliumpropylat*, hell ziegelrotes Salz; hält sich an der Luft schlecht. — *Pikrylanilintrikaliumisobutylat*,  $K_3 \cdot C_{24}H_{35}O_9N_4$ , orange-gelb; trocken ziemlich beständig.

Salze des Pikrylmethylanilintrikaliumäthylat,  $K_3 \cdot C_{19}H_{25}O_6N_4$  (nicht rein); ziegelrot, amorph. — *Pikrylmethylanilindikaliumpropylat*, braunrot. — Salze des Pikryl- $\beta$ -naphthylamins. *Pikryl- $\beta$ -naphthylamin* verhält sich im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verb., analog dem Pikrylanilin. — *Pikryl- $\beta$ -naphthylaminmonokaliummethylat*,  $K \cdot C_{17}H_{19}O_7N_4$ , schwarze, zu runden Warzen vereinigte Nadeln; F. ca. 173°; verliert an der Luft den Glanz; W. zers. — *Äthylat*, große Drusen schwarzer, glänzender Nadeln; F. 168°; verhält sich wie das Methylat. Durch konz., alkoh. KOH fällt aus der alkoh. Lsg. ein roter, pulveriger Nd. (*Dikaliumäthylatverb.*?); höchst konz. KOH liefert ein gelbes Prod. (*Trikaliumäthylat?*). — *Dikaliumisobutylat*,  $C_{16}H_{20}O_6N_4K, C_4H_9OK$ , hellrot, amorph. — Salze des Pikryl- $\alpha$ -naphthylamins. *Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin* kalium, aus *Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin* u. KOH in Methyl- oder Äthylalkohol; schwarze, metallisch blaugrün schillernde spießige Kristalle; F. über 230°; bleibt an der Luft sowie bei Temp. von 125 bis 130° unverändert; l. in A. und Aceton; wird von W. bei gewöhnlicher Temp. nur allmählich zerlegt. Addiert unter bestimmten Bedingungen Alkoholat. Kocht man *Pikrylchlorid* und *Methyl- $\alpha$ -naphthylamin* kurze Zeit in A., so fällt beim Erkalten durch W. das *Additionsprod.*,  $(NO_2)_3C_6H_2Cl, C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_3$ ; verfilzte, seidenglänzende, dunkelrote Nadeln aus A.; F. 94°. Läßt man dagegen die Lsg. längere Zeit unter Rückfluß sieden, so beginnt das *Kondensationsprod.* schon während des Siedens auszufallen; bei langsamem Abkühlen bilden sich schwarze Täfelchen, die nach dem Umkrystallisieren den von SUDBOROUGH, PICTON (C. 1906. II. 32) für *Pikrylmethyl- $\alpha$ -naphthylamin* angegebenen F. 247° besitzen.

Gibt man zur alkoh. Lsg. von *Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin* kalium die äquimolekulare Menge n. Silberlösung, digeriert kurze Zeit und säuert mit Essigsäure an, so läßt sich die *Verb.*  $C_{16}H_{10}O_7N_4$  isolieren (*Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin* + 10); bräunlich orangerote bis ziegelrote, haarfeine, verfilzte Nadelchen aus Bzl.; F. 296—297°; l. in sd. Bzl. und Chlf.; swl. in A., Ä. und Gasolin; wird beim Verreiben stark elektrisch. In reiner, konz.  $H_2SO_4$  löst sich die Substanz fast farblos, in nitroselhaltiger dunkelgrün; bei Ggw. von KOH wird sie von A. dunkelrot aufgenommen; auch bei starkem Verdünnen mit W. erfolgt keine Trübung; beim Ansäuern gewinnt man die *Verb.* unverändert zurück. — *Pikrylanilin* wird durch  $Ag_2O$  gleichfalls zu einem hochschmelzenden Körper oxydiert, der aus Xylol in metallisch glänzenden, rotbraunen Blättern vom F. 278—280° krystallisiert. — Analog dem *Pikrylanilin* verhalten sich anscheinend alle *Pikrylamine* gegen alkoh. Alkali, auch solche, die von aliphatischen Basen sich ableiten, z. B. *Pikryldiäthylamin* und *Pikryldibenzylamin* (*Dibenzylpikramid*),  $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Letztere *Verb.*, aus *Pikrylchlorid* und *Dibenzylamin*, bildet gelbe Nadelchen aus Bzl. oder A.; F. 173°; ll. in Bzl. und Aceton, weniger leicht in Ä.; wl. in A.

Salze von 2,4-Dinitrodiphenylamin. *Dinitrodiphenylaminmonokaliummethylat*,  $K \cdot C_{15}H_{12}O_5N_3$ , schwarze, lebhaft violett schillernde Nadeln; durch W. erfolgt Rückbildung von *Dinitrodiphenylamin*. — Bei Verwendung von A. statt Methylalkohol erhitzt man ein rotes, amorphes Salz; in Propylalkohol entstand eine K-*Verb.* in derben, zu Drusen vereinigten, braunschwarzen Nadeln, die an der Luft bald zerfiel. — *Monokaliumisobutylat*,  $K \cdot C_{16}H_{18}O_5N_3$ , schwarze, metallglänzende, mkr. Nadelchen; geht an der Luft leicht wieder in das *Amin* zurück. — p-Nitro-

diphenylamin löst sich in alkoh. Alkali rot, ein Zeichen, daß auch bei einer Nitrogruppe noch Alkoholatbildung möglich ist. — Bei der Alkylierung verliert 2,4-Dinitrodiphenylamin die Fähigkeit, Alkoholat zu binden; weder Methyl-, noch Äthyl-dinitrodiphenylamin,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ , werden von alkoh. KOH angegriffen. — Auch *Dimethyl-2,4-dinitranilin*,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ist in k. A. indifferent gegen Alkali; beim Erwärmen in A. + Bzl. entsteht Dinitrophenolalkalium; braune, blätterige Krystalle. — Die gelbe, alkoh. Lsg. von *Monomethyl-2,4-dinitranilin* wird durch alkoh. KOH rot, doch scheidet sich unverändertes Dinitranilin ab; arbeitet man dagegen in A. + Bzl., so fällt ein sehr unbeständiges, amorphes, schwarzrotes Pulver mit violetter Reflex. — Trinitrobenzol oder -toluol in A. gibt mit KOH eine intensiv rote Lsg., die durch mehr Alkali immer heller wird, schließlich bräunlichgelb bis rotgelb erscheint und wahrscheinlich Trialkoholat enthält. So erhielt man *symm. Trinitrobenzotrikaliumpropylat*,  $\text{K}_3 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$  (nicht ganz rein), als fein verteiltes, rotes, sehr unbeständiges Salz. — *2,4,6-Trinitrotoluol* lieferte ein amorphes, rotes Prod., das an der Luft unter Aufnahme von  $\text{CO}_2$  bald zerfiel; beide Substanzen sind explosibel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1549—64. 11/6. [6/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

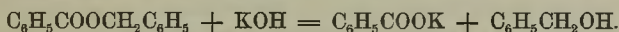
**George Stanley Walpole**, *Synthesen von p-Oxyphenyläthylalkylaminen*. p-Methoxyphenyläthylamin wurde in das Acetyl-, bezw. Benzolsulfoderivat übergeführt, die in Form ihrer Na-Verbb. durch  $\text{CH}_3\text{J}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  alkyliert wurden; durch Entmethylierung und Abspaltung der Acyle erhält man dann Alkylderivate des p-Oxyphenyläthylamins, von denen nach Verss. von H. H. DALE die Methylverb. etwas, die Äthylverb. erheblich schwächer physiologisch wirksam ist als die Stammverb. — *p-Methoxyphenyläthylamin*, mit geringer Abweichung nach BARGER, WALPOLE (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1720; C. **1910**. I. 170) dargestellt, gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Acetyl-p-methoxyphenyläthylamin*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Kp.<sub>15</sub> 195—200°, unl. in W., mischbar mit A., Ä., Bzl. — *Acetyl-p-methoxyphenyläthylmethylamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus 9,85 g Acetyl-p-methoxyphenyläthylamin in 25 ccm Xylol beim Umwandeln in die Na-Verb. durch Auflösen von 0,97 g Na u. Einw. von 8 ccm  $\text{CH}_3\text{J}$  auf dieselbe, Öl, Kp.<sub>18</sub> 205—208°, kristallisiert. — *Acetyl-p-oxyphenyläthylmethylamin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus 5,25 ccm der Methoxyverb. beim Kochen mit 15 ccm HJ (D. 1,70) in 20 Min., hexagonale Tafeln aus A., F. 142°; ll. in wss. NaOH; liefert bei 2-stgd. Erhitzen mit konz. HCl auf 165° *p-Oxyphenyläthylmethylamin*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , das einer Lsg. in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Amylalkohol entzogen wird und nach dem Destillieren unter vermindertem Druck farblose, vierseitige Prismen aus A., F. 130°, Kp.<sub>9</sub> 183—185°, wl. in W., ll. in verd. SS. oder NaOH, bildet. Hydrochlorid,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ , farblose Krystalle aus A. + Ä., F. 148,5°, sl. in W., A. — Chloroplatinat,  $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe Nadeln (vgl. BLAU, Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 153; C. **1909**. I. 195), F. 205° (korr.) unter Zers. Saures Oxalat, farblose Nadeln aus A., F. 250° (Zers.). Pikrat, F. 149°. Pikrolonat, F. 234 bis 235° (Zers.), swl. in W. Die freie Base liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Hordeninjodmethylat (BARGER, Journ. Chem. Soc. London **95**. 2195; C. **1910**. I. 660) u. nach SCHOTTEN-BAUMANN ein *Dibenzoylderivat*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ , farblose Prismen aus PAe., F. 99°.

*Benzolsulfo-p-methoxyphenyläthylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus 9,23 g Benzolsulfochlorid und 7,9 g p-Methoxyphenyläthylamin in 70 ccm Bzl. beim Schütteln mit 4,4 g KOH in 30 ccm W., Krystalle aus A., F. 79—80°; das Prod. der Methylierung durch NaOH und  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. liefert bei der Hydrolyse mit konz. HCl bei 130—150° *Benzolsulfo-p-oxyphenyläthylmethylamin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Blättchen aus A. + Ä.,

F. 133,5°; bei 170° entsteht p-Oxyphenyläthylmethylamin (s. oben). — Analog wurde aus Benzolsulfo-p-methoxyphenyläthylamin und  $C_2H_5J$  p-Oxyphenyläthyläthylamin, farblose Nadeln aus A., F. 157—158°, Kp.<sub>9</sub> 185—187°, erhalten. Chlorhydrat,  $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$ , farblose Nadeln aus A. + Ä., F. 184—185°. Pikrolonat, F. 216° (Zers.). Saures Oxalat, rhombische Tafeln aus A., F. 245° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 97. 941—49. Mai. London. SE. Herne Hill. The Wellcome Physiolog. Research Lab.)  
FRANZ.

**H. Cousin und H. Hérissey**, *Über das Dehydrodicarvacrol*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 586; C. 1908. II. 51.) Zur Darst. des Dehydrodicarvacrols,  $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ , löst man 40 g Carvacrol in 400 ccm A., verd. die Lsg. mit 100 l W., filtriert die Fl. durch ein genäßtes Filter, gibt 300 ccm Eisenchloridlsg. hinzu u. überläßt das Ganze etwa 10 Tage bei 15 bis 18° sich selbst. Den entstandenen Nd. behandelt man mit stark verd. Natronlauge, filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Ausbeute ca. 8 g. Verfilzte Nadeln aus verd. A., die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, F. der wasserfreien Verb. 165—166°, unl. in W., ll. in A., Ä. u. Alkalilauge, swl. in PAe., wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. — *Dimethyldehydrodicarvacrol*, farblose Prismen, erweichen bei 98°, schm. völlig erst bei 110°, unl. in W., zl. in k. A., ll. in Ä. — *Diacetyldehydrodicarvacrol*, weiße Blättchen oder flache Nadeln, erweichen bei 169°, schm. völlig erst bei 182—183°, unl. in W., l. in A., ll. in Ä. — *Dibenzoyldehydrodicarvacrol*, farblose, prismatische Nadeln, erweichen bei 182—183°, schm. bei 185°, wl. in A., zl. in Ä. — Die bei der Darst. des Dithymols (Dehydrodithymols) benutzte biochemische Methode, sowie das bei der Darst. des Dehydrodiisoeugenols angewandte Verf. führen beim Carvacrol zu einem in Alkalilauge unl. Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1333—36. [23/5.\*])  
DÜSTERBEHN.

**L. Mascarelli und N. Bosinelli**, *Einwirkung des Lichts auf Benzaldehyd in Gegenwart von Jod*. Das von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 383; C. 1910. I. 1968) bei der Belichtung von Benzaldehyd in Ggw. von Jod erhaltene Öl, Kp.<sub>13</sub> 189—191°, das als ein Dimeres des Benzaldehyds betrachtet wurde, erwies sich als Benzylbenzoat,  $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ , Kp. 315—320°, ziemlich wenig flüchtig mit Wasserdampf, das beim Kochen mit alkoh. KOH am Rückflußkühler sich quantitativ verseift nach der Gleichung:



Benzoesäure und Benzylalkohol ließen sich auch aus den Verseifungsprodd. isolieren. Im Dunkeln war die B. von Benzylbenzoat nicht zu beobachten; sie ist wohl in der Weise zu erklären, daß das zunächst bei Einw. von Jod auf den Aldehyd entstehende Benzoyljodür mit HJ nach der Gleichung:



reagiert, u. der Benzylalkohol dann mit anderem Benzoyljodür das Benzoylbenzoat ergibt:  $C_6H_5CH_2OH + JCOC_6H_5 = HJ + C_6H_5CH_2OCOC_6H_5$ . Bekanntlich entsteht  $C_6H_5COJ$  aus  $C_6H_5CHO + J$  unter dem Einfluß des Lichts. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 562—63. 1/5.)  
ROTH-Cöthen.

**J. B. Senderens**, *Über einige von der Benzoesäure und Phenyllessigsäure sich ableitenden Ketone*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 111; C. 1910. I. 1008.) Die Oxime und Semicarbazone dieser Ketone wurden durch Erhitzen der letzteren mit Hydroxylamin-, bezw. Semicarbazidchlorhydrat in Ggw. von reinem Natriumaluminat und 85%ig. A. dargestellt. Alle diese Ketone besitzen im all-

gemeinen einen angenehmen, aromatischen Geruch, sind unl. in W. und ll. in A. — *Acetophenon*, weiße Blättchen, F. 19,5°, bleiben leicht in überschmolzenem Zustande, Kp.<sub>746</sub> 201,5° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,030; *Oxim*, F. 58,5°, *Phenylhydrazon*, F. 105°. — *Propiophenon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, weiße Blättchen, F. 14,5°, bleiben leicht überschmolzen, Kp.<sub>746</sub> 215° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 1,008; *Oxim*, Prismen, F. 54°. — *Propylphenylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, weiße Blättchen, F. 8,5°, Kp.<sub>746</sub> 229° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 1,001; *Oxim*, Nadeln, F. 48°. — *Isopropylphenylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, blaßgelbliche Fl., Kp.<sub>746</sub> 220° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,999; *Oxim*, Prismen, F. 58°. — *Isobutylphenylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>764</sub> 236,5° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,985; *Oxim*, Nadeln, F. 64,5°.

*Dibenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch Überleiten von Phenyllessigsäure über Thorerde bei 430—470°, farblose Prismen, F. 33°, Kp.<sub>753</sub> 329°; *Oxim*, F. 118°; *Phenylhydrazon*, F. 121°; *Semicarbazon*, F. 123°. — *Methylbenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>755</sub> 216,5° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 1,019; *Oxim* ist fl.; *Phenylhydrazon*, F. 83°; *Semicarbazon*, zers. sich oberhalb 165°, rasch bei 180°, ohne zu schm. — *Äthylbenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>755</sub> 230° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 1,002; *Semicarbazon*, F. 135,5°. — *Propylbenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>760</sub> 244° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,984; *Semicarbazon*, F. 82°. — *Isopropylbenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>760</sub> 237° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,985; *Semicarbazon*, F. 126° unter geringer Zers. — *Isobutylbenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>760</sub> 250,5° (korr.), D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,969; *Semicarbazon*, F. 80°; *Phenylhydrazon*, gelbe Nadeln, F. 67°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1336—38. [23/5.\*])

DÜSTERBEHN.

**Emil Fromm**, *Über Duplobenzalthioacetone*. Das früher beschriebene Duplobenzalthioacetone (vgl. FROMM, HOLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2982; C. 1907. II. 792) ist ein Gemenge eines nicht basischen Stoffes, des dort als Duplobenzalthiooxyacetone beschriebenen Körpers, und eines oder einiger basischer Stoffe. Letztere liefern die beschriebenen Salze mit Mineralsäuren, enthalten aber N. Die basischen Eigenschaften jener Verb. sind damit zu erklären, und es bedarf nicht der dort aufgestellten Theorien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1759. 11/6. [2/6.] Freiburg i/Bg.)

BLOCH.

**Oliver Charles Minty Davis**, *Darstellung von Acylderivaten der Aldehydcyanhydrine*. Teil II. In Fortsetzung der früheren Unters. (FRANCIS, DAVIS, Journ. Chem. Soc. London 95. 1403; C. 1909. II. 1227) wurde gefunden, daß auch aliphatische Aldehyde durch Kaliumcyanid u. Säurechloride in acylierte Cyanhydrine verwandelt werden. Die Derivate aliphatischer SS. sind nur wenig beständig und daher nicht rein zu erhalten. Von den untersuchten Ketonen gab nur Acetone acylierte Cyanhydrine. — *Benzoylmilchsäurenitril*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CN, aus Acetaldehyd, wss. KCN und Benzoylchlorid, Öl, Kp.<sub>125</sub> 198—200°, Kp.<sub>760</sub> 269 bis 270°, gibt mit NH<sub>3</sub> Benzamid. — *α-Benzoyloxyisobutylessigsäurenitril*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH(O<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CN, aus Isovaleraldehyd, wss. KCN und Benzoylchlorid, fast farbloses Öl, Kp.<sub>200</sub> 247—250°. — *α-Benzoyloxyacrylsäurenitril*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CH(O<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CN, aus Önanthaldehyd, farbloses Öl, Kp.<sub>110</sub> 256—257°. — *Benzoyloxyisobuttersäurenitril*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CN, aus Acetone, wss. KCN u. Benzoylchlorid in schlechter Ausbeute, farbloses Öl, Kp.<sub>70-80</sub> 185—190°, erstarrt zu farblosen Tafeln, F. 35—36°. — *m-Nitrobenzoyloxyisobuttersäurenitril*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus m-Nitrobenzoylchlorid, Acetone und wss. KCN, gelbliche Krystalle aus A., F. 75—76°. — *Carboäthoxyisobuttersäurenitril*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C·O·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CN, aus Acetone, wss. KCN und Chlorameisensäureester in geringer Ausbeute, farbloses Öl, Kp.<sub>100</sub> 140—142°. — *Butyrylmandelsäurenitril*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus Benzaldehyd, wss. KCN u. Buttersäurechlorid in sehr kleiner Ausbeute, Öl, Kp.<sub>80</sub> 200°, nicht ganz rein erhalten.



Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die alkoh. Lsg. von *Benzoylmandelsäurenitril*, *Benzoyl-p-methoxymandelsäurenitril* oder *Cinnamoylmandelsäurenitril* entsteht Benzamid, bezw. Zimtsäureamid. *Carbäthoxymandelsäurenitril* wird beim Erhitzen mit  $\text{HCl}$  in  $\text{CO}_2$  u. Mandelsäureamid zerlegt. Bei 5-stdg. Kochen von Benzoylmandelsäurenitril mit 15% wss.  $\text{KOH}$  entsteht Benzoin,  $\text{NH}_3$ , Benzaldehyd,  $\text{KCN}$  u. Benzoesäure; *Benzoyl-p-tolyglykolsäurenitril* liefert bei gleicher Behandlung *Benzoyl-p-toluoin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , Krystalle aus A., F. 122—123°. — Derivate des Anisaldehyds geben bei der Zers. durch Alkali kein Anisoin. (Journ. Chem. Soc. London 97. 949—53. Mai. Univ. of Bristol. Chem. Lab.)

FRANZ.

**Theodor Curtius und Heinrich Melsbach**, *Über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische Säurehydrazide*. Bei Gelegenheit einer Unters. über die Einw. von Benzhydrazid auf Glucose beobachtete CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2559; C. 1900. II. 900), daß sich aus *Benzhydrazid*, Glucose und Alkali *Benzalbenzhydrazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bildet, und daß man in gleicher Weise auch von anderen aromatischen Säurehydraziden zu den entsprechenden Aldehyden gelangen kann. Die vorliegende Arbeit enthält die genaue Unters. der Rk. beim Benzhydrazid und ihre Übertragung auf andere aromatische Säurehydrazide.

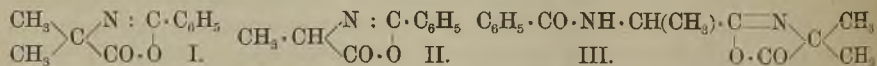
Es ergab sich zunächst, daß *Benzhydrazid* in sehr schwach alk. Lsg. mit und ohne Glucose *Benzalbenzhydrazid* liefert, daß aber ein geringer Zuckerzusatz die Ausbeute begünstigt und die Rk. beschleunigt. Die Ggw. größerer Mengen Glucose wirkt dagegen ungünstig. Durch Anwendung höherer Temp. konnte der Prozeß nicht beschleunigt werden. Bei den Verss. mit stärkerem Alkali ergab sich, daß bei Ggw. von Glucose in den ersten 4 Wochen wie gewöhnlich *Benzalbenzhydrazid*, in den folgenden 4 Wochen aber *Benzalazin* entsteht, während bei Abwesenheit von Zucker nur das Azin entsteht. Ebenso wie das gewöhnlich angewandte Natron wirken auch andere Alkalien, wie Ammoniak, Hydrazinhydrat und Soda, während Natriumacetat ohne Wrkg. ist. Die beste Ausbeute an Benzalbenzhydrazid wird in alkoh. Lsg. erhalten. Als Nebenprod. entsteht stets durch Verseifung Benzoesäure.

Verhalten anderer aromatischer Säurehydrazide. *o-Nitrobenzoesäureäthylester*. Kp.<sub>15</sub> 173°. *o-Nitrobenzhydrazid*. Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat. F. 119°. *o-Nitrobenzal-o-nitrobenzhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Aus *o-Nitrobenzhydrazid* und *o-Nitrobenzaldehyd*. Entsteht nicht aus *o-Nitrobenzhydrazid* mit Alkali und Glucose. Fast weiße Nadeln aus A., F. 215°. *p-Nitrobenzhydrazid*. Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat. Liefert mit Alkali und Glucose kein *p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Dasselbe entsteht aus *p-Nitrobenzhydrazid* und *p-Nitrobenzaldehyd*. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 274°, swl. in A. *m-Nitrobenzhydrazid* liefert dagegen mit verd. Alkali mit und ohne Glucose *m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , das auch aus *m-Nitrobenzhydrazid* und *m-Nitrobenzaldehyd* entsteht. Weiße Krystalle aus Eg. oder A., F. 251°. *p-Brombenzhydrazid* liefert mit verd. Alkali *p-Brombenzal-p-brombenzhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2 = \text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ . Entsteht auch aus *p-Brombenzhydrazid* und *p-Brombenzaldehyd*. Weiße Nadelchen aus A., F. 232—233°, swl. in Bzl. und Ä. *p-Brombenzalazin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ . Aus *p-Brombenzaldehyd* und Hydrazinsulfat. Citronengelbe Blätter aus Bzl., F. 209,5—210°. *m-Chlorbenzoesäureäthylester*. Aus *m-Aminobenzoessäure* nach SANDMEYER und durch Veresterung. Kp.<sub>21,5</sub> 124°. *m-Chlorbenzhydrazid* liefert mit Alkali mit und ohne Glucose *m-Chlorbenzal-m-chlorbenzhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2 = \text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ , das auch aus *m-Chlorbenzhydr-*

azid und *m*-Chlorbenzaldehyd entsteht. Weiße Kryställchen aus A. Sintert bei 130°. F. 147—148°, swl. in Ä., l. in Bzl. *m*-Chlorbenzalazin,  $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = ClC_6H_4 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_4Cl$ . Aus *m*-Chlorbenzaldehyd und Hydrazinsulfat. Gelbe Nadelchen aus A., F. 143—144°.

(Bearbeitet von Rissom.) *p*-Toluylsäureäthylester.  $Kp_{12} 110^\circ$ . *p*-Tolylhydrazid liefert mit Alkali mit und ohne Glucose *p*-Tolylal-*p*-tolylhydrazid,  $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Entsteht auch aus *p*-Tolylhydrazid und *p*-Tolylaldehyd. Weiße Nadelbüschel aus A., F. 201—202°, unl. in W., ll. in h. A. *Anthranilsäureäthylester*.  $Kp_{15} 145—147^\circ$ . Hydrochlorid. F. 115—120°. *o*-Aminobenzhydrazid. Aus Anthranilsäureäthylester und Hydrazinhydrat. F. 121°. Liefert mit Alkali mit und ohne Glucose *o*-Aminobenzal-*o*-aminobenzhydrazid,  $C_{14}H_{14}ON_4 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , das auch aus *o*-Aminobenzhydrazid mit *o*-Aminobenzaldehyd entsteht. Hellbraune Nadelchen aus A., F. 188—189°, wl. in Ä., ll. in h. Bzl. und A. *o*-Oxybenzhydrazid. Aus Salicylsäureäthylester und Hydrazinhydrat. Liefert mit Alkali *o*-Oxybenzal-*o*-oxybenzhydrazid,  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Entsteht auch aus *o*-Oxybenzhydrazid und Salicylaldehyd. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 277°. *Anissäurehydrazid*,  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat. Farblose Nadeln aus W., F. 136°, ll. in A. Liefert sowohl beim Stehen mit Alkali, als auch durch Kondensation mit Anisaldehyd *Anisalanissäurehydrazid*,  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ . Filzige Nadeln aus A., F. 171°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 501—51. 31/5. 1910. [August 1903.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ernst Mohr, Dritte Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. Über das Lacton des racemischen Benzoylalanins und seine Verwendung zur Synthese benzoilylierter Dipeptide. (Gemeinsam mit Fr. Stroschein.) (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 49; C. 1910. I. 737.) Nachdem früher gezeigt worden ist, daß das sehr glatt entstehende Lacton der Benzoyl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure (I.) mit Glykokoll ein benzoilyliertes Dipeptid, das Benzoylaminoisobutyrylglycin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ , liefert, sollten in analoger Weise die Lactone derjenigen benzoilylierten  $\alpha$ -Aminofettsäuren untersucht werden, die in den natürlichen Eiweißstoffen vorkommen. Während die Hippursäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ , sich infolge ihrer Zersetzlichkeit als wenig geeignet für solche Verss. erwies, ließ sich das racemische Benzoylalanin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln gut in das Lacton (II.) überführen. Die drei genannten SS., bzw. ihre Lactone zeigen überhaupt bezüglich ihrer Beständigkeit auffällige Unterschiede, die vermutlich auf die An- oder Abwesenheit von Wasserstoffatomen in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe zurückzuführen sind. Infolgedessen ließ sich auch aus der Hippursäure kein Chlorid gewinnen. Das Lacton des Benzoylalanins ähnelt in seinem ganzen Verhalten dem der Benzoylaminoisobuttersäure. Es addiert wie dieses Alkohol, Amine u. Chlorwasserstoff. Dagegen gelang es weder beim Benzoylalanin, noch bei der Hippursäure, aus den Amidn ein cyclisches Imid, wie bei der Benzoylaminoisobuttersäure, zu erhalten. Die H. MEYERSche Regel gilt also nicht für diese Säureamide. Durch Kupplung des Benzoylalaninlactons mit Glykokoll, Alanin u.  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure wurden die entsprechenden benzoilylierten Dipeptide gewonnen.



Experimenteller Teil: Lacton des Benzoylalanins,\*  $C_{10}H_9O_2N$  (II.). Aus

3,86 g Benzoylalanin und 3,06 g Essigsäureanhydrid unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Das Lacton läßt sich nur bei ganz niedrigem Druck destillieren.  $Kp_{0,2-0,5}$  ca. 78—80°. Weiße Nadeln oder rhombenförmige Tafeln, F. 39—39,5°, sl. in Ä. u. Bzl. *Anilid des Benzoylalanins*,  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus 2,25 g Benzoylalaninlacton in Ä. mit 1,4 g Anilin oder aus dem Benzoylalaninylchlorid. Dünne Tafeln aus verd. A. u. Bzl., F. 176—176,5°. 1 g ist l. in 32 ccm sd. verd. A. (1 : 1), in 24 ccm sd. Bzl. und in 120 ccm sd.  $CCl_4$ . Entsteht auch aus dem Benzoylalaninester und Anilin beim Kochen. — *Benzoylalaninamid*,  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus Benzoylalaninlacton in Ä. mit  $NH_3$ -Gas. Rhombische Tafeln aus verd. A., F. 227—227,5°. Entsteht auch aus Benzoylalaninchlorid und  $NH_3$ . Konnte nicht in ein cyclisches Imid übergeführt werden. — *Benzoylalaninäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Aus Benzoylalaninlacton und absöl. A. beim Kochen oder aus Benzoylalaninylchlorid. Krystalle aus W., F. 76—77°. — *Benzoylalaninylchlorid*,  $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ . Aus Benzoylalaninlacton in Ä. mit HCl-Gas oder aus Benzoylalanin u. Thionylchlorid. Weißes Krystallpulver oder gelbliche Nadelchen. Das aus Lacton dargestellte Chlorid zers. sich bei 125° und schm. dann bei 215°, das mit Thionylchlorid dargestellte schm. bei 110—120° zu einem dicken, braunen Sirup. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — *Benzoylalaninylglycin*,  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Aus 3,5 g Benzoylalaninlacton und 2,25 g Glykokoll in W. durch Zusatz von 1,6 g NaOH. Nadeln aus verd. A. oder Xylol. Sintert von 152° ab, F. 174°. — *Benzoylalaninylalanin*,  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ . Aus 6,63 g Benzoylalaninlacton und 5,08 g Alanin\*) in W. bei Zusatz von KOH. Krystalle aus W., F. 168—169°. Bei 220—235° Zers. Konnte nicht in ein Lacton übergeführt werden. — *Benzoylalaninyl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure*,  $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ . Aus 7 g Benzoylalaninlacton und 5,16 g  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure in W. bei Zusatz von 2,5 g NaOH in W. Farblose Blättchen aus W., F. 199—199,5° nach vorherigem Erweichen; bei 230° Zers. Als *Nebenprod.* entsteht ein aus A. in weißen Nadeln vom F. 235—236° krystallisierender Körper. — *Lacton der Benzoylalaninyl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure*,  $C_{14}H_{16}O_3N_2$  (III). Aus Benzoylalaninylaminoisobuttersäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Balkenartige Krystalle aus Ä. Erweicht bei 90°, F. 116—117°. — *Amid der Benzoylalaninyl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure*,  $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus vorstehendem Lacton in Ä. mit  $NH_3$ -Gas. Weißes, krystallinisches Pulver oder Nadeln aus W. oder Ä. Erweicht bei 200°, F. 209°, ll. in h. W. und A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 473—500. 31/5. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

#### Alvin S. Wheeler und W. M. Oates, Die Bromierung der Anthranilsäure.

Durch Einw. von Br auf Anthranilsäure in Eg. entstehen 5-Bromanthranilsäure u. 3,5-Dibromanthranilsäure. Arbeitet man bei tiefer Temp., so bestehen  $\frac{2}{3}$  des Prod. aus der ersten,  $\frac{1}{3}$  aus der zweiten Verb., geht die Einw. nahe dem Kp. des Eg. vor sich, so kehrt sich das Verhältnis um. — 5-Brom-2-aminobenzoessäure,  $C_7H_6O_2NBr$ , durch Einw. von Br auf Anthranilsäure in Eg. von  $<16^\circ$ . Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Lösen in kochendem W. von der unl. Dibromanthranilsäure getrennt. Ba-Salz,  $(C_7H_5O_2NBr)_2Ba \cdot 4H_2O$ , zers. sich bei ca. 170°. Ag-Salz,  $C_7H_5O_2NBrAg$ . — Äthylester,  $C_9H_{10}O_2NBr$ , aus dem Ag-Salz und  $C_2H_5J$ , gelbe Nadeln (aus A.), F. 187°. — 5-Bromacetylanthranil,  $C_9H_6O_2NBr$ , beim viertelstündigen Kochen von Bromanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid, F. 134°, sl. in h. A., Bzl., Lg., wl. in den k. Fl. u. in Ä. Wird durch Kochen mit W. sofort, langsamer durch Eg. zu Brom-

\*) Alle hier beschriebenen Alaninderivate sind racemisch.

acetylanthranilsäure hydrolysiert. — 3,5-Dibrom-2-aminobenzoesäure,  $C_7H_5O_2NBr_2$ , durch Einw. von Br auf Anthranilsäure in h. Eg., F. 232° (unkorr.) (aus A.). Ag-Salz,  $C_7H_4O_2NBr_2Ag$ , zers. sich bei ca. 270°. — Durch Essigsäureanhydrid entsteht 3,5-Dibromacetylanthranil,  $C_9H_5O_2NBr_2$ , lange, farblose Nadeln, F. 176°, ll. in Bzl., Eg., Chlf., Toluol, wl. in A., unl. in W. — Wird durch NaOH zu 3,5-Dibromacetylanthranilsäure,  $C_9H_7O_3NBr_2$ , verseift, mkr. Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 218 bis 219°, ll. in A. und Eg., unl. in Ä., Chlf., Bzl. — 3,5-Dibrom-2-aminobenzoesäureäthylester,  $C_9H_9O_2NBr_2$ , aus dem Ag-Salz u.  $C_2H_5J$ . Nadeln (aus A.), F. 74°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 770—73. Juni. Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina. Chem. Lab.) PINNER.

W. Luginin und G. Dupont, *Fixierungswärme der Bromwasserstoffsäure bei einigen Äthylenverbindungen.* (Vgl. W. LUGININ, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 915; C. 1910. I. 1959.) Als Lösungsmittel für das HBr-Gas diente Xylol. Die anfängliche Konzentration dieser Lsg. betrug etwa 8%. Die Rk. war eine vollständige und in etwa 7—8 Min. beendet, wenn mehr als das Doppelte der von der Theorie verlangten Menge HBr genommen wurde. Die Lösungswärme  $Q$  von 1 Mol. HBr in Xylol beträgt  $6,344 - 51000x + 188000x^2$ , wobei  $x$  die Anzahl Mol. der in 100 g Lsg. gel. Mol. S. bezeichnet. Die Fixierung von 1 Mol. HBr-Gas durch ein Gramm-Mol. gel. Substanz entwickelt bei Styrol im Mittel 16653, bei Caprylen 16481, bei Amylen (Methyl-2-butyl-2) 17614, bei Methyl-2-penten-2, Kp. 64—65°, 19008, bei Cyclohexen 16292, bei Pulegon 16910 Cal. Da sämtliche Verb., ebenso wie ihre Bromhydrate fl. sind, so kann ihre geringe Lösungswärme in Xylol unberücksichtigt bleiben. — Soweit die wenigen Bestst. Schlussfolgerungen überhaupt zulassen, zeigt es sich, daß die Werte höher und die Reaktionsgeschwindigkeiten größer sind, wenn die Doppelbindung einem tertiären C-Atom v. ist, und daß die Ggw. einer CO-Gruppe die Fixierungswärme nicht wesentlich zu verringern scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1346—48. [23/5.]) DÜSTERBEHN.

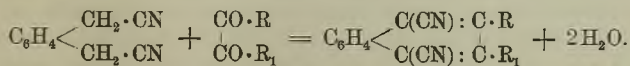
Reginald William Lane Clarke, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige ungesättigte Verbindungen.* Im Anschluß an die Unterss. BARGERS (Journ. Chem. Soc. London 93. 563; C. 1908. I. 1689) wurde gefunden, daß sich die Einw. des  $PCl_5$  auf Piperonylacrylsäure nicht auf die gewöhnliche Veränderung der Methylenäther von Brenzcatechinderivaten beschränkt, sondern von einer Addition von Chlor an die Doppelbindung begleitet ist, die sich dann auch bei anderen ungesättigten Verb. bewirken ließ. —  $\alpha, \beta$ -Dichlor- $\beta$ -phenylpropionsäurechlorid,  $C_9H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot Cl$ , aus 50 g Zimtsäure bei 2-stdg. Erhitzen mit 143 g  $PCl_5$  auf 180°, gelbes Öl, Kp.<sub>14</sub> 134—136°, erstarrt u. bildet dann Nadeln aus PAe., F. 55°, ll. in Bzl., Ä., PAe.; wird beim Erhitzen mit W. in die S., durch Methylalkohol in den Ester verwandelt. —  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trichlor- $\beta$ -phenylpropionsäurechlorid,  $C_9H_5OCl_4 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot Cl$ , aus 10 g  $\alpha$ -Chlorzimtsäure und 25 g  $PCl_5$  bei 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 200°, gelbes Öl, Kp.<sub>14</sub> 149—151°, erstarrt nicht bei -10°, mit Bzl., Ä., Chlf., PAe. mischbar, wird beim Erhitzen mit W., wss. NaOH, wasserfreier Ameisensäure in Dichlorzimtsäure verwandelt, Nadeln aus Chlf., F. 123°. —  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trichlor- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_9H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ , aus ihrem Chlorid in Bzl. und Pyridin, rechtwinklige Tafeln aus  $CCl_4$ , F. 115°, sll. in Bzl., Chlf., wl. in PAe. —  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trichlor- $\beta$ -phenylpropionsäuremethylester,  $C_{10}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2CH_3$ , aus dem Chlorid u. Methylalkohol, rechtwinklige Prismen aus Methylalkohol, F. 66°. — Aus 10 g Phenylpropionsäure und 44 g  $PCl_5$  entstehen bei 4-stdg. Erhitzen auf 200—210°  $\alpha, \beta$ -Dichlorzimtsäurechlorid, Kp.<sub>14</sub> ca. 127—137°, 2,3-Dichlorindon, Kp.<sub>14</sub> ca. 138—145°, Nadeln aus PAe., F. 87

bis 88°, u. 2,2,3,3-Tetrachlorhydrindon, Kp.<sub>14</sub> 158—161°, farblose Nadeln aus PAe., F. 105°, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden.

$\alpha, \beta$ -Dichlor-3,4-dichlormethyldioxy- $\beta$ -phenylpropionsäurechlorid,  $C_{10}H_6O_3Cl_5 = CCl_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot Cl$ , aus 20 g Piperonylacrylsäure (PERKIN, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 91. 1079; C. 1907. II. 601) und 90 g  $PCl_5$  bei 160—170° in 4—5 Stdn., zähes Öl, Kp.<sub>8</sub> 194°, Kp.<sub>15</sub> 202°, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Liefert mit Ameisensäure  $\alpha, \beta$ -Dichlor-3,4-carbonyldioxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_{10}H_6O_3Cl_2 = CO \langle (O)_2 \rangle C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ , wenig beständig und geht beim Kochen mit Ameisensäure in  $\alpha$ -Chlor-3,4-carbonyldioxyzimsäure,  $C_{10}H_6O_3Cl = CO \langle (O)_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ , Krystalle aus Ameisensäure, F. 241°, sublimiert unter 11 mm bei 240° in kleinen Nadeln, wl. in Essigester, Bzl., Chlf., unl. in PAe., l. in Eg., über. —  $\alpha$ -Chlor 3,4-dioxyzimsäure ( $\alpha$ -Chlorkaffeinsäure),  $C_9H_7O_4Cl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ , aus  $\alpha, \beta$ -Dichlor-3,4-dichlormethyldioxy- $\beta$ -phenylpropionsäurechlorid beim Erhitzen mit wss. Aceton und gepulvertem Marmor, Prismen aus W., F. 207—208° (Zers.), fast unl. in Bzl., PAe., ll. in Essigester; die wss. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  grün, durch Alkali rot. — Crotonsäure liefert mit 2 Mol.  $PCl_5$  bei 2-stdg. Erhitzen auf 160°  $\alpha, \beta$ -Dichlorbutyrylchlorid, Kp.<sub>765</sub> 166—170°, das beim Schütteln mit  $Na_2CO_3$   $\alpha, \beta$ -Dichlorbuttersäure, Krystalle aus PAe., F. 62 bis 63°, Kp.<sub>13</sub> 120°, gibt. —  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -phenylpropan,  $C_9H_3Cl_4 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ , entsteht beim 5-stdg. Erhitzen des unter Kühlung bereiteten Gemisches von 33 g  $PCl_5$  u. 10 g Zimtaldehyd auf 110—120°, farblose Nadeln aus PAe., F. 99—100°, Kp.<sub>15</sub> 157—163°, etwas mit Dampf flüchtig, ziemlich beständig gegen W. (vgl. CHARON, DUGOUJON, C. r. d. l Acad. des sciences 136. 94; C. 1903. I. 457). (Journ. Chem. Soc. London 97. 890—99. Mai. New Cross. GOLDSMITHS College.) FRANZ.

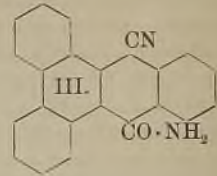
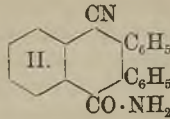
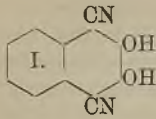
Marcel Godchot und Jules Frezouls, Über die Hexahydrophenylglykolsäure. Dargestellt wurde diese S. durch Kondensation von Hexahydrobenzaldehyd mit HCN u. Verseifen des resultierenden Nitrils. Das Semicarbazon des Hexahydrobenzaldehyds schm. bei 168°. — Hexahydrophenylglykolsäurenitril,  $C_6H_{11} \cdot CHOH \cdot CN$ , durch Einw. einer konz., wss. KCN-Lsg. auf die Disulfidverb. des Hexahydrobenzaldehyds bei gewöhnlicher Temp., nicht destillierbare Fl. Geht in Berührung mit konz. HCl langsam in das Hexahydrophenylglykolsäureamid,  $C_6H_{11} \cdot CHOH \cdot CONH_2$ , farblose Blättchen aus Ä., F. 155°, unl. in W., ll. in A., sd. Ä. und Aceton, über. Letzteres wird durch 2—3-stünd. Kochen mit 10%ig. Kalilauge, weniger gut durch Erhitzen mit konz. HCl auf 100°, in die Hexahydrophenylglykolsäure,  $C_6H_{11} \cdot CHOH \cdot COOH$ , weiße, prismatische Nadeln aus Ä. oder Aceton, F. 130—131°, ll. in Ä., A. und Aceton, verwandelt. 100 Tle. W. von 14° lösen 0,7 Tle. der Säure. — Die von ZELNSKY u. SCHWEDOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2677; C. 1908. II. 1178) beschriebene Hexahydrophenylglykolsäure vom F. 166° ist vielleicht ein Gemisch dieser S. mit ihrem Amid oder ein ganz anderer Körper gewesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1248—50. [17/5].) DÜSTERBEHN.

O. Hinsberg, Synthetische Versuche mit o-Xylylencyanid. Wenn man o-Xylylencyanid bei Ggw. von Natriumalkoholat mit o-Diketonen, Ketonsäureestern etc. zusammenbringt, so entstehen nach folgendem Schema Naphthalinderivate:



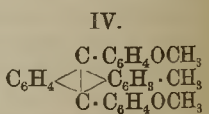
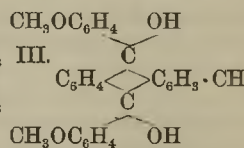
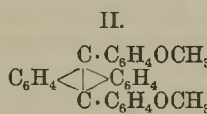
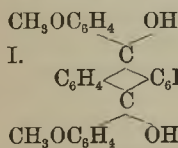
Kondensiert man o-Xylylencyanid mit o-Chinonen, so erhält man ringförmige Gebilde, welche durch lineare Anellierung (LIEBIGS Ann. 319. 257; C. 1902. I. 358) zweier Benzolringe an das Ringsystem des Chinons entstanden sind.

1,4-Dicyan-2,3-dioxynaphthalin,  $C_{12}H_6O_2N_2$  (I), B. aus o-Xylylencyanid, Oxalsäureäthylester und Na in Methylalkohol nach 8-tägigem Stehen bei Zimmertemp.; hellgelbe Blättchen, aus h. W., F. 291°; ll. in A., l. in h. W. und Ä.; gibt mit  $FeCl_3$  intensiv blaue Färbung. — 1-Cyan-2,3-diphenylnaphthalin-4-carbonsäureamid,  $C_{24}H_{16}ON_2$  (II), B. ebenso aus Benzil; Kryställchen, aus A., F. über 290°; kaum



l. in W., wl. in A., l. in Chlf. — Cyannaphthophenanthrencarbonsäureamid,  $C_{24}H_{24}ON_2$ , B. ebenso aus Phenanthrenchinon; gelbe Nadelchen, aus Eg., F. 306°; wl. in A., l. in Eg., kaum l. in Chlf.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber, beim Erwärmen in Gelbrot übergehender Farbe; geht beim Erwärmen im Rohr mit alkoh. NaOH auf 150° in schwach gelb gefärbte, wl. Krystalle über, wahrscheinlich das Dicarbonsäureamid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1360—63. 28/5. [25/4.] Freiburg i/Br.) BUSCH.

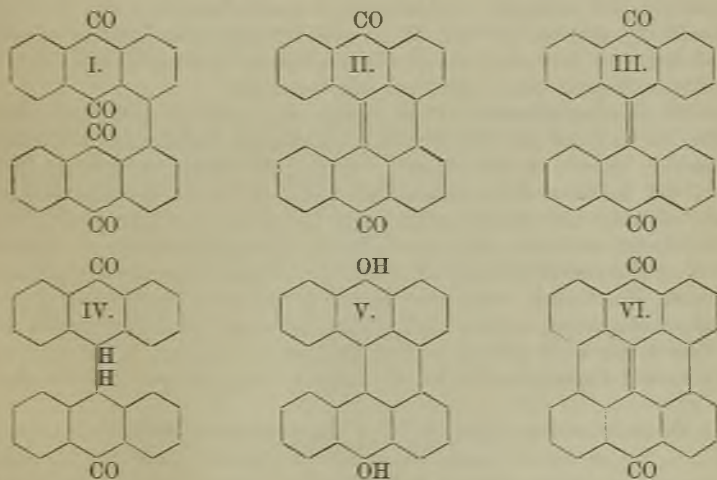
A. Haller und A. Comtesse, *Einwirkung der o- und p-Anisylmagnesiumbromide auf Anthrachinon und  $\beta$ -Methylanthrachinon*. (Vgl. GUYOT u. STAEHLING, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1104. 1144. 1152; C. 1906. I. 44. 47. 48.) Dimethoxy-4',10'-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen (s.  $\gamma,\gamma$ -p-Dianisyl- $\gamma,\gamma$ -dihydroxydihydroanthracen) (I), aus Anthrachinon und p-Anisylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä., weiße, mkr. Krystalle aus Bzl., F. 267°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  blutrot, welche Farbe auf Zusatz von einigen Tropfen W. in Violett, Blau und Grün übergeht. Zers. in Eg.-Lsg. KJ unter Abspaltung von Jod, färbt Dimethylanilin in Eg.-Lsg. grünblau, weiterhin violettrot. Diäthyläther, aus dem Diol und A. in Ggw. von  $H_2SO_4$  oder HCl, weißes Krystallpulver aus A., F. 280—281°, leicht verseifbar. — Dimethoxy-2',8'-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen, aus Anthrachinon u. o-Anisylmagnesiumbromid, weiße, mkr. Krystalle, F. 285°, färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  blau, welche Farbe beim Erhitzen oder auf Zusatz von etwas W. in Grün und darauf in ein schmutziges Braun übergeht. — p-Dianisylanthrachen (II), durch Reduktion des Diols mittels Zinkstaub in Eg.-Lsg., gelbe Nadeln aus Bzl., F. 279—280° unter Sublimation, wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit schön violettblauer Fluorescenz. — o-Dianisylanthrachen, gelbe Nadeln aus Bzl. und Eg., F. 280—281°, gleicht im übrigen dem p-Derivat.



Methyl-2-dimethoxy-4',10'-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen (III), aus  $\beta$ -Methylanthrachinon und p-Anisylmagnesiumbromid, kleine, weiße, an der Luft verwitternde Krystalle aus Bzl., F. 208°, färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  prächtig eosinrot, welche Farbe beim Erhitzen oder Verdünnen in Violett, Blau und Grün übergeht. Die Lsg. des Diols in Eg. zers. KJ u. gibt mit Dimethylanilin eine grüne, allmählich in Braun übergehende Färbung. — Methyl-2-dimethoxy-2',8'-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen, weiße, an der Luft verwitternde Krystalle aus Bzl.,

F. 260°, gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine intensive, malachitgrüne, mit Dimethylanilin in Eg.-Lsg. eine schön grüne, allmählich in Olivgrün übergehende Färbung. —  $\beta$ -Methyl-*p*-dianisylanthracen (IV.), gelbe Nadeln aus A. und Eg., F. 214—215°, ll. in Bzl., wl. in den anderen Lösungsmitteln mit violettblauer Fluorescenz. —  $\beta$ -Methyl-*o*-dianisylanthracen, gelbe Krystallwarzen aus A. + Bzl., F. 165—167° unter vorherigem (150°) Aufblähen. — Bei der Entmethylierung durch HBr lieferten diese Körper amorphe, bräunliche, in A. u. Alkalien l. Prodd., die aber bei der Analyse keine befriedigenden Werte lieferten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1290—95. [23/5.\*].) DÜSTERBEHN.

Roland Scholl und Johannes Mansfeld, *meso*-Benzdianthron (*Helianthron*), *meso*-Naphthodianthron und ein neuer Weg zum Flavanthron (15. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe). (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 512; C. 1910. I. 1027.)  $\alpha$ -Dianthrachinonyl (I.) wird durch Kupferpulver und konz.  $H_2SO_4$  schon bei gewöhnlicher Temp. außerordentlich leicht zu dem Zweikernechinon II., dem *Helianthron*, reduziert, das in Analogie mit Benzanthron als 1,9,1',9'- oder *meso*-Benzdianthron zu bezeichnen ist. Die Verb. ist ein höher kondensiertes Derivat des Dianthrons oder Bianthrons (III.); das Dianthron (IV.) von DIMBOTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 222; C. 1901. I. 577) ist als 9,9'-Dihydrodianthron zu bezeichnen. Das gelbe *meso*-Benzdianthron gibt mit w., alkal. Hydrosulfidflsg. eine grüne Küpe, deren Anfärbungen auf ungebeizter Baumwolle an der Luft wieder gelb werden. Im Gegensatz zu Indanthren, Flavanthron und Pyranthron enthält es die beiden Chromophore in konjugierter Lage, gibt infolgedessen nur eine einzige Reduktionsstufe vom Anthrahydrochinontypus, die Dihydroverb. (V.). — Durch Erhitzen mit  $AlCl_3$  geht *meso*-Benzdianthron unter Wasserstoffabspaltung in ein noch höher kondensiertes Derivat des Dianthrons, das 1,9,8,1',9',8'- oder *meso*-Naphthodianthron (VI.) über.



1-Aminoanthrachinon, Krystalle aus Eg., F. 245—246°, wird nach LAUBÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3566; C. 1907. II. 1417) diazotiert und in die Jodverb. verwandelt. Anthrachinon-1-diazoniumsulfat ist wl. in verd.  $H_2SO_4$  und aus wss. Lsg. durch verd.  $H_2SO_4$  in hellgelben Blättchen fällbar. — 1,1'- oder  $\alpha$ -Dianthrachinonyl,  $C_{28}H_{14}O_4$  (I.), entsteht durch Verreiben von 15 g 1-Jodanthrachinon mit 12 g Kupferpulver und Erhitzen in  $CO_2$  auf 210°, dann 10 Min. auf 275°; gelbe bis braungelbe

Krystalle (aus sd. Xylol oder Nitrobenzol), F. 340—345°. — Durch 48-stdg. Erhitzen mit überschüss. Br und wenig Jod im Rohr auf 100° erhält man *Tetrabrom-1,1'-dianthrachinonyl*,  $C_{28}H_{10}O_4Br_4$ ; dunkle Nadeln (aus Eg.). — Die Nitrierung des 1,1'-Dianthrachinonyls führt hauptsächlich zu 2 isomeren, durch Eg. trennbare Dinitroverb.; daneben entsteht in geringer Menge *2,2'-Dinitro-1,1'-dianthrachinonyl*, das mit sd. Schwefelnatriumlsg. das spontan in Flavanthren übergehende *2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl* liefert. Man kocht 3 g Dianthrachinonyl 9 Stdn. mit 180 cem  $HNO_3$  (D. 1,42). — *Dinitro-1,1'-dianthrachinonyl* ( $\alpha$ -Verb.),  $C_{28}H_{12}O_8N_2$ , gelbes Pulver, F. über 360°, unl. in sd. Eg. Gibt mit sd. Natriumsulfidlsg. das *Diamino-1,1'-dianthrachinonyl* ( $\alpha$ -Verb.),  $C_{28}H_{16}O_4N_2$ ; leuchtend rotes Pulver. Aus der lebhaften Färbung ist auf  $\alpha$ -Stellung der Aminogruppen zu schließen (4,4'). — *Dinitro-1,1'-dianthrachinonyl* ( $\beta$ -Verb.),  $C_{28}H_{12}O_8N_2$ , gelbes Pulver, zers. sich bei 240°; l. in sd. Eg. Das wie das Isomere erhältliche  *$\beta$ -Diamino-1,1'-dianthrachinonyl* (dunkelbraunes Pulver) enthält wahrscheinlich die  $NH_2$ -Gruppe in den  $\beta$ -Stellungen, aber nicht in 2,2', da sonst die Verb. leicht in Flavanthren übergehen müßte.

Die Umwandlung des 1,1'-Dianthrachinonyls in *1,9,1',9'-Benzdianthron* läßt sich durch saure und alkal. Reduktionsmittel bewirken, z. B. Zinkstaub und Eg. bei 60—70°,  $SnCl_2$  in alkoh. HCl bei 150°, Zinkstaub u. geschm.  $ZnCl_2$  bei 280—290°, alkoh. KOH bei 200°. Am besten löst man 1 Tl.  $\alpha$ -Dianthrachinonyl in 30 Tln. konz.  $H_2SO_4$ , gibt 1 Tl. Kupferpulver zu, rührt 20 Min. bei 40—50°, gießt auf Eis + W. und extrahiert den Farbstoff aus dem Rückstand mit sd. Xylol. An Stelle von Cu läßt sich Nickelpulver verwenden, weniger gut Fe, Mg oder Zn. Zweckmäßig behandelt man direkt die erhitzte Mischung von Kupferpulver mit Jodanthrachinon, welche einen für die Rk. ausreichenden Überschuß an Cu enthält, mit  $H_2SO_4$ . *meso-Benzdianthron*,  $C_{28}H_{14}O_2$  (II.), stahlblaue, hämatitartige Aggregate oder lange, gezähnte Nadeln (aus h. Xylol), zwl. in organ. Mitteln mit gelber bis braungelber Farbe u. grüner Fluorescenz, ll. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. Letztere Lsg. verändert sich langsam, wahrscheinlich durch Oxydation und Sulfurierung; rauchende  $H_2SO_4$  gibt bei 150° wl., Wolle gelb färbende Sulfosäuren, die sich aber wahrscheinlich vom *meso-Naphthodianthron* ableiten. Bei 250° zers. sich *meso-Benzdianthron* langsam unter Erhöhung des C-Gehalts.

*Tetrabrommesobenzdianthron*,  $C_{28}H_{10}O_2Br_4$ , aus 1 Tl. *meso-Benzdianthron* mit ca. 10 Tln. Br im Rohr bei 100° (20 Stdn.), gelbbraune Nadeln (aus sd. Nitrobenzol und Chinolin); grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . Seine grüne Küpe färbt ein glänzendes Goldgelb, das im Sonnenlicht grünstichig wird, im Dunkeln wieder zurückkehrt. Die Verb. entsteht anscheinend auch durch Reduktion des *Tetrabrom- $\alpha$ -dianthrachinonyls* mit Cu und konz.  $H_2SO_4$ . — Die in der grünen Küpe des *meso-Benzdianthrons* enthaltene Hydroverb. (V.) läßt sich wegen ihrer großen Luftempfindlichkeit nicht als solche, wohl aber mittels *p*-Brombenzoylchlorid als *Di-p-brombenzoyldihydropmesobenzdianthron*,  $C_{42}H_{22}O_4Br_2$ , isolieren (mit J. POTSCHWAUSCHEG). In Nitrobenzol und h. A. rot mit brauner Fluorescenz, in Chlf., h. Bzl. und Pyridin wl. mit blutroter Fluorescenz l. Konz.  $H_2SO_4$  l. blaugrün, bei 200° tiefblau, bei 240° violett.

*meso-Naphthodianthron*,  $C_{28}H_{12}O_2$  (VI.), aus *meso-Benzdianthron* in konz.  $H_2SO_4$  mit  $K_2Cr_2O_7$ , besser durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von 5 g mit 15—20 g  $AlCl_3$ , genau auf 140—145°; braune Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), in konz.  $H_2SO_4$  l. mit roter Farbe und brauner Fluorescenz. Durch Erhitzen mit alkal. Na-Hydrosulfit geht es, auch in amorpher Form, nicht in Lsg., langsam dagegen bei nachträglichem Zusatz von Zinkstaub; die entstehende orange- bis fleischrote Küpe erteilt ungebeizter Baumwolle eine orangerote, an der Luft in Gelb übergehende Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1734—46. 11/6. 27/5. Graz.)

HÖHN.



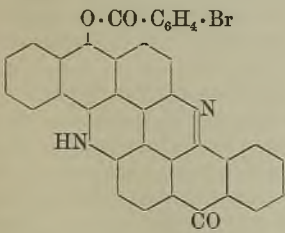
**Julius Potschiwanscheg**, *Über einige Reduktionsprodukte des meso-Benzdianthrone (Helianthrone)*. (Vgl. vorstehendes Ref.) meso-Benzdianthron liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid je nach Reaktionstemperatur und -dauer Acetylderivate verschiedener Reduktionsstufen. Durch ca. 10-stünd. Schütteln von 0,5 g meso-Benzdianthron mit 100 g Acetanhydrid und 5 g Zinkstaub, bis die Lösungsfarbe über Dunkelblau in Violetrot übergegangen ist, entsteht *Diacetyldihydro-meso-benzdianthron*,  $C_{32}H_{30}O_4$ ; braunes, nicht krystallisierbares Pulver, in Acetanhydrid und Chlf. rotbraun mit olivgrüner, bezw. grüner Fluorescenz l., in konz.  $H_2SO_4$  grün, bei  $200^\circ$  blaugrün, dann violett. Erhitzen mit methylalkoh. KOH liefert eine schmutzgrüne Lsg., die mit W. u. wenig Hydrosulfit sofort die reine grüne Küpe des meso-Benzdianthrone gibt.

Kocht man 0,5 g meso-Benzdianthron mit 100 g Acetanhydrid und 5 g Zinkstaub 4 Stdn. unter Rückfluß und verseift die entstandene Acetylverb. (schwarzes, amorphes, bei  $360^\circ$  noch nicht schm. Pulver) durch 10-stünd. Kochen mit 250 Tln. 20%ig. methylalkoh. KOH, so erhält man *Tetrahydro-meso-benzdianthron*,  $C_{28}H_{18}O_2$ ; schwarzbraun, amorph, zll. in Chlf. und Bzl. braunrot mit braungrüner Fluorescenz, ll. in Nitroblz. Konz.  $H_2SO_4$  l. grün, bei  $240-260^\circ$  braun. Mit h. alkal. Hydrosulfit geht nichts in Lsg. — 30-stünd. Kochen von 1 g meso-Benzdianthron mit



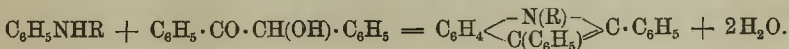
Acetanhydrid und 10 g Zinkstaub unter Rückfluß führt zu einer braunen, amorphen, bei  $360^\circ$  noch nicht schm. Acetylverb., die durch 16-stünd. Kochen mit 250 Tln. methylalkoh. KOH in *Hexahydro-meso-benzdianthron*,  $C_{28}H_{20}O_2$  (Formel nebenstehend) übergeht. Dunkelbrauner Nd., spurenweise l. in h. Chlf. und Bzl. mit brauner Farbe und grünbrauner Fluorescenz, ll. in h. Nitroblz. Grün l. in konz.  $H_2SO_4$ , bei  $200^\circ$  braun. Bei Verss., durch Erhitzen im H-Strom (bis  $315^\circ$ ) durch Abspaltung von W. den KW-stoff  $C_{28}H_{16}$  zu erhalten, erfolgte unter H-Abspaltung Rückbildung wasserstoffärmerer Reduktionsprodd. des meso-Benzdianthrone. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1746—48. 11/6. [27/5.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

**Julius Potschiwanscheg**, *Zur Kenntnis der blauen Küpe des Flavanthrone*. (Vgl. die vorstehenden Ref. und SCHOLL, HOLDERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2320; C. **1903**. II. 600.) Die blaue Flavanthreneküpe aus 0,5 g Flavanthron,

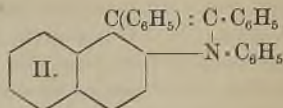
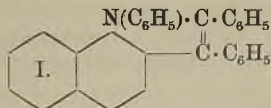


5 g NaOH, 100 g W. und 2 g Na-Hydrosulfit bei  $70^\circ$  liefert bei tropfenweisem Zusatz einer konz. äth. Lsg. von p-Brombenzoylchlorid *Monop-brombenzoyldihydroflavanthron*,  $C_{35}H_{17}O_3N_2Br$  (Formel nebenstehend; daß die OH- und nicht die NH-Gruppe acyliert ist, folgt aus der Unlöslichkeit in NaOH). Gelbe Nadeln (aus h. Nitroblz.), bei  $360^\circ$  noch nicht geschm.; wl. in h. Nitroblz. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz, in konz.  $H_2SO_4$  grün, beim Erhitzen rötlichbraun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1748—50. 11/6. [27/5.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

**Marion Brock Richards**, *Darstellung substituierter Indole aus Benzoin und sekundären Arylaminen*. Nach dem Schema der Synthese von JAPP u. MURRAY (Journ. Chem. Soc. London **65**. 889) lassen sich N-substituierte 2,3-Diphenylindole durch Kondensation von Benzoin mit sekundären Arylaminen darstellen:



*2,3-Diphenyl-1-methylindol*, aus 10,6 g Benzoin, 16 g Methylanilin und 7,2 g Methylanilinchlorhydrat beim Kochen bis zum Aufhören der Entw. von W., Nadeln aus Eg., F. 137°, destilliert unter vermindertem Druck. — *2,3-Diphenyl-1-äthylindol*,  $C_{22}H_{19}N$ , analog aus Äthylanilin dargestellt, farblose Prismen aus A., F. 132,7°. — *1,2,3-Triphenylindol*,  $C_{26}H_{19}N$ , aus 21 g Benzoin und 25 g Diphenylamin beim Erhitzen mit 30 g  $ZnCl_2$ , Blättchen aus Eg., F. 186°. — *1,2,3-Triphenyl- $\alpha$ -naphthindol*,  $C_{30}H_{21}N$  (I.), aus 21,2 g Benzoin und 32,9 g Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin bei



4-stünd. Erhitzen im HCl-Strom auf 250°, farblose Nadeln aus Eg., F. 253°. — *1,2,3-Triphenyl- $\beta$ -naphthindol*,  $C_{30}H_{21}N$  (II.), analog dargestellt, farblose Nadeln aus Eg., F. 172,5°; destilliert unter vermindertem Druck oberhalb 360°. Die Konstitution der beiden letzten Verb. ist unter der Annahme aufgestellt worden, daß das Naphthyl allgemein leichter reagiert als Phenyl, u. zwar, wenn dies frei steht, leichter mit der  $\alpha$ - als mit der  $\beta$ -Stellung. (Journ. Chem. Soc. London 97. 977 bis 980. Mai. Univ. of Aberdeen. Chem. Department.) FRANZ.

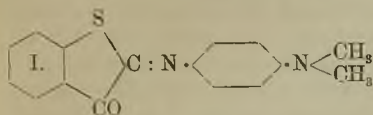
Rudolf Pummerer, *Über Isatinanile. II. Derivate des Thionaphthenchinons*. (I. vgl. PUMMERER, GOETTLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4296; C. 1910. I. 280; vgl. auch Badische Anilin- & Soda-Fabrik, DRP. 204602. 205002. 212782. 212942. 213458. 214781; C. 1909. I. 235. 604; II. 767. 1024. 1393. 1603.) Noch glatter als beim Indoxyl reagiert die Methylengruppe des *3-Oxy-1-thionaphthens* mit aromatischen *Nitrosoverbindungen*. Die beim Indoxyl beobachtete Nebenrk. (B. von Indigrot-2-anil) bleibt hier aus. Neben sehr wenig Thioindigo entstehen die *2-Anile des Thionaphthenchinons*. Die Anilgruppe ist in diesen Substanzen sehr locker gebunden: mit Mineralsäuren kann man sehr bequem *Thionaphthenchinon darstellen* (bequeme Darst. desselben mit 15%ig. HCl), mit reaktionsfähigen Methylengruppen tritt der Anilrest schon beim Erwärmen in Eisessigsg. leicht als Arylamin aus; so erhält man mit Indoxyl, 3-Oxy-1-thionaphthen, Oxindol oder Acenaphthenon die entsprechenden Indigofarbstoffe (*2-Thionaphthen-2-indolindigo*, Thioindigo, *2-Thionaphthen-3-indolindigo*, *2-Thionaphthenacenaphthenindigo*) (vgl. auch FRIEDLÄNDER, Monatshefte f. Chemie 29. 362; C. 1908. II. 514). Das *Thionaphthenchinon-2-oxim* ist ähnlich reaktionsfähig, es liefert mit Indoxyl neben Indigo den *2-Indol-2-thionaphthenindigo*.

Salzbildung. *Isatin-p-dimethylamino-2-anil* gibt ein Hydrat, ein gelbes Chlorhydrat und einige blaue Salze; für letztere hält der Vf. in Anlehnung an HANTZSCHS Annahme bei Aminoazoverbb. eine chinoide Formel für möglich. Auch in der Thionaphthenreihe läßt sich die Existenz beider Salztypen nachweisen. Das der Isatinverb. isologe *Thionaphthenchinon-p-dimethylamino-2-anil* (vgl. I.) bildet nur ein gelbes Chlorhydrat u. eine Benzolverb., aber kein Hydrat u. keine blauen Salze, nur die Kresolsg. der roten Base ist blauviolett. Beim Erhitzen schlägt die Farbe in Rot um, beim Erkalten kehrt sie zurück. Diese Farbenrk. zeigt das entsprechende *p-Phenylaminoanil* nicht, dagegen bildet dieses ein grünes Hydrat u. ein wasserhaltiges, blaues Chlorhydrat. Die blaue Kresolsg. des Salzes reagiert mit Benzolsulfinsäure nur träge unter B. eines komplizierten, braunen Prod., was nicht für eine chinoide Konstitution des Salzes spricht. — Die Anile des Thionaphthenchinons sind viel schwächere Basen als die des Isatins, die Salze werden durch W. und viele Lösungsmittel sofort zerlegt, ihre Kresolsgg. zeigen beim Erwärmen die Farben der freien Basen, beim Abkühlen erfolgt Wiedervereinigung

der Komponenten. Die Fähigkeit zur B. blauer Salze (oder Molekularverb.) scheint der Hydratbildung der freien Basen parallel zu gehen.

Experimentelles. *Thionaphthenchinon-2-anil*; Darst. aus 5 g 83%ig 3-Oxy-1-thionaphthen, gel. in 100 ccm h. 10%ig. NaOH, mit einer Lsg. von 4 g Nitrosobenzol in 50 g Spirit bei 5°; Krystalle (aus verd. A.); F. 151—152°. — Über das aus 3 Oxy-1-thionaphthen und Nitrosodimethylanilin dargestellte *Thionaphthenchinon-p-dimethyl-2-anil*,  $C_{16}H_{14}ON_2S$  (I.) vgl. DRP. 214781; C. 1909. II. 1603; nachzutragen

ist: kristallisiert aus Bzl. mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_6H_6$ ; Phenol löst blaviolett; beim Kochen mit alkoh. Alkali tritt Isonitritgeruch auf. —  $C_{16}H_{14}ON_2S \cdot HCl$ ; gelb; wird von Chlf. zum Teil zerlegt; Phenol löst grün. — Oxalat;

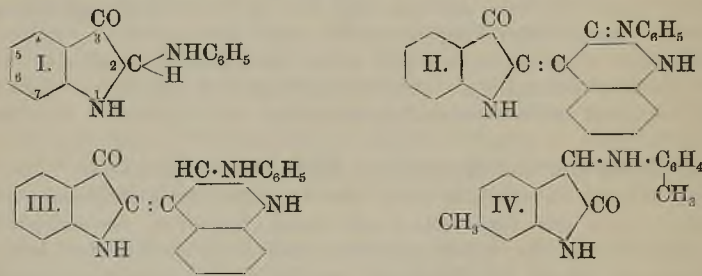


gelb. — *5-Methylthionaphthenchinon-p-dimethylamino-2-anil*,  $C_{17}H_{16}ON_2S$ ; ist die aus Nitrosodimethylanilin u. *5-Methyl-3-oxy-1-thionaphthen* (dargestellt aus p-Tolythioglykolsäure u. Chlorsulfosäure) entstehende, a. a. O. beschriebene Verb. (statt aus *3-Oxy-1-thionaphthen* lies dort aus *Nitrosodimethylanilin*); grün metallglänzende Prismen (aus A.); F. 200°. — HCl-Salz; gelb. — Aus dem Anil entsteht mit verd. Mineralsäuren *5-Methylthionaphthenchinon* (dort *5-Methyl-2,3-diketodihydrothionaphthen*); braune Platten (aus A.); F. 143—144°. — *5-Chlorthionaphthenchinon*, F. 148 bis 149°. — *7-Chlorthionaphthenchinon*, F. 147°. — *Thionaphthenchinon-p-phenylamino-2-anil*,  $C_{20}H_{14}ON_2S$ ; aus 3-Oxy-1-thionaphthen und p-Nitrosodiphenylamin; grün schimmernde Tafeln (aus Bzl.); F. 193°; erscheint im durchfallenden Licht violett: l. in organischen Lösungsmitteln etwas schwerer und mit etwas gelberem Ton als die Dimethylaminverb. — Hydrat,  $C_{20}H_{14}ON_2S + H_2O$ ; metallglänzende, grüne Prismen (aus wss. Aceton); gibt bei 100° oder im Vakuum über  $H_2SO_4$  das  $H_2O$  ab. —  $C_{20}H_{14}ON_2S + 1\frac{1}{2}HCl + 1-1\frac{1}{2}H_2O$ ; blaue Prismen; zers. sich gegen 120°; verliert die Säure allmählich im Vakuum; l. in rauchender HCl gelb, in Kresol blau. — Mit äth. HBr entsteht ein mehrsäuriges, rotes Salz. — *Isatin-p-dimethylamino-2-anil*; blaues HCl-Salz; die wss. Lsg. des aus Chlf. umkrystallisierten Salzes reagiert gegen blaues Lackmuspapier neutral, wird aber von  $BaCO_3$  rasch gefällt; die Umwandlung in das gelbe Salz tritt außer durch Aceton schon beim Verreiben mit einem feuchten Glasstab ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1370—76. 28/5. [4/4.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften. München.) BLOCH.

Rudolf Pummerer und Maximilian Goettler, *Über Isatinanile. III. Leukoverbindungen* (H. vgl. vorstehendes Ref.). Die Vff. haben das *p-Tolylamino-5-methyloxindol* (IV.), sowie das *Isatinleuko-3-anil* durch Reduktion des entsprechenden Anils dargestellt, und sie haben gefunden, daß beide Reihen von Isatinanilen Farbstoffcharakter zeigen; mit Hydrosulfit und NaOH liefern sie regelrechte Küpen, Wolle wird daraus in ziemlich waschechten Tönen angefärbt; gegen SS. sind die Färbungen sehr empfindlich. Da die Isatinanile vermöge ihrer Iminogruppe etwas alkalilöslich sind, so sind sie nicht als eigentliche Küpenfarbstoffe zu bezeichnen, dagegen sind es die 1-Alkylisatin-2-anile und die 2-Anile des Thionaphthenchinons. — *Isatinleuko-2-anile*. Das farblose *p-Dimethylaminoleuko-2-anil* ist sehr schwach sauer und scheidet sich aus der natronalk. Küpe ohne Bicarbonatzusatz in freier Form ab, hingegen ist das hellgelbe, einfache Leuko-2-anil oder 2-Anilinoindoxyl in verd. Alkali ll. Die Leuko-2-anile sind als Derivate des Indoxyls sehr viel empfindlicher gegen den O der Luft als die Leuko-3-anile oder auch Indigweiß; deshalb müssen sie unter peinlichem Luftausschluß dargestellt, isoliert und getrocknet werden. — *Isatinleuko-2-anil* (vgl. I.) zeigt beim Behandeln mit SS. unter Luftausschluß zwei eigentümliche, dimolekulare Rkk., welche in wechselndem Betrag nebeneinander verlaufen und auf die lockere Bindung

der in 2-Stellung haftenden Reste hinweisen: 1. es entsteht unter Abspaltung von Anilin und W. *Indigrot-2-anil* (III.); 2. es bildet sich *Indigo* unter Austritt von 2 Mol. Anilin; das Maximum der Ausbeute an Indigo beträgt 38% in verd. Essigsäure, das Maximum an Indigrotanil 53,6% in Eg. — *Indigrot-2-anil*. Die alkal. Lsg. von Isatinleuko-2-anil ist beim Kochen unter Luftabschluß ziemlich beständig; beim Erhitzen einer überschüssiges Hydrosulfit enthaltenden Küpe tritt alsbald Abspaltung von Anilin ein und das durch Reduktion intermediär entstandene Indoxyl reagiert mit unverändertem Leuko-2-anil unter Wasseraustritt; die Küpe enthält nun *Leukoindigrot-2-anil* (IV.). Aus alkal. Lsgg. von Indoxyl und Leuko-2-anil erhält man über die Leukoverb. bis 76% der berechneten Menge Indigrot-2-anil; bequemer kann man die Isatin-2-anile selbst in alkalischer Lösung mit Indoxyl (oder 3-Oxy-1-thionaphthen) kondensieren; in Eisessig dagegen reagiert die 2-ständige Anilgruppe mit der Methylengruppe des Indoxyls unter Abspaltung von Anilin. — *Indigrot-2-anil* ist ein violetter Küpenfarbstoff, dessen Leukoverb. zur Baumwollfaser keine Verwandtschaft zeigt; es liefert bei der Oxydation Isatin und Isatin-2-anil.

*Isatin-2-anil* liefert nach SANDMEYER (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2. 129; DRP. 119280; C. 1903. I. 1138) mit Schwefelammonium glatt Indigo. Da eine B. von Leuko-2-anil wie bei anderen alkal. Reduktionsmitteln nicht nachweisbar ist, so muß man bei dieser Rk. wohl in erster Phase eine Anlagerung von Schwefelammonium an die Anilgruppe annehmen. In alkoh. Lsg. entsteht mit verd. Schwefelammoniumlsg. unter Kühlung momentan Indoxyl. *Isatinleuko-2-anil* wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert; erst bei längerem Stehen tritt B. von Indoxyl und Indigo ein; also kann die obige Reduktion nicht über das Leukanil führen. In der Hitze liefert die Leukoverb. wie das Anil mit Schwefelammonium direkt und nahezu quantitativ Indigo. Zur Unterscheidung von *Indigoweiß* und *Indoxyl* hat hier die Rk. des letzteren mit Nitrosobenzol (vgl. die I. Mitteilung) vortreffliche Dienste geleistet.

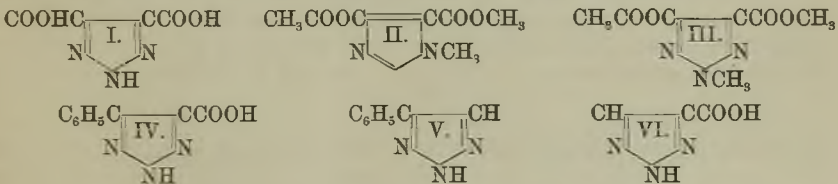


Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. *Isatin-3-anil*; goldgelbe, derbe Prismen (aus Amylalkohol); F. 221° unter Gelbrotfärbung; ll. in k. Pyridin, wl. in h. Bzl., unl. in W., l. in Sodalsg. in der Wärme. — Na-Salz; rot; wird durch W. zerlegt; gibt mit 2%ig. NaOH u. Hydrosulfit *Isatinleuko-3-anil*,  $C_{14}H_{13}ON_2$ ; farblose, flache Prismen (aus Bzl.); F. 192° (Einleiten von  $CO_2$  in den Schmelzpunktsapp.); sl. in Aceton, ll. in A. und Chlf., swl. in Ä.; die kochende Xylollsg. färbt sich an der Luft rascher gelblich als die Benzollsg. (Begünstigung der Oxydation durch höhere Temp.); oxydiert sich in basischen Lösungsmitteln (Pyridin) schon in der Kälte. — *Dimethylisatinleuko-3-anil*, *p-Tolylamino-5-methyloxindol* (IV.); Darst. mittels einer Küpe des 5-p-Dimethylisatin-3-anils; F. 172—173°; wl. in h. NaOH. — *p-Monomethylisatinleuko-3-anil*; aus Isatin u. p-Toluidin; gelbe Prismen (aus h. A.); F. 222—223°; ll. in Alkali; die Schwerlöslichkeit der Dimethylverb. ist danach hauptsächlich eine Wrkg. der 5-stünd. Methylgruppe. — *Isatin-2-anil*,

Die Einw. von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure verläuft besser bei 0°; gibt in A., mit NaOH und Hydrosulfit in einer Leuchtgasatmosphäre *Isatinleuko-2-anil*; hellcitronengelbe Prismen; F. 115—116°; sll. außer in PAe.; leicht oxydabel, trocken in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ziemlich haltbar; ll. in verd. NaOH; gibt mit 20%ig. NaOH ein in W. swl. weißes Na-Salz (Nadeln). — *Isatin-p-dimethylamino-2-anil*; l. in alkoh. KOH mit grüner (nicht blauer) Farbe. *Leukoverb.* C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>; farblose flimmernde Blättchen (aus Ä. + PAe.); F. 150—155°; ist trocken luftbeständig, verwandelt sich feucht rasch in das grüne Anilhydrat; wl. unter Rotfärbung; ll. in Pyridin; sehr langsam l. in NaOH.

*Indigrotleuko-2-anil*; aus *Isatinleuko-2-anil* und einer alkal. Lsg. von Indoxyl-(säure) beim Erwärmen. — *Indigrot-2-anil*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>; aus Indoxylsäure u. *Isatin-2-anil* in einer Leuchtgasatmosphäre; die Verb. mit 1 Mol. Benzol bildet violette, metallglänzende, parallelogrammförmige Platten vom F. 219—220°; bei 100° wird das Bzl. abgegeben; unl. in PAe., l. in Ä., ll. in Bzl. oder Aceton, sll. in Pyridin. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>·HCl; büschelförmig verwachsene, haarförmige Nadeln; F. 245°; l. in viel h. W., unl. in k. verd. HCl; gibt in Eg. mit KMnO<sub>4</sub> *Isatin-2-anil* und *Isatin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1376—86. 28/5. [4/4.] Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften. München.) BLOCH.

E. Oliveri-Mandalà und A. Coppola, *Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf einige Säuren der Acetylenreihe. Synthesen von Osootriazolderivaten.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 228; C. 1910. I. 1794.) *Osootriazoldicarbon-säure*, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (Formel I.). B. bei etwa 1/4-stdg. Erhitzen von 5 g Acetylen-dicarbon-säure in Ä. mit einer ebenfalls konz., äth. Lsg. von N<sub>3</sub>H im Überschub bei 45—50°. Krystalle, F. 99°, bereits von BLADIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 545. 2736; C. 93. I. 646; 94. I. 28) u. ZINCKE (LIEBIGS Ann. 291. 341; C. 96. II. 163) beschrieben. Liefert (2 g) mit 3 Mol. Diazomethan (aus 8 cem Nitrosomethylurethan entwickelt) den *Dimethylester*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (Formel II. oder III.), Krystalle (aus PAe. oder besser Ä. durch PAe.), F. 55—60°; gibt beim Kochen mit konz., wss. Alkali *Methylamin*. — *C-Phenylosotriazolcarbonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O (Formel IV.). B. aus 10 g Phenylpropionsäure in Ä. durch eine konz., äth. Lsg. von N<sub>3</sub>H im Überschub bei etwa 45—50°. Krystalle (aus wss. A.), die sich nicht ohne gleichzeitige Zers. entwässern ließen, F. 205—206° unter Zers. in CO<sub>2</sub> und *Phenyltriazol*. Ba-Salz, (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba, 2H<sub>2</sub>O, verliert sein W. bei langem Stehen im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *C-Phenylosotriazol*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (Formel V.). B. beim Erhitzen von 1,5 g

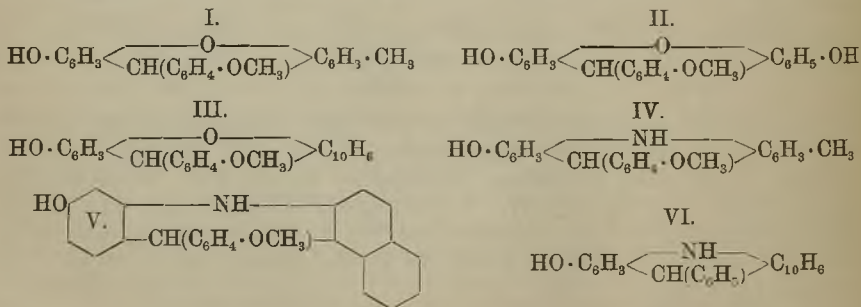


Phenylosotriazolcarbonsäure im Ölbad auf 210—215°. Schuppen (aus wss. A. oder Bzl.) von sauren und basischen Eigenschaften, F. 143—145°. Ag-Salz, l. in verd. Alkalien, daraus durch SS. fällbar. Chlorhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·HCl, weißes Krystallpulver, F. um 140°, unl. in k. W. — *Osootriazolcarbonsäure* (Formel VI.). B. wie die eben beschriebene Verb. Krystalle (aus W.), F. 219°, bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. (Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 563—69. 1/5. Palermo. Chem. Inst.) ROTHE-Cöthen.

Sidney Nirdlinger, E. K. Marshall jr. und S. F. Acree, *Notiz über die Reaktionen von Diazoalkylen mit 1-Phenyl-2-methylurazol.* (Vgl. Amer. Chem. Journ.

43. 358. C. 1910. I. 1976.) Nach Unterss. von MARSHALL ist das Verhältnis der gebildeten Ester verschieden, je nachdem, ob die bei 0° bezw. -70° frisch aus den Salzen in Freiheit gesetzte S. oder die einige Zeitlang sich selbst überlassen gewesene S. reagiert. Es soll untersucht werden, ob diese Veränderung durch eine Umlagerung von 2 oder mehreren tautomeren Formen, wie Vff. annehmen, oder durch langsame Veränderungen der Ionen, Salzbildung, Polymerisation etc. bedingt wird. Bei dem Ag-Salze des 1-Phenyl-2-methylurazols ist das Verhältnis N-Ester : O-Ester bei der Einw. von CH<sub>3</sub>J in 40%ig. A. nahezu das gleiche, wenn das Ag-Salz suspendiert oder gelöst ist. Wird 1-Phenyl-2-methylurazol durch HCl bei -70° aus dem Na-, Zn- oder Ag-Salze in alkoh.-äth. Lsgg. bei Ggw. von Diazomethan in Freiheit gesetzt, so ist das Verhältnis N-Ester : O-Ester in allen Fällen praktisch dasselbe, und zwar ca. 87 : 13. 1-Phenyl-2-methylurazol selbst gibt in alkoh.-äth. Lsgg. bei 20°, 0°, -70° das Verhältnis 94 : 6. Dies zeigt, das alle Salze nahezu dieselben Gleichgewichtskonstanten haben, u. daß diese nur wenig von denen der Säure verschieden sind. Das Massengesetz verlangt, daß die Verhältnisse von Keto-Ionen zu Enol-Ionen bei allen Salzen u. der S. in verd. Lsgg. dieselben sind. Was den Unterschied zwischen den Gleichgewichtskonstanten der Salze und der Säure veranlaßt, soll durch weitere Unterss. ermittelt werden. Das Ag-Salz hat nach den Beobachtungen der Vff. zweifellos dieselben Gleichgewichtskonstanten, wie die anderen Salze. Der höhere Prozentgehalt an O : Ester, der aus dem Ag-, Hg- u. Pb-Salze u. Alkylhaloiden erhalten wurde, kann in gewissem Grade durch eine Rk. des nicht dissoziierten Salzes veranlaßt werden. (Amer. Chem. Journ. 43. 424—25. Mai. [8/4.] Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

**Frank George Pope und Hubert Howard**, *Die Kondensation des Anisaldehyds mit Resorcin*. Wie Benzaldehyd (Journ. Chem. Soc. London 97. 78; C. 1910. I. 920) wird auch Anisaldehyd mit Resorcin durch Alkali zu einem Benzhydrol kondensiert, das sich weiter mit Phenolen oder Aminen zu Xanthenen, bezw. Dihydroacridinen kondensieren läßt. — 2,4-Dioxy-4'-methoxybenzhydrol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>, aus 13,6 g Anisaldehyd und 11 g Resorcin bei 4-stünd. Erhitzen mit 25 g NaOH in 250 ccm W. und Ansäuern des mit W. verd. Prod., gelbliche, sehr luftempfindliche, feste Substanz, aus Amylacetat durch Einfiltrieren in PAe. abgeschieden, schm. nicht, l. in Eg., Pyridin, unl. in PAe., ll. in Alkali. Dikaliumsalz, K<sub>2</sub>·C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus verd. A. — Diacetylderivat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus dem Hydrol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Zinkstaub, fast farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, zersetzt sich bei 120°. — Dibenzoylderivat, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, Krystalle aus verd. Essigsäure, zers. sich bei ca. 90°. — 6-Oxy-4'-methoxy-9-phenyl-2-methylxanthen, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (I.), aus 2,46 g 2,4-Dioxy-4'-methoxybenz-

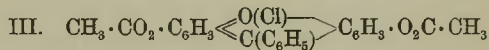
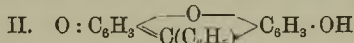
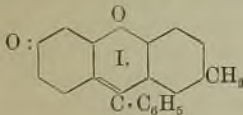


hydrol und 1,08 g p-Kresol bei 4-stünd. Erhitzen mit 1 g ZnCl<sub>2</sub>, luftempfindlicher, flockiger Nd. aus Chlf. durch Einfiltrieren der Lsg. in PAe. abgeschieden, F. 112°.

— *Acetylderivat*,  $C_{23}H_{20}O_4$ , Krystalle aus verd. Essigsäure, F. ca. 130—135° (Zers.). — *3,6-Dioxy-4'-methoxy-9-phenylxanthen*,  $C_{20}H_{16}O_4$  (II.), analog aus dem Hydrol und Resorcin, Nadeln aus verd. A. *Diacetylderivat*,  $C_{24}H_{20}O_6$ , farbloses Krystallpulver aus verd. Essigsäure, F. 140—150° (Zers.). — *8-Oxy-11-p-methoxyphenyl-β-naphthaxanthen*,  $C_{24}H_{18}O_3$  (III.), aus 2,46 g Hydrol und 1,44 g β-Naphthol bei 3-stünd. Erhitzen mit 1 g  $ZnCl_2$  auf 160°, rotes Krystallpulver aus Chlf. + PAe., F. 120°. *Acetylderivat*,  $C_{26}H_{20}O_4$ , braunes Pulver aus Chlf. + PAe., F. 95°.

*8-Oxy-5-p-methoxyphenyl-3-methylidihydroacridin*,  $C_{21}H_{19}O_2N$  (IV.), aus dem Hydrol und p-Toluidin bei 160° in 4 Stunden, farbloses Krystallpulver aus Bzl. + PAe., F. 110°. *Acetylderivat*,  $C_{23}H_{21}O_3N$ , fast farblose Nadeln aus Benzol und PAe., zersetzt sich bei 140°. — *10-Oxy-7-p-methoxyphenyldihydro-α,β-phenonaphthacridin*,  $C_{24}H_{19}O_2N$  (V.), aus dem Hydrol u. β-Naphthylamin bei 160° in 4 Stdn., fast farbloses luftempfindliches Krystallpulver aus Bzl. + PAe. *Acetylderivat*,  $C_{26}H_{21}O_3N$ , fast farbloses Pulver aus verd. Essigsäure, zers. sich bei 110°. — *10-Oxy-7-phenyldihydro-α,β-phenonaphthacridin*,  $C_{23}H_{17}ON$  (VI.), aus 3 g 2,4-Dioxybenzhydrol und 2 g β-Naphthylamin bei 4-stünd. Erhitzen mit 2 g  $ZnCl_2$  auf 200°, roter Nd. aus Chlf. + PAe., F. 116°, ll. in Bzl., Pyridin, A. *Acetylderivat*,  $C_{26}H_{19}O_3N$ , fast farbloses Pulver aus A., zers. sich bei 100°. — Die Farbe der beschriebenen Verbb. rührt von oberflächlicher Oxydation zu Fluoronen, bezw. Akridinen her. (Journ. Chem. Soc. London 97. 972—77. Mai. London. Univ. East London College.) FRANZ.

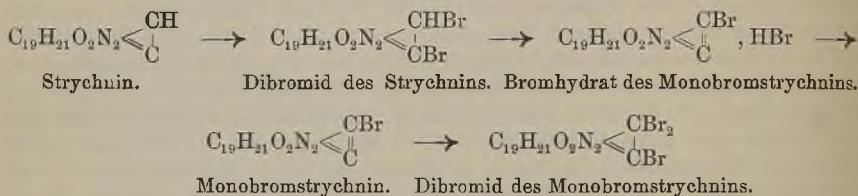
**Frank George Pope und Hubert Howard, Fluorone.** Die im vorst. Ref. beschriebenen Oxyxanthe werden in alkal. Lsg. durch die Luft zu Fluoronen oxydiert. Da nun hierbei aus 6-Oxy-9-phenyl-2-methylxanthen ein in Alkali ganz unl. Fluoron entsteht, so wird dieses p-chinoide Konstitution (vgl. hierzu KROPP, DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 578; C. 1909. I. 1001) haben müssen. Die von v. LIEBIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 534; C. 1901. I. 446) bekämpfte Ansicht KEHRMANN'S, daß *Oxyphenylfluoron* mit DOEBNERS *Resorcinbenzein* identisch ist, dürfte richtig sein, denn DOEBNERS Formel  $C_{18}H_{20}O_3$  läßt sich wahrscheinlich durch  $2C_{16}H_{12}O_3 \cdot 3H_2O$  ersetzen, da nach COHN dargestelltes Resorcinbenzein bei mehrstdg. Erhitzen auf 200° eine so große Erhöhung des C-Gehaltes erfährt, daß der von  $C_{19}H_{12}O_3$  verlangte annähernd erreicht wird. — *9-Phenyl-2-methyl-*



*fluoron*,  $C_{20}H_{14}O_2$  (I.), aus 6-Oxy-9-phenyl-2-methylxanthen, in verd. NaOH gelöst, bei mehrtägigem Durchleiten von Luft durch die Lsg., orangerotes Krystallpulver aus A., F. 201°, swl. in A., Chlf., unl. in wss. Alkalien u. verd. Mineralsäuren. — *3-Oxy-9-fluoron*,  $C_{19}H_{12}O_3$  (II.), analog aus 3,6-Dioxy-9-phenylxanthen, dunkelbraune Schuppen mit tiefblauem Glanz aus A.; die Lsg. in verd. Alkali fluoresciert grün, l. in konz.  $H_2SO_4$ , addiert im HCl-Strom ca. 1 HCl. — *3-Acetoxy-9-phenylfluoron*,  $C_{21}H_{14}O_4$ , dunkelbraunes Pulver aus Chlf. + PAe. — *3,6-Diacetoxy-9-phenylxanthoniumchlorid*,  $C_{23}H_{17}O_5Cl$ , aus 2,88 g 3-Oxy-9-phenylfluoron in Chlf. u. 1,57 g Acetylchlorid, dunkelbrauner Nd. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1023—28. Mai. Univ. of London. East London College.) FRANZ.

**R. Ciusa und G. Scagliarini, Untersuchungen über das Strychnin und Brucin.** Bei Einw. von Brom auf Strychnin in Eg. erhielten Vff. ein *Dibromid*,  $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$ , das in 2 Modifikationen (s. u.) auftritt. In alkoh. Lsg. oder besser beim Kochen

mit W. verwandelt sich das Dibromid in eine isomere Verb., die das *Bromhydrat des Monobromstrychnins*, F. 222°, darstellt. Dieses bereits von BECKURTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1235) und MARTIN (Bull. Soc. Chim Paris [3] 31. 386; C. 1904. I. 1279) beschriebene Monobromderivat addiert in Eg.-Lsg. seinerseits Brom, wobei als Hauptprod. ein *Perbromid* wohl des *Bromhydrats des Monobromstrychnins*,  $C_{21}H_{21}O_2N_2Br, HBr, Br_2, H_2O$ , daneben aber das *Bromhydrat des Dibromids des Monobromstrychnins*,  $C_{21}H_{21}O_2N_2Br, Br_2, HBr$ , und anscheinend das Dibromid des Monobromstrychnins erhalten wird. Entgegen LEUCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1711. 4393; 42. 770. 2494. 2681. 3067. 3703), der im Strychnin eine Doppelbindung des Typus  $\times \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}$  annimmt, legen Vff. den beschriebenen Umwandlungen folgende Formeln zugrunde:



Experimenteller Teil. Beim Sättigen von 10 g Strychnin in 200 ccm Eg. unter Wasserkühlung mit Brom wurde neben geringen Mengen eines *Perbromids*,  $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_3$ , das *Dibromid*,  $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$ , farblose Nadeln (aus überschüssigem A.), F. 122°, erhalten, das mit  $H_2SO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  eine violette Färbung gibt. Beim Umkrystallisieren, besonders aus verd. A., entsteht die stabilere Form  $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_2$ , farblose, monokline Krystalle, F. 260°, l. in w. A. u. w. Eg. Aus der w., wss. Lsg. dieses Dibromids scheidet sich beim Abkühlen das *Bromhydrat* eines *Monobromstrychnins*,  $C_{21}H_{21}O_2N_2Br, HBr$ , Nadeln, aus, aus dessen wss. Lsg. durch KOH das von BECKURTS u. MARTIN bereits beschriebene *Monobromstrychnin*,  $C_{21}H_{21}O_2N_2Br$ , F. 222—223°, abgeschieden wurde. Dieses gibt mit Chloranil in äth.-alkoh. Lsg. eine violette, mit konz.  $H_2SO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  eine flüchtige, rotviolette Färbung, mit Brom ein *Perbromid*,  $C_{21}H_{22}O_2N_2Br_3, H_2O$ , goldgelbe Nadelchen (aus Methylalkohol), bei 200° sich schwärzend, l. in w. Methylalkohol, Essigsäure und Chlf.; dieser gibt mit  $H_2SO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  eine rote Färbung, die sogleich in Grün übergeht; liefert beim Erhitzen mit W. oder besser Hyposulfit unter Bromabspaltung eine Verb. mit 28,4% Brom. In den Mutterlaugen des Perbromids fand sich das Bromhydrat des *Dibromids* des *Monobromstrychnins*,  $C_{21}H_{21}O_2N_2Br, Br_2, HBr, H_2O$ , Krystallpulver (aus Methylalkohol), beim Erhitzen sich schwärzend; aus den methyllalkoholischen Mutterlaugen wird durch KOH das Dibromid des Monobromstrychnins,  $C_{21}H_{21}O_2N_2Br, Br_2$ , weißer Nd. (aus Methylalkohol durch W. oder aus Chlf. durch Lg.) abgeschieden, beim Erhitzen sich schwärzend, ohne zu schm. Entfärbt nicht in verd., schwefelsaurer Lsg.  $KMnO_4$  im Gegensatz zum Strychnin und Monobromstrychnin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 555—61. 1/5. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)                      ROTH-Cöthen.

F. Angelico, *Über das Pikrotoxin*. Bei Einw. von rotem P und HJ auf  $\alpha$ -Pikrotoxin,  $C_{15}H_{18}O_6$ , erhielt Vf. (Gazz. chim. ital. 40. I. 391; C. 1910. I. 2119) neben einer S. der Formel  $C_{15}H_{18}O_4$  ein Keton  $C_{14}H_{16}O_3$  infolge einfach hydrolytischer Wrkg. des HJ. Auch *Pikrotoxin* gibt mit HCl, D. 1,19, verd. mit dem gleichen Volumen W., bei 170° im Einschmelzrohr ein Keton  $C_{14}H_{15}ClO_3$ . Pikrotoxinin,  $C_{15}H_{16}O_6$ , u. Pikrotoxin,  $C_{15}H_{18}O_7$ , die zusammen das Pikrotoxin des Handels bilden,



besitzen demgemäß, da sie ein u. dasselbe Prod. bei gleicher Behandlung liefern, denselben Ring. Das Vorhandensein eines aromatischen Ringes in diesen Verb. bestätigt u. a. ihr Verhalten gegen Alkalien (Bräunung besonders beim Erhitzen oder Durchleiten von O), die B. von Nitroverb., die Abscheidung einer aromatischen o-Dioxyverb. aus einem Bromderivat des Pikrotoxinins (Gazz. chim. ital. **39**. I. 299; C. **1909**. I. 1482).

Experimenteller Teil. Einw. verd. HCl auf Pikrotoxinin und Pikrotin. 2 g der Substanz werden im Einschlußrohr mit 8 ccm HCl, D. 1,19, verd. mit dem gleichen Volumen W., 5 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Aus Pikrotin wie Pikrotoxinin wurden Nadelchen (aus Lg.), bezw. Schuppen (aus A.) der Formel  $C_{14}H_{15}ClO_3$ , F. 114—115°, erhalten, der auch aus dem Gemisch beider Körper, dem Pikrotoxin, entstand. Mit Phenylhydrazin (2 g) in 50%ig. Essigsäure bildet das Keton (1 g) in alkoh. Lsg. das *Hydrazon*  $C_{14}H_{14}O_2(NNH_2C_6H_5)_2$ , gelbe Krystalle (aus A.), F. 196°. — Einw. von  $HNO_3 + H_2SO_4$  auf Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{18}O_4$ . 2 g dieser S. gibt man zu je  $\frac{1}{4}$  g in ein k. Gemisch von 5 ccm  $HNO_3$ , D. 1,48, u. 5 ccm konz.  $H_2SO_4$ . Gelbliche Nadeln (aus Bzl. oder A.),  $C_{13}H_{15}NO_5$ , F. 166°, sehr beständig gegen Oxydations- u. Reduktionsmittel. Beim Erhitzen der in  $NH_3$  gel., mit  $H_2S$  gesättigten Nitrosäure wurde anscheinend ein *Reduktionsprod.*, fast weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 173°, l. in W., ziemlich empfindlich gegen Oxydationsmittel, erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 473—80. 17/4. Palermo. Pharmazeut.-chem. Univ.-Lab.)  
ROTH-Cöthen.

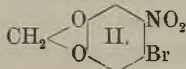
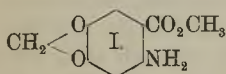
**Amé Pictet und G. H. Kramers**, *Über Papaverin und Kryptopin*. Da das synthetische Papaverin eine Reihe von Farbrrk., die das käufliche natürliche Prod. zeigt, nicht gibt, vermuteten Vff., daß diese Rkk. durch Verunreinigungen des käuflichen Prod. bedingt sein müßten. Eine Probe Handelspapaverin wurde daraufhin genauer untersucht, und es gelang, aus derselben 4% einer anderen Base abzuscheiden, indem aus seiner Lsg. in 95%ig. A. das Papaverin durch Oxalsäure als saures oxalsaures Salz,  $C_{20}H_{21}O_4N, H_2C_2O_4$  (Nadeln, F. 196° unter Aufschäumen, wl. in sd. A., l. in h. W., swl. in k. A. oder W.; l. farblos in  $H_2SO_4$ ) ausgefällt u. die Mutterlauge eingedampft wurde. Das aus dem Oxalat abgeschiedene reine Papaverin gibt nun mit den meisten Alkaloidreagenzien keine Färbung mehr u. verhält sich dem synthetischen vollkommen gleich. Das aus dem Mutterlaugenrückstand gewonnene Alkaloid erwies sich als identisch mit dem Kryptopin, das im vorliegenden Fall als einziger Begleiter des Papaverins die verschiedenen Farbenrk. des käuflichen Prod. bedingte.

Den bisher bekannten Angaben über das *Kryptopin*,  $C_{21}H_{23}O_5N$ , ist Folgendes hinzuzufügen: Prismen, aus 95%ig. A., Amylalkohol oder Pyridin + k. W., prismatische Nadeln, aus Eg. + Ammoniak, F. 218° (unkorr.); wird beim Schm. nicht braun; 1 Tl. l. in ca. 80 Tln. sd. 95%ig. A. und in 455 Tln. bei 15°; zll. in Pyridin, ll. in Eg.; zeigt in alkoh. Lsg. gegen Lackmus schwach alkal. Rk. — Chlorhydrat: ll. in W., wl. in HCl, zll. in Chlf.; Bichromat: gelbe Prismen, ll. in W.; Pikrat: Nadeln, F. 215°; Hg-Salz: farblose Krystalle, F. ca. 185°; Goldsalz: braungelbe Nadeln, schwärzt sich bei ca. 200°, schm. bei 205° unter Zers.; Pt-Salz: Nadeln, F. 204° unter Zers.; Chlorzinndoppelsalz: Nadeln, F. 190° unter Zers. — Verss. der Vff. zur Aufklärung der Konstitution des Kryptopins haben bisher Folgendes ergeben: 1. Es ist eine gesättigte Base, wird von naszierendem H nicht angegriffen und nähert sich also dem Typus des Laudanosins und nicht dem des Papaverins. — 2. Es enthält zwei Methoxye (vgl. auch BROWN und PERKIN, Proceedings Chem. Soc. **1891**. 166; C. **92**. I. 305) und ein am N gebundenes Methyl. — 3. Es enthält daneben höchstwahrscheinlich noch eine Methylendioxygruppe: es entwickelt bei vielen seiner Zers. den Geruch nach Piperonal, gibt mit

$H_2SO_4$  u. Gallussäure die grüne Farbrk. und das Absorptionsspektrum, das LABAT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 745; C. 1909. II. 760), und mit Phloroglucin- $H_2SO_4$  die Rotfärbung in der Kälte, bezw. den Nd. nach kürzerem Erhitzen auf dem Wasserbade, was GAEBEL (S. 168) als charakteristisch für die Methylendioxygruppe angegeben hat. — 4. Das fünfte Sauerstoffatom ist vielleicht an zwei C-Atome gebunden, in ähnlicher Weise wie im Narkotin und Hydrastin.

Am Schluß ihrer Arbeit führen Vff. in einer Tabelle die Farbrk. auf, die mit Kryptopin, käuflichem, gereinigtem und synthetischem Papaverin in der Kälte beobachtet wurden (vgl. Original). Aus derselben ergibt sich, daß die Farbrk. der untersuchten Probe Handelspapaverin genau dieselben sind wie die des Kryptopins, nur weniger intensiv. Ein Gemisch von 96 Tln. reinem Papaverin u. 4 Tln. Kryptopin verhält sich genau wie käufliches Papaverin. Von allen Rkk. gehören nur zwei (Reagens von LAFON: sehr helle, gelbgrüne Färbung, die bald gelb wird; Reagens von MARQUIS: langsam hellrosa, dann braun) dem Papaverin an, die aber im Gegensatz zu den anderen sehr schwach u. wenig charakteristisch sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1929—35. 28/5. [18/4.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) BUSCH.

**E. Oertly und Amé Pictet, Über einige Derivate der Piperonylsäure.** Vff. stellten dieselben als Ausgangsmaterial zu synthetischen Verss. in der Reihe der Isochinolinalkaloide dar. — *Piperonylsäuremethylester*,  $C_9H_8O_4 = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CO_2CH_3$ ; Nadelchen, aus w. Methylalkohol, F. 53°; mit Wasserdämpfen flüchtig; ll. in A. und Methylalkohol, Ä., PAe.,  $CCl_4$ . — *Mononitroderivat*,  $C_9H_7O_6N$ , B. aus dem Methylester mit rauchender  $HNO_3$  und Eg. unter Eiskühlung oder durch Esterifizierung der Nitropiperonylsäure; weiße Nadelchen, aus sd. A., unl. in W. und PAe., zwl. in Ä., ll. in w. A. und Methylalkohol, wl. in k. — *Aminopiperonylsäuremethylester*,  $C_9H_9O_4N$  (I), B. durch Reduktion der Nitroverb. mit einer mit HCl gesättigten Lsg. von Zinnchlorür in Eg.; silbergraue Nadelchen, aus h. W., F. 108°; fast unl. in k. W.; ll. in h. W., A., Ä. und PAe. Die Stellung 6 der Aminogruppe, die durch Überführung der Verb. in Hydrastsäure bewiesen wird, muß auch die Nitrogruppe in der *Nitropiperonylsäure* von JOBST u. HESSE (LIEBIGS Ann. 199. 70), sowie im *Nitropiperonal* von FITTIG u. REMSEN (LIEBIGS Ann. 159. 134) einnehmen. — *Cyanpiperonylsäuremethylester*,  $C_{10}H_7O_4N = (CH_2O)_2C_6H_3(CO_2CH_3) \cdot (CN)$ , B. aus Aminopiperonylsäuremethylester durch Diazotieren in salzsaurer Lsg. und Eintragen in eine Lsg. von Kupfersulfat u. KCN; hellgelbe Nadeln, aus verd. A., F. 135—136°; zll. in A., l. in W., sl. in Bzl. Gibt bei 2-stünd. Kochen mit 10%ig. HCl *Hydrastsäure*,  $C_8H_8O_6 = (CH_2O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ . Beim Nitrieren des Hydrastsäuremonomethylesters mit rauchender  $HNO_3$  u. Eg. bei 10° entsteht unter Entw. von  $CO_2$  der oben beschriebene *Nitropiperonylsäuremethylester* (F. 102°).



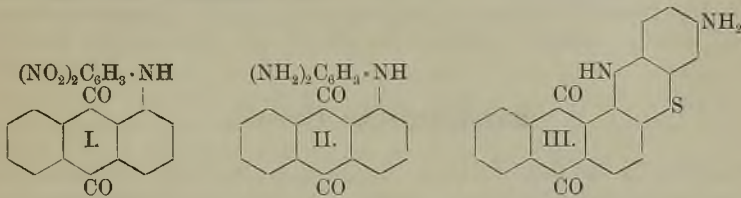
*Brompiperonylsäuremethylester*,  $C_9H_7O_4Br$  (analog Formel I.); B. durch Esterifizierung der von OELKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

24. 2593) aus Brompiperonal bereiteten Brompiperonylsäure oder aus oben beschriebenen Aminopiperonylsäuremethylester durch Diazotieren in bromwasserstoffsaurer Lsg. und Zers. mit Kupferbromür; farblose Krystalle, aus Methylalkohol, F. 87—88°; unl. in k. W., flüchtig mit Wasserdämpfen. Damit ist bewiesen, daß in der Brompiperonylsäure, sowie im Brompiperonal von FITTIG und MIELCK (LIEBIGS Ann. 152. 49) das Br die Stellung 6 einnimmt. — Bei der Nitrierung von Brompiperonylsäure bei 0° mit rauchender  $HNO_3$  und Eg. entsteht unter Entw. von  $CO_2$  ein *Nitrobrommethylenbrenzcatechin*,  $C_7H_4O_4NBr$ , dem wahrscheinlich die Konstitution II. zukommt; gelbe Nadelchen, aus verd. A., F. 87°; unl. in Alkalien und Sodalsg., etwas l. in h. W., zwl. in Ä., flüchtig mit Wasserdämpfen. — Aus

dem Brompiperonylsäuremethylester erhält man unter denselben Bedingungen eine *Mononitroverb.*  $C_9H_8O_6NBr = (CH_2O_2)_2C_6HBr(NO_2) \cdot COOCH_3$ ; gelbe Nadelchen, aus verd. A., F. 131°; etwas l. in h. W., wl. in k., ll. in w. A. und in Ä. Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium in alkoh. Lsg. den entsprechenden *Aminobrompiperonylsäuremethylester*,  $C_9H_8O_4NBr$ , grauweiße Nadeln, aus h. W., F. 92°; ll. in A., Ä. und sd. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1336—40. 28/5. [18/4.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.)

BUSCH.

Ed. Laubé und J. Libkind, *Versuche zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. V. (IV. vgl. LAUBÉ, KÖNIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3874; C. 1909. I. 26.) Die Vff. versuchten, ausgehend vom 2',4'-Diamino-1- bzw. 2-anilinoanthrachinon zu (bisher nicht bekannten) Thiazinderivaten der Anthrachinonreihe zu gelangen. Die 1-Verb. reagiert verhältnismäßig leicht, die 2-Verb. liefert verschiedene Prodd. und nur ganz wenig eines S-haltigen Körpers, was mit den bisherigen Erfahrungen in der Anthrachinonreihe übereinstimmt. Bei der Kondensation mit Schwefel wird eine  $NH_2$ -Gruppe abgespalten. Die basischen Eigenschaften dieser Thiazinderivate sind stark zurückgedrängt. Es ist fraglich, ob diese Verbb. wahre Thiazinfarbstoffe sind.



2',4'-Dinitro-1-anilinoanthrachinon,  $C_{20}H_{11}O_8N_3$  (I); aus 1-Aminoanthrachinon, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Kupferacetat oder Cu-Pulver in Nitrobenzollsg. bei 4—6-stdg. Sieden; braune, seidenglänzende Nadelchen (aus Eg.); F. 341° (korr.); sil. in h. Anilin, Nitrobenzol und Dimethylamin, l. in Eg. u. Pyridin, zwl. in Bzl., Toluol u. Chlf.; l. in konz.  $H_2SO_4$  grün, beim Erwärmen braun. — 2',4'-Dinitro-2-anilinoanthrachinon, analog aus 2-Aminoanthrachinon dargestellt; gelbe, seidenglänzende Nadelchen (aus Nitrobenzol); F. 275° (korr.); zll. in h. Pyridin; l. in konz.  $H_2SO_4$  rotviolett, in der Durchsicht blau; gibt mit  $Na_2S$ -Lsg. beim Sieden 2',4'-Diamino-2-anilinoanthrachinon,  $C_{20}H_{15}O_2N_3$ ; schwarze Nadeln (aus Eg.); F. 255°; sil. in Pyridin, Nitrobenzol u. Anilin mit gelbroter Farbe, swl. in Chlf.. Bzl. u. Toluol mit gelber Farbe; zum Teil l. in h. konz. HCl. — 2',4'-Diamino-1-anilinoanthrachinon (II); entsteht ebenso aus 2',4'-Dinitro-1-anilinoanthrachinon; undeutliche, rotviolette Krystalle (aus Eg.); F. über 350°; ll. in Nitrobenzol, Pyridin, wl. in Chlf. u. Xylol; färbt Baumwolle in der Küpe violett. — 1-Anthraquinon-2-thiazin,  $C_{20}H_{12}O_2N_2S$  (III); aus 2',4'-Diamino-1-anilinoanthrachinon, S-Blumen u.  $Na_2S$  bei 150—200° nach etwa 6 Stdn.; färbt Baumwolle in sehr echten grünen Tönen an. Bei der Darst. bleibt ein Farbstoff in  $Na_2S$ -Lsg. gelöst. — Bei der 2-Verb. bleibt ein großer Teil des Farbstoffs in der  $Na_2S$ -Lsg. gel. Die Lsg. des Farbstoffs in  $Na_2S$  färbt Baumwolle direkt in echten braunen Tönen an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1730—34. 11/6. [25/5.] Univ. Lab. Genf.)

BLOCH.

Marston Taylor Bogert, *Übersicht über neuere Untersuchungen in der Chinazolingruppe*. (Denkschrift zur 20-Jahrfeier der CLARK-Univ., Worcester, Mass. 14/9. 1909.) Zusammenfassende Darlegung der vom Vf. und seinen Mitarbeitern seit 1900 ausgeführten Unterss. über *Chinazoline*, *Thiochinazoline* und *Naphthotetrazine*. (Letzte Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 119; C. 1910. I. 748.)

**A. Kossel, Über das Agmatin.** Agmatin,  $C_5H_{14}N_4$ , ist eine aus Heringssperma isolierte Base, die voraussichtlich aus Arginin durch fermentative  $CO_2$ -Abspaltung entstanden ist, und der demgemäß die Konstitution eines *Amidobutylenguanidins*  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot C : (NH) \cdot NH_2$ , zugeschrieben werden muß. Die Darst. erfolgte aus Heringsmilch, die 10 Stdn. mit 800 ccm W + 40 ccm konz.  $H_2SO_4$  bei 4 Atmosphären Druck erhitzt wurde. Zur Isolierung wurde das Filtrat des  $HgSO_4$ -Nd. (Alloxurbasen) mit  $Hg(NO_3)_2$  gefällt und mit  $Ba(OH)_2$  gesättigt. Der mit  $H_2S$  zerlegte Nd. wurde in saurer Lsg. mit  $AgNO_3$  von Arginin befreit und dann in  $Ba(OH)_2$ -gesättigter Lsg. mit  $AgNO_3$  ausgefällt. Der in  $H_2SO_4$ -saurer Lsg. entsilberte Nd. wurde in das Pikrat übergeführt, dieses durch Umkrystallisieren von Protonpikraten befreit und schließlich in das Sulfat und in das in rosettenförmig angeordneten Blättchen krystallisierende Carbonat übergeführt. Aus diesem konnten das Pikrat, das Chloraurat,  $C_5H_{14}N_4$ ,  $2HCl$ ,  $2AuCl_3$  (gelbe Nadeln aus W.), das Sulfat,  $C_5H_{14}N_4$ ,  $H_2SO_4$  (lange, doppeltbrechende Nadeln, F. 224—225°, uncorr., zl. in W., swl. in A.), das Chloroplatinat (ll. in W.) u. das Chlorhydrat (ll. in W.) dargestellt werden. Das Pikrat (Nädelchen) ist am wenigsten l. in W. Phosphorwolframsäure fällt das Agmatin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 257—61. 30/5. [17/5.\*] Heidelberg.) GUGGENHEIM.

### Physiologische Chemie.

**Eva Mameli und Gino Pollacci, Verfahren zur Sterilisation lebender Pflanzen für physiologische und pathologische Versuche.** Die bisher zu Sterilisationsverss. benutzten Mittel, Waschen mit sterilisiertem W. u. einigen Desinfektionsmitteln, wie  $HgCl_2$ ,  $HCl$ , Cu- und Fe-Salzen etc., erwiesen sich entweder als ungenügend oder aber als schädlich für die Pflanzen. Vf. empfehlen auf Grund von Verss. an *Salvinia auriculata* und *Lemna major* die Anwendung von  $H_2O_2$ -Lsgg. (bis über 3%ige Lsgg.), die, ohne die Pflanzen zu beschädigen, sehr gute Sterilisationswrkg. zeigten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 569—74. 1/5. Pavia. Botan. Inst.) ROTH-Cöthen.

**Guido Borghesani, Über das Verhältnis der Methylpentosane gegenüber den Pentosanen in einigen Arten von Pflanzensamen.** Vf. hat bei Unterss. verschiedener Sorten von Sojabohnen und Mais gefunden, daß das Verhältnis von Pentosanen: Methylpentosanen als wirkliche spezifische Konstante anzusehen ist. Der Mittelwert betrug bei Sojabohnen 6,18 (6,04—6,30) u. bei Mais 5,40 (5,37—5,42). (Journ. f. Landw. 58. 77—79. 17/5. Bologna.) MACH.

**Emil Abderhalden, Notiz zum Nachweis peptolytischer Fermente in Tier- und Pflanzengewebe.** Zum Nachweis intracellulärer Fermente (vgl. ABDERHALDEN, PRINGSHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 180; C. 1901. I. 1797) in Tier- u. Pflanzengewebe empfiehlt Vf. das in früheren Mitteilungen beschriebene Seidenpepton „ROCHE“ u. die von ABDERHALDEN u. KEMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2737; C. 1907. H. 462) dargestellten tryptophanhaltigen Polypeptide. Den Indicator für das Vorkommen von Fermenten bildet im ersteren Falle das Auftreten makroskopisch sichtbarer Tyrosinkristalle, in letzterem das Positivwerden der Bromrk. Für tierische Gewebe ist die 1., für pflanzliche die 2. Methode vorzuziehen. Vorläufige Unterss. haben ergeben, daß Niere, Lunge, Dünndarm u. Ovarium eine besonders reichliche Tyrosinabscheidung zeigen, während die Muskeln ein bedeutend

geringeres Spaltvermögen aufweisen. — Bei Querschnitten durch Pflanzenstämme zeigten speziell die Gefäße Violettfärbung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 137—39. 30/5. [30/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**A. W. Van der Haar**, *Untersuchungen über Pflanzenperoxydasen. I. Eine neue Methode der Peroxydasengewinnung.* BACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 364; C. 1910. I. 842) macht keine Angaben über die physiologische und allgemein chemische Reinheit seiner Oxydasen und sagt nichts über die Rkk. und Methoden, mit welchen er die Abwesenheit von Mn in der Asche konstatierte. Trotzdem die vom Vf. benutzte Reinigungsmethode weiter geht als die BACHsche, war es nicht möglich, die Hederaperoxydase bis auf weniger als  $\frac{1}{1000}$  mg von Mn zu befreien. Durch die stets angewendete Mennige-Salpetersäurereaktion läßt sich noch  $\frac{1}{1000}$  mg *Manganoxyd* in 1 cem Fl. nachweisen. Ehe nicht die Analysenmethode BACHs bekannt ist, kann man nicht beurteilen, ob wirklich völlig manganfreie Prodd. vorlagen. — Bei Kartoffelperoxydase wird durch fraktionierte Fällung ein großer Teil der koagulierbaren Eiweißstoffe nicht entfernt; es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß BACHs Präparate fremde Eiweißstoffe enthielten.

Vf. beschreibt eingehend die Gewinnung von *Kartoffelperoxydase* aus den Knollen von *Solanum tuberosum*; die Methode hat nur die A.-Fällung mit der BACHschen gemein. Die Lsg. der mit A. gefällten Peroxydase in chloroformhaltigem W. gab einen Nd., der entfernt wurde. Nach dem Dialysieren wurde die Peroxydase von sehr verd. Essigsäure nicht mehr verändert. Man machte schwach essigsauer und filtrierte von dem reichlichen Nd. ab; das Filtrat gab eine starke Rk. Nach wiederholter Dialyse gab Pb-Acetat keine Trübung mehr, und doch enthielt die Lsg. viel koagulierbares *Eiweiß*, das bei 90° koaguliert werden konnte, ohne daß die Peroxydase ihre Wrkg. verlor. Schließlich entstand beim Sieden keine Trübung mehr. Kartoffelperoxydase wird also bei 80° nicht unwirksam, wie allgemein für *Enzyme* angenommen wird; sie wird nur unwirksam bei Fällungen. Auch Mineralsäuren gegenüber ist die reine Peroxydase nicht mehr so empfindlich wie die unreine. Die Substanz gab noch schwache Eiweißreaktionen. Jedenfalls gehört die Kartoffelperoxydase nicht zu den koagulierbaren Eiweißstoffen. Es ergaben sich 2,2% Asche; der Mangengehalt nach der *Mennige-Salpetersäurereaktion* betrug 0,0003% der Peroxydase oder 0,015% der Asche. — Bei einer neuen Versuchsreihe bestimmte man bei jedem Reinigungsfortschritt die Wrkg. der Peroxydase (aus 25 kg Kartoffeln) auf Pyrogallol quantitativ; gleichzeitig wurde eine Aschenbest. gemacht und in der Asche das Mn bestimmt. Die Ergebnisse dieser Verss. sind im Original in 3 Figuren graphisch dargestellt, aus denen man den Zusammenhang zwischen oxydierender Kraft und Mangengehalt erkennen kann. Es zeigt sich, daß irgend welche Beziehung zwischen beiden nicht besteht; beim geringsten Mangengehalt war die oxydierende Wrkg. am größten. — Analoge Resultate ergaben sich bei der Peroxydase aus den Blättern von *Hedera helix*; in diesem Falle genügte die Reinigung nach BACH u. TSCHERNIAK mit basischem Pb-Acetat. Auch die *Hederaperoxydase* gehört nicht zu den koagulierbaren Eiweißstoffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1321—27. 28/5. [15/4.] Utrecht [Holland.]) JOST.

**A. W. Van der Haar**, *Untersuchungen über Pflanzenperoxydasen. II. Die Hederaperoxydase, ein Glucoprotein.* Die gereinigte Peroxydaselsg. hatte folgende Eigenschaften: Daraus abgeschiedene Substanz hatte fast 2% Aschengehalt; 100 mg gaben 107 mg Purpurogallin; beim Kochen der Lsg. entstand keine Trübung, desgleichen nicht in der mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigten w. Lsg. Amylase, proteolytische Fermente, Reduktase und Emulsin waren nicht anwesend. Vorhanden war viel Peroxydase neben wenig *Katalase* und sehr wenig *Invertase* (?). Mit Sublimat

entstand keine, mit Essigsäure und Ferrocyankalium eine schwache Trübung. MILONS und die Xanthoproteinreaktion fielen positiv aus, ebenso die Biuretreaktion (blauviolett). SS. gegenüber erweist sich die untersuchte Lsg. haltbarer als die unreine Lsg. Gegen *Blausäure* ist die Peroxydase wenig empfindlich, desgleichen gegen *Sublimat*, mehr gegen *Schwefelwasserstoff* (besonders in unreiner Form). — Die Peroxydase enthält organisch gebundenen N und S, keinen P. — Nach dem Kochen mit 3%ig. HCl reduzierte die Lsg. FEHLINGSche Lsg. stark. Aus dem abgespaltenen Kohlenhydrat ließ sich ein Osazon gewinnen (Krystalle aus verd. A.; F. 165°). Auf Grund obiger Eigenschaften ist anzunehmen, daß ein Glucoprotein vorliegt. Der Mn-Gehalt ließ sich bis auf 0,00023% herunterdrücken. — Bei der gereinigten Peroxydase aus Kartoffeln konnte nach Einw. von Mineralsäure gleichfalls ein stark reduzierendes Kohlenhydrat nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1327—29. 28/5. [15/4.] Utrecht [Holland].) JOST.

**Harold Rogerson**, *Die Bestandteile der Blüten von Trifolium incarnatum* (vgl. POWER, SALWAY, Journ. Chem. Soc. London 97. 231; C. 1910. I. 1266). Der alkoh. Extrakt der getrockneten Blüten von *Trifolium incarnatum* liefert bei der Behandlung mit Wasserdampf eine kleine Menge eines nach *Furfuraldehyd* riechenden äth. Öles,  $D_{20}^{20}$  0,9597,  $\alpha_D = -1^\circ 48'$  (1 dm). Die im Destillationsgefäß neben einem Harz zurückbleibende wss. Lsg. gibt an Ä. kleine Mengen von *Benzoessäure*, *Salicylsäure*, *p-Cumarsäure*, *Quercetin* u. *Pratol* (l. c.) ab; Amylalkohol entzieht ihr darauf ein neues  $\beta$ -Glucosid, *Incarnatrin*,  $C_{21}H_{20}O_{12}$ , gelbliche Nadeln mit  $3H_2O$ , erweichen bei 165°, zers. sich bei 242—245°; beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  liefert es Quercetin; schließlich enthält die wss. Lsg. noch einen Zucker, der Glucosazon liefert. Der in h. A. l. Teil des Harzes wird erst mit PAe., dann mit Ä. extrahiert; letzterer enthält *Trifolianol* (l. c.). Der in A. wl. Anteil des Unverseifbaren vom PAe.-Extrakt besteht aus *Hentriacontan*, Blättchen aus Essigester, F. 68°, u. einem A. *Incarnatylalkohol*,  $C_{34}H_{70}O$ , Nadeln aus einem Gemisch von Essigester und A., F. 72—74°, der mittels des sauren Phthalsäureestersalzes isoliert wurde u. mit dem von SUNDWIK (Ztschr. f. physiol. Ch. 26. 58; C. 98. II. 1180) im Hummelwachs gefundenen A. identisch ist; *Benzoylderivat*, Nadeln aus A., F. 58—60°. Aus der alkoh. Mutterlauge dieser beiden Verbb. scheidet sich beim Konzentrieren ein *Phytosterin*,  $C_{27}H_{46}O$ , Nadeln mit  $1H_2O$  aus Essigster + verd. A., F. 135—136°,  $[\alpha]_D = -41,7^\circ$  (0,2478 g wasserfreier Substanz in 20 cem der Lsg. in Chlf.) ab. — *Acetylderivat*, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 124—125°,  $[\alpha]_D = -43,9^\circ$  (0,1860 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.). An Fettsäuren wurden Palmitin-, Stearin- u. Linolensäure, sowie kleine Mengen von Öl- und Isolinolensäure gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1004—15. Mai. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)

FRANZ.

**C. v. Seelhorst**, *Über den Trockensubstanzgehalt junger Weizenpflanzen verschiedener Varietät*. Die Vermutung, daß die Winterfestigkeit der Sorten im Zusammenhang mit dem Trockensubstanzgehalt der jungen Pflanzen steht, wurde durch die zwei Jahre hindurch ausgeführten Unterss. bestätigt; die winterharten Sorten hatten einen relativ hohen Gehalt an Trockensubstanz u. umgekehrt. (Journ. f. Landw. 58. 81—82. 17/5. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

**M. Javillier**, *Über die Wanderung der Alkaloide in die Pflropflinge von Solaneen auf Solaneen*. Es wurden gepfropft: Belladonna auf Kartoffel, Tabak auf Kartoffel, Belladonna auf Tomate und Tomate auf Belladonna, und zwar wurde im ersteren Falle einfache, in den übrigen Fällen gemischte Pflropfung angewandt. Beim gemischten Pflropfen läßt man bekanntlich auf der Unterlage einen oder mehrere Blattriebe stehen, kneift sie aber ab, um eine zu kräftige Entw. derselben auf

Kosten des Pfropflings zu vermeiden. Der Nachweis des Atropins in der Kartoffel mißlang, ebenso derjenige des Nicotins, dagegen ließ sich in dem Falle, wo Belladonna auf Tomate gepfropft worden war, Atropin auf physiologischem Wege in der Tomate schwach, aber unzweifelhaft nachweisen, während der Nachweis des Atropins in der auf Belladonna gepfropften Tomate bei der Frucht sowohl chemisch, wie auch physiologisch mit voller Sicherheit gelang, bei den Stengeln und Blättern aber negativ ausfiel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1360—63. [23/5.\*])

DÜSTERBEHN.

**J. Capus und J. Feytaud**, *Über eine Methode zur Bekämpfung der Cochylis und Eudemis*. Verss. mit nicotinhaltinger Kupferbrühe und melassehaltiger BaCl<sub>2</sub>-Lauge ergaben, daß die beste Zeit zur Bekämpfung dieser beiden Mikrolepidopterae zwischen dem Ausschlüpfen der Schmetterlinge und dem Erscheinen der Larven liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1351—52. [23/5.\*])

DÜSTERBEHN.

**Eva Mameli und Gino Pollacci**, *Untersuchungen über die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs in den Pflanzen*. Die Frage über die Assimilationsfähigkeit der höheren Pflanzen für den atmosphärischen Stickstoff ist durchaus noch nicht entschieden. Diesbezügliche Verss. an Pflanzen wie Anthurium, Salvinia, Lemna, Tradescantia, Salvia, Begonia, Cannä etc. ergaben, daß die Pflanzen zu dieser Assimilation befähigt sind, allerdings nicht alle in gleicher Weise. Die von den Vff. bei ihren Verss. erhaltenen Zahlen lassen sich natürlich nicht verallgemeinern, da z. B. bei Verss. über die Absorption des N aus einer bestimmten Luftmenge die beobachtete Gewichtsabnahme an N vor allem von der Entw. und der Zahl der vegetativen Organe der Pflanzen abhängt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 501—4. 17/4. Pavia. Botan. Univ.-Inst.)

ROTE-Cöthen.

**E. Fauré-Frémiet**, *Physikalisch-chemische Studie über die Struktur der Kerne vom granulösen Typus*. Die Chromatin genannte intranucleäre Substanz in den normalen Kernen der lebenden Speicheldrüsenzellen der Hydrocoriceen befindet sich im Zustand kolloidaler Lsg. Ihre Struktur ist an die alkal. oder saure Rk. des Mediums gebunden und ist mit sehr verd. SS. oder Alkalien vom Hydrogel bis zum Hydrosol reversibel variierbar. Unabhängig von diesen physikalischen Veränderungen erleidet das Chromatin unter dem Einfluß von Alkalien irreversible chemische Veränderungen, welche daraus eine unl., viscose Substanz machen, die Tröpfchen bildet, welche mit den Zellkernnucleolen Ähnlichkeit besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1355—57. [23/5.\*])

GUGGENHEIM.

**Tosaku Kinoshita**, *Über den Cholingehalt tierischer Gewebe*. Vf. prüfte zunächst das Verhalten des Cholins gegenüber verschiedenen Reagenzien u. Fällungsmitteln. Die an reinem Cholinchlorhydrat (KAHLBAUM) ausgeführten Unterss. ergaben das Resultat in der umstehenden Tabelle.

Zur quantitativen Darst. des Cholins aus tierischen Geweben wurde ein auf dem LOHMANNschen Cholindarstellungsverfahren basierender Vorgang benutzt.  $\frac{1}{2}$ —1 kg des Organbreies wurde mit dem doppelten Volumen angesäuerten W. ausgekocht, koliert; die Extraktionsfl. eingengt, schließlich im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Ä. entfettet, dann mit 95%ig. A. ausgekocht. Die alkoh. Extrakte wurden im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand wiederholt mit absol. A. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wurde mit absol.-alkoh. Platin- oder Quecksilberchloridlsg. gefällt, der Nd. mit H<sub>2</sub>S zerlegt, am Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig W. aufgenommen, filtriert, die Lsg. auf ca. 10 cem eingengt mit einem Überschuß 10%ig. wss. Goldchloridlsg. gefällt u. unter Lichtabschluß in die Kälte gestellt, der körnige Nd. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln

(siehe Original) gewogen. Die Reinheit der Goldverb. des Cholins wurde durch quantitative Best. der darin enthaltenen Methylgruppen kontrolliert. Die bisher

Reaktion und Reagenzien	Konzentration der Lsg. in % bei der eine Rk.		Verhältnis von 1 Teil Sub- stanz zum Wasservolumen wobei Rk.	
	noch erhalten wird	nicht mehr erhalten wird	noch erhalten wird	nicht mehr erhalten wird
Alloxankr. . . . .	0,04	0,03	1 : 2 500	1 : 3 333
Kaliumjodid nach STANEK .	0,00 005	0,00 004	1 : 2 000 000	1 : 2 500 000
KRAUTSches Reagens . . .	0,04	0,03	1 : 2 500	1 : 3 333
FLORENCEsche Rk. . . . .	0,04	0,03	1 : 2 500	1 : 3 333
Abs. alkoh. gesätt. Subli- matlsg. . . . .	0,00 005	0,00 004	1 : 2 000 000	1 : 2 500 000
Wss., gesättigte Sublimatlg.	0,03	0,2	1 : 3 333	1 : 5 000
Abs. alkoh. gesättigte Platin- chloridlg. . . . .	0,00 005	0,00 004	1 : 2 000 000	1 : 2 500 000
10%ig. Phosphorwolfram- säurelg. . . . .	0,03	0,02	1 : 3 333	1 : 5 000
Wss., gesättigte Cadmium- chloridlg. . . . .	0,02	0,01	1 : 5 000	1 : 1 000 0
10%ig. wss. Goldchloridlg.	0,1	0,09	1 : 1 000	1 : 1 111

untersuchten Organe (Dünndarm, Pankreas, Milz, Muskel, Leber, Niere, Lunge vom Rinde) weisen einen zwischen 0,01—0,03 % schwankenden Cholingehalt auf. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **132**. 607—31. 24/5. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

**Carl Vögtlin und Walter Jones**, *Über Adenase und ihre Beziehung zu der Entstehung von Hypoxanthin im Organismus*. Vff. gelangen auf Grund ihrer Verss., sowie durch Diskussion anderer Arbeiten zur Ansicht, daß die *Desamidasen* u. besonders *Adenase* bei der B. der endogenen Harnsäure nicht unbedingt vorhanden sein müssen (vgl. JONES, Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 383; C. **1910**. I. 1890). Hierfür spricht auch das Auftreten von Harnsäure im Rattenharn, während Rattenorganextrakte keine Purinfermente enthalten, und das Fehlen von Harnsäure im Affenharn, trotz des V. von Purinfermenten in den Affenorganextrakten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 250—56. 30/5. [28/3.] Baltimore. Lab. f. Pharmakol. u. physiolog. Chem. JOHNS HOPKINS UNIV.) GUGGENHEIM.

**Kan Kato**, *Über das Verhalten des Glykogens im Eierstocke der Frösche zu den verschiedenen Jahreszeiten*. Aus den Unterss. ergibt sich, daß der Gehalt an *Gesamtglykogen* im Körper der Frösche im Herbst, zu einer Zeit, wo die Nahrung schon sehr spärlich ist, das Maximum (im Mittel 1,2401%) erreicht. Der Gesamtgehalt an Glykogen nimmt auch während der Wintermonate nur wenig ab, erst bei der herannahenden Laichzeit zeigt sich eine stärkere Abnahme. Das Leberglykogen erreicht sein Maximum ebenfalls in den Monaten Oktober und November; zu dieser Zeit ist nicht viel weniger als die Hälfte des Gesamtglykogens in der Leber vorhanden. Von September bis zur Laichzeit nimmt der Gehalt der Tiere an Eierstockglykogen zu, während gleichzeitig das Gesamtglykogen und das Leberglykogen abnehmen. Es ist mehr als die Hälfte des Gesamtglykogens, was die Frösche ihren Eiern bei der Laichung mitgeben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **132**. 545—79. 24/5. Greifswald. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**Max Bleibtreu**, *Glykogen im Froscheierstock. Bemerkungen und Ergänzungen zu der vorstehenden Arbeit von Kan Kato*. Verss. an *Rana fusca* konnten wie



oben (s. vorstehendes Ref.) hohen Glykogengehalt im Eierstock der Frühjahrsfrösche bei kleinem Glykogengehalt der Leber feststellen. Die absolute Menge des Leberglykogens ist bei den Männchen sehr viel größer als bei den Weibchen. Die Verhältnisse bei *Rana esculenta* sind ganz ähnlich. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 132. 580—99. 24/5. Greifswald. Physiolog. Inst. d. Univ.)  
 ROMA.

**S. Baglioni**, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. Einwirkung des Magensaftes auf das Zein und das Gliadin*. II. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 609; C. 1908. II. 185.) Nach den Untersuchungen wirkt der Magensaft eines Hundes in doppelter Weise auf das Gliadin, indem er einmal es in einfachere Proteinverb. (Peptone, Gliadosen) zerlegt und in der darauffolgenden Phase diese in kompliziertere Verb. überführt. Diese zweite Rk. des Magensaftes kann man verhindern, wenn man vorher die Fl. auf 92° erhitzt, so daß es sich anscheinend um eine wahre enzymatische Wrkg handelt. Zein widersteht weit mehr als Gliadin der Verdauung, bezw. der Umwandlung in peptonartige Verb., Gliadosen und Zeosen. Während die ersteren bei weiterer Einw. des Magensaftes in kompliziertere Proteinverb. übergehen, bleiben die Zeosen unverändert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 512—17. 17/4.)  
 ROTH-Cöthen.

**Ernst Masing**, *Zur Frage der Bedeutung des Eisens für die tierischen Oxydationen*. Fe-Bestst. an den Geschlechtsprodd. niederer Tiere ergaben nur ganz geringe, auf Verunreinigungen zurückführbare Spuren von Fe. Der Ansicht, daß das Chromatin der Zelle stets Fe enthalte, und daß die Oxydationsprozesse an die Ggw. von Fe gebunden seien, fehlt danach der reale Boden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 262—64. 30/5. [8/5.] Neapel. Zoolog. Station, u. Heidelberg. Med. Klinik.)  
 GUGGENHEIM.

**H. v. Hoesslin** und **E. J. Lesser**, *Über die Zersetzung der Cellulose durch den Inhalt des Coecums des Pferdes*. In Übereinstimmung mit SCHEUNERT konnten Vff. nachweisen, daß die Zers. der Cellulose im Kolat des Inhaltes des Pferdecocums auf die Tätigkeit an Mikroorganismen zu beziehen ist. (Ztschr. f. Biologie 54. 47—53. 12/5. Halle a. S. Physiolog. Inst. u. mediz. Klinik.)  
 ROMA.

**Ernst Heilner**, *Über den Einfluß der subcutanen Fettzufuhr auf den Eiweißstoffwechsel. Ein Beitrag zur Frage der subcutanen Ernährung*. Durch subcutan beigebrachtes Fett (Olivenöl) in einer den Tagescalorienbedarf deckenden Menge wird (bei Kaninchen) die Eiweißzersetzung deutlich gesteigert. Die Fetters. vom Körper wird nicht beeinflußt. (Ztschr. f. Biologie 54. 54—63. 12/5. München. Physiol. Inst.)  
 ROMA.

**Don R. Joseph** und **S. J. Meltzer**, *Der hemmende Einfluß des Magnesiums auf die direkte Erregbarkeit von Froschmuskeln und die antagonistischen Effekte von Natrium und Calcium auf diesen Einfluß* (vgl. MELTZER, AUER, Zentralblatt f. Physiol. 21. 788; C. 1908. I. 1307). Lsgg. von MgSO<sub>4</sub> setzen die direkte und die indirekte Erregbarkeit von Froschmuskeln durch Induktionsströme herab. Na stellt die direkte, Ca nach Na oder mit Na zusammen auch die indirekte Erregbarkeit her. Wenn das Mg vom Lymphsack her an die Muskeln kommt, so genügt das im Blut und in der Lymphe enthaltene Na, um eine Hemmung der direkten Erregbarkeit zu verhindern, bezw. bei gleichzeitiger Injektion von CaCl<sub>2</sub> die indirekte Erregbarkeit wieder herzustellen. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 7—8. 2/4. [17/3.] New York. Physiol.-pharmakol. Abteilung des ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)  
 GUGGENHEIM.

**Angelo Pugliese**, *Die Zusammensetzung des Blutes, die Harnabsonderung und die Lymphbildung nach intravenöser Injektion von Kolloidlösungen, allein und zusammen mit Krystalloiden.* Werden Kolloide (Gelatine und Gummi arabicum) in Mengen von 0,6—1,0 g pro kg Tier in 4—17 ccm W. gelöst in die Venen injiziert, so halten sie längere Zeit ihr Lösungswasser im Blute zurück und führen einen Übergang von W. aus den Geweben ins Blut herbei; ferner vermindern sie den osmotischen Druck des Blutes, verhindern die Harnsekretion und verringern die Lymphbildung. Über die Wrkg. der gleichzeitigen intravenösen Einfuhr von Kochsalz vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 54. 100—52. 12/5. Mailand. Lab. f. exper. Physiologie d. K. tierärztl. Hochschule.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**M. Rosenblatt und Frau M. Rosenblatt**, *Einfluß der Saccharosekonzentration auf die paralysierende Wirkung gewisser Säuren bei der alkoholischen Gärung.* (Forts. von ROSENBLATT und ROZENBAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 309; C. 1909. II. 1363.) Vff. haben im weiteren Verlauf ihrer Unterss. den Einfluß der Saccharosemenge auf die alkoh. Gärung in Ggw. von  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , Essigsäure und Oxalsäure studiert. Die Konzentration der Zuckerlsg. betrug 1,25, 2,5, 5, 10 und 12,5%. Die Säuremenge entsprach entweder dem l. c. festgestellten Grenzwert, bei welchem die Gärung völlig aufgehoben wurde, bezw. einer sehr viel geringeren Konzentration oder einer zwischen beiden liegenden Menge. Es ergab sich, daß der Zucker die Hefe gegen die Wrkg. der SS. schützt, und zwar in um so stärkerem Maße, je größer die Zuckermenge ist. Dieser Schutz tritt aber erst von einer gewissen Säurekonzentration an in die Erscheinung; er ist am größten in der Nähe der die alkoh. Gärung völlig hemmenden Säuremenge. Es ließ sich feststellen, daß bei 10% Zucker zweimal mehr  $H_2SO_4$  und viermal mehr Essigsäure zur völligen Aufhebung der Gärung notwendig sind, als wenn nur 1,25% Zucker zugegen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1363—66. [23/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**Niro Masuda**, *Zur Kenntnis der Invertinwirkung.* Die Resultate der auf den Unterss. SALKOWSKIS (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 124; C. 1909. II. 1068) basierenden Arbeit werden vom Vf. in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Der Zusatz von Hefegummi zu gummifreien oder schwach gummihaltigen Lsgg. von Invertin befördert deren Wirksamkeit in den ersten 24 Stdn. in merklichem, aber nur geringem Grade. — Beim Aufbewahren von Invertinlsgg. (Hefefiltraten) nimmt ihre Wirksamkeit in den ersten 24 Stdn. bis auf 70% ab, dann fällt sie äußerst langsam, selbst bis zum 30. Tage. Die Entw. von Bakterien hat dabei keinen Einfluß. Monate alte, völlig verfaulte Lsgg. zeigen immer noch eine ziemlich starke Wirksamkeit. — In 10%ig. Zuckerlsgg. bildet sich etwas mehr Invertzucker als in 5%iger. Die Quantität des Invertzuckers wächst mit der Steigerung des Fermentes, aber nicht proportional. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 145—51. 30/5. [12/4.] Berlin. Chem. Abteil. des Pathol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**Vaudremer**, *Einwirkung einiger Mikroben auf das Tuberkulin.* Beitrag zur Kenntnis des Tuberkulins. Auf Nährböden, die zur Verhinderung der B. von S. einen Zusatz von  $Na_2CO_3$  besaßen und 2—4% Rohrtuberkulin enthielten, wurden verschiedene Mikroben gezüchtet. Die Giftigkeit des in den Nährböden enthaltenen Tuberkulins war nur bei den proteolytischen Kulturen vermindert oder aufgehoben; Pepton angreifende Mikroorganismen ließen das Tuberkulin ungeschwächt. Das Toxin des Tuberkulins scheint daher ein Toxalbumin zu sein, welches aus dem

Körper der Tuberkelbacillen stammt. (Ann. Inst. Pasteur **24**. 189—95. März. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

**H. Vallée** und **L. Guinard**, *Physiologische Eigenschaften der Extrakte des kondensierten und sensibilisierten Kochschen Bacillus*. Das Serum hyperimmuner Pferde fällt die verschiedenen Tuberkuline, Bacillenextrakte und die Bouillons der Kulturen der KOCHSchen Bacillen. Diese Fällungen erwiesen sich für den tuberkulösen tierischen und menschlichen Organismus als unschädlich und sollen auf ihre therapeutischen Wirkg. geprüft werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1140—42. 2/5. [25/4.\*].) GUGGENHEIM.

**G. Baudran**, *Kochsche Bacillen. Glycerophosphatnährboden. Maximale Dosen von Eisen und Mangan*. Eine Bouillonkultur, die anfänglich 3 g anorganischen und 2,6 g organischen P enthielt, zeigte nach beendeter Entw. 4,9 g organischen und 0,6 g anorganischen P. Diese Verschiebung in der P-Verteilung ist bedingt durch die B. von Lecithinsubstanzen. Natriumglycerophosphat allein genügt nicht für die Entw. der Bakterien. Vf. verwendete als Nährboden 2,24 g Natrium-, 0,6 g Kalium-, 1,2 g Calcium-, 1,76 g Magnesiumglycerophosphat, 10 g Albumosen Byla, 50 g Glycerin, 4 g Natriumcitrat, 1000 g W. Das Glycerin kann wegbleiben, wenn die Menge des Natriumglycerophosphats und des Citrats verdoppelt wird. Die so erhaltenen Kulturen präcipitieren etwa halb so stark als die gewöhnlichen. — Die Maximaldosis für Fe wurde zu 3,1 g, für Mn zu 3 g festgestellt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 874; C. **1910**. I. 537). (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1200—2. [9/5.\*].) GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**F. Garrigou**, *Über die Gegenwart metalloidischer und metallischer Elemente in den Trinkwässern. Praktische Folgerungen*. Vf. hat sein Verf. zum Nachweis von Metalloiden und Metallen der 3. bis 6. Gruppe (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1002; C. **1910**. I. 2032) auch auf Trinkwässer ausgedehnt und in der Mehrzahl der Fälle positive Resultate erhalten. Vf. ist der Ansicht, daß eine derartige Prüfung der Wässer den Geologen beim Suchen nach erzführenden Lagerungen große Dienste leisten könne. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1374—75. [23/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**A. Juckenack** und **C. Griebel**, *Über den Einfluß strychninhaltiger Nahrung auf Insekten*. Es wurde die Unempfindlichkeit der Mottenraupe, der Mehlmotte und des Brotkäfers gegen Strychnin nachgewiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **19**. 571—73. 15/5. [30/3.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk.) RÜHLE.

**C. Gerber**, *Vergleich zwischen der Wirkungsweise gewisser verzögernder Salze und der Proteine der durch Hitze koagulierbaren Milch auf die Verkäsung durch die Labenzyme der gekochten Milch* (vgl. S. 102). Bekanntlich verzögern Cu, Hg, Ag, Au und die Metalle der Platingruppe in geringen Dosen die Koagulierung der Milch durch die Labenzyme der gekochten Milch ganz beträchtlich. Weitere Verss. haben nun ergeben, daß die Salze dieser Metalle nicht etwa auf das proteolytische Enzym einwirken und dieses zerstören, sondern sich mit dem Casein verbinden und dieses gegen die Labenzyme der gekochten Milch in hervorragendem Maße widerstandsfähig machen. Das Gleiche gilt auch für das *Lactoglobulin* und

*Lactalbumin*, welche ebenfalls nicht auf das Labenzym, sondern auf das Casein einwirken und gleichfalls Verzögerer, aber keine Antikörper sind. Die rohe Milch enthält diese beiden Proteine nicht in freiem Zustande, sondern in Form einer komplexen Verb. mit dem Casein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1357—60. [23 5.\*])

DÜSTERBEHN.

**Karl Aschoff**, *Zusammenstellung der Zusammensetzung der Moste aus dem Nahe-tale und den angrenzenden Gebieten*. Angaben über Mostgewichte und Säuregehalt aus den Jahren 1904, 1907, 1908 und 1909. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 193—200. 30 5. [4 4.] Bad Kreuznach.)

RÜHLE.

**Georges Denigès**, *Über die Gegenwart von Weinsäurerückständen aus Wein in einem antiken Gefäß*. Es handelt sich um ein pipettenartiges Gefäß aus grünem Glas von etwa 60 cem Fassungsvermögen, welches von COURTEAULT bei den Ausgrabungen auf dem alten Kirchhof bei der Kirche Saint-Seurin zu Bordeaux in einem anscheinend aus dem ersten Jahrhundert n. Chr. stammenden Steinsarg gefunden worden ist. Dieses Gefäß muß ehemals Wein enthalten haben, denn es ließen sich Kryställchen von Weinstein, sowie Spuren von Weinfarbstoff und CaCO<sub>2</sub> in demselben nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1330—31. [23 5.\*])

DÜSTERBEHN.

**Roman Dmochowski und B. Tollens**, *Über die Bestandteile des Blumenkohls*. Die Analyse des in Blume (I) und Stiel (II) getrennten Blumenkohls ergab in der lufttrockenen Substanz an W.: I 6,35<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 5,24<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Rohprotein: I 30,14<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 21,79<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Rohasche: I 10,22<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 12,12<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Rohfett: I 2,52<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 1,56<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Rohfaser: I 11,30<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 15,54<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Cellulose I 10,78<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 15,53<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Pentosan: I 8,91<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 11,88<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; Methylpentosan: I 2,67<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 2,80<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; pentosan- u. methylpentosanfreie stickstofffreie Extraktstoffe: I 28,41<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, II 29,08<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. An Kohlenhydraten wurden im Blumenkohl nachgewiesen: Cellulose, Glucose, Fructose, Pentosan u. Methylpentosan. Der Nachweis von Rohrzucker gelang nicht. Die Glucuronsäurerk. nach TOLLENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1788; C. 1908. II. 448) fiel positiv aus. (Journ. f. Landw. 58. 27—31. 17/5. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.)

MACH.

**Adolf Oberndörfer**, *Über Safran*. Veranlaßt durch BEYTHIENS Veröffentlichung (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 363; C. 1910. I. 1803) wird festgestellt, daß der Handel unter Safran nicht die Narben, sondern diese und die Griffel versteht; der elegierte Safran ist kein Naturprod. mehr, sondern ein Fabrikat. Der Vorschlag der „Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker“, daß der sogenannte naturelle Safran höchstens 10% Griffelteile enthalten dürfe, ist unbegründet. (Vgl. JONSCHEK, Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 444; C. 1906. I. 290.) Es empfiehlt sich, für ganzen und gemahlene Safran getrennte Grenzwerte für den Wassergehalt aufzustellen; für ersteren ist es berechtigt, die Grenze auf 16% zu belassen, für letzteren kann sie auf 14% herabgesetzt werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 191—93. 30 5. [15/5.] Mannheim.)

RÜHLE.

**A. Olig. E. Brust und H. Stumpf**, *Zur Kenntnis der Früchte des Jahrganges 1909*. Tabellarische Zusammenstellung von Analysenergebnissen von verschiedenem Beeren-, Stein- und Kernobst unter Berücksichtigung der von BAIER u. NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 675; C. 1907. II. 360) angegebenen Beziehungen. Danach scheint es, als ob für die Unterscheidung der einzelnen Fruchtarten auch die chemische Analyse mit Erfolg herangezogen werden könne. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 558—69. 15/5. [23/3.] Emmerich a. Rh. Staatl. Chem. Unters.-Amt.)

RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

G. Cesàro, *Krystallgestalt und chemische Zusammensetzung des von Moressée dargestellten wasserhaltigen Magnesiumcarbonats. Beziehung desselben zum Lansfordit.* MORESSÉE trennt fabrikmäßig aus dem Dolomit das MgO vom CaO, indem er denselben calciniert, die entstandenen Oxyde mit W. verdünnt und bei 10° und 5–6 Atmosphären Druck mit CO<sub>2</sub> behandelt. Dabei geht MgO zuerst in Lsg. und kann abfiltriert werden; aus dem gekochten Filtrat scheidet sich sehr reines, wasserhaltiges, basisches Magnesiumcarbonat ab. Die unter Druck erhaltene Lsg. liefert bei gewöhnlichem Druck CO<sub>2</sub> und vollkommen durchsichtige oder durch Fe-Verbb. getrübte Krystalle. Dieses *Moresséesche Carbonat* steht in bezug auf Härte zwischen Gips u. Kalkspat, hat D. 1,73 und bildet sechsseitige, monokline, optisch-negative Prismen mit basaler Spaltbarkeit und der Vertikale als optischer Achse;  $\beta = 78^\circ$ . Die optischen und krystallographischen Details sind im Original nachzulesen. Die chemische Unters. ist noch nicht völlig abgeschlossen, eine Analyse führte auf die Formel  $\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , in anderen Fällen wurde etwas mehr MgO gefunden. Auffallenderweise ist das Salz in W. l. im Verhältnis 1 : 267, dabei scheint nach der Unters. des Lösungsrückstandes durch Abgabe von 2H<sub>2</sub>O Zers. in Nesquehonit ( $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) stattzufinden. Das Salz reagiert basisch. Ob und inwieweit beim Entwässern und Lösen CO<sub>2</sub>-Abgabe stattfindet, ist noch nicht hinreichend festgestellt. Wie das Salz, so verhält sich auch die Lsg., aus der es erhalten wurde; aus derselben fiel bei 40–50° lediglich Nesquehonit aus, das Salz mit 5H<sub>2</sub>O fehlte vollständig. Das oben erwähnte, durch Kochen des Filtrats fabrikmäßig dargestellte basische Salz hatte die Zus.  $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 14,6\text{H}_2\text{O}$ , enthält also MgO und CO<sub>2</sub> in demselben Verhältnis wie der Hydromagnesit ( $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und der Lansfordit ( $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ). Zum Schluß macht Vf. auf die nahe krystallographische Verwandtschaft des MORESSÉESchen Salzes mit dem Lansfordit aufmerksam, die besonders bei anderer Orientierung des letzteren hervortritt, und erklärt es für nicht unwahrscheinlich, daß GENTH u. PENFIELD vielleicht ein etwas zers. Salz von der ursprünglichen Zus.  $\text{MgCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  analysiert haben. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 234–65. [9/4\*].) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über das optische Einrollung aufweisende Mineral der holokrystallinen Phosphorite von Quercy.* Da die Isolierung des positiv einachsigen Quercyits  $\beta$  (S. 106) nicht gelang, ließ Vf. durch PISANI zwei an dem Mineral möglichst reiche Proben von Mouillac u. von Castillo de Pelmez analysieren, wobei sich die große chemische Verwandtschaft mit dem Quercyit  $\alpha$  zeigte. Weiter erwies sich der holokrystalline Phosphorittypus aus langen, bald parallel gelagerten, bald auch verfilzten Fasern zusammengesetzt, die sich optisch in derselben Weise eingerollt erwiesen, wie es MICHEL LEVY vom Chalcedon, WALLERANT u. GAUBERT von organischem Verbb. beschrieben haben. Auch hier zeigt sich also diese optische Eigentümlichkeit bei einer innigen Verwachsung zweier Körper wie beim Chalcedon (Chalcedon-Opal). Vf. kündigt an, daß den gleichen optischen Aufbau auch der *Dufrenit* von Rochefort-en-Terre aufweist und bei diesem infolge des intensiven Pleochroismus schon mit einem Nicol konstatiert werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1388–90. [30/5\*].) ETZOLD.

Lukas Waagen, *Die Zink- und Bleierzlagerstätte des Berges Izremec bei Lakatnik (Bulgarien).* Vorwiegend geologische Beschreibung der Lagerstätte, für die metasomatische, auf aufsteigende Lsgg. zurückzuführende Entstehung angenommen.

wird. Analysen des Galenits und Smithsonits sind beigegeben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 131—38. April. Wien.) ETZOLD.

**Guillemain**, *Die bisher bekannt gewordenen Lagerstätten nutzbarer Mineralien des deutschen Schutzgebietes Kamerun*. Von dem Gebiet sind  $\frac{3}{4}$  überhaupt noch nicht geologisch untersucht. Vf. weist hin auf Lehm und Ton (teilweise kaolinartig), vielleicht zur Aluminiumgewinnung geeigneten Laterit (Bauxit), Salz (Solquellen), CO<sub>2</sub>-haltige Quellen, Bittersalzquellen, Natronquellen, Glimmer, reichliche Eisen- und Manganerze, sowie Gold (bisher bloß von theoretischem Interesse). (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 138—42. April.) ETZOLD.

**Fr. Freise**, *Über einige Mineralvorkommen der südlichen Serra dos Aymores, Staat Espirito Santo, Brasilien*. Von besonderem Interesse ist das V. von *Monazit*. Derselbe wurde zunächst in bis 1 kg schweren Brocken gefunden, dann aber durch Schurfe im pegmatitisch struierten Granit in Gestalt schlierenförmiger, 12—80 cm dicker und 1—8 m langer, dichter Erzkörper aufgefunden, auf deren Spalten sich Xenotim, Äschynit, Phenakit, Thorit etc. angesiedelt hatten. Nach der unten stehenden Analyse stellt sich das Material den besten bisher nur in Seifen bekannt gewordenen Vorkommnissen an die Seite. Beschrieben werden weiter noch reiche Gerölle von Zinnstein, Wolframit, Columbit, ferner Seifengold, Graphit in Gängen und Linsen, sowie Kaoline in großer Ausdehnung.

Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	nicht best.
31,21	5,74	9,23	4,22	0,32	1,11	28,36	2,62	1,16	10,14	5,89

(Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 143—46. April.)

ETZOLD.

**F. Beyschlag, G. Einecke und W. Köhler**, *Die Eisenerzvorräte des Deutschen Reiches*. Vf. besprechen die Methoden der Schätzung von Erzvorräten und geben eine ausführliche Schätzung der Eisenerzvorräte von Deutschland und Luxemburg unter Berücksichtigung der Abbauwürdigkeit. (Stahl u. Eisen 30. 857—884. 25/5. Berlin. Geolog. Landesanstalt.) GROSCHUFF.

**H. Bücking**, *Die Basalte und Phonolithe der Rhön, ihre Verbreitung und ihre chemische Zusammensetzung*. Um einen Überblick über die chemische Natur der Rhönbasalte und -phonolithe zu bekommen, stellt Vf. die vorhandenen Analysen zusammen und beseitigt die Lücken durch neue Analysen von DÜRRFELD. Von den einzelnen Gesteinsvarietäten wird das geologische Auftreten (Decken, Ströme, Eruptionskanalausfüllung etc.) und das gegenseitige Altersverhältnis unter Hinweis auf den Wechsel basischen und sauren Materiales besprochen. Behandelt werden in dieser Weise nacheinander Feldspatbasalt mit Dolerit, Nephelinbasalt, Nephelinbasanit, Nephelintephrit, Hornblendebasalt und Trachydolerit (Basaltit), Limburgit, Phonolith. Die Überzahl der vulkanischen Durchbrüche ist seitwärts von Störungsgebieten erfolgt. Bei den Hornblendebasalten werden Analysen der daraus isolierten Gemengteile Hornblende, Augit und Rhönit angeführt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 490—519. [12/5.\*]. Straßburg.) ETZOLD.

**R. Van der Leeden**, *Über das Verhalten der Feldspatresttöne und der Allopahntone gegen Essigsäure*. STREMMER zeigte (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 622. 661; C. 1908. II. 2032), daß den künstlich gemengten Gelen von Tonerde u. Kieselsäure durch verschiedene Lösungsmittel relativ größere Mengen an Tonerde als an Kieselsäure entzogen werden. Vf. dehnte diese Unterss. auf natürliche amorphe, wasserhaltige Silicate aus. In einem elektrisch betriebenen Schüttelapp. werden die mit den festen

Substanzen und mit Essigsäure (6% und 12%) beschickten Flaschen 8 Tage lang in Bewegung erhalten und alsdann die Lsgg. analysiert. Zunächst wird über den Kaolin von ZETTLITZ und den Allophan von Ohio berichtet. Von ersterem gingen 0,2%  $\text{SiO}_2$ , 0,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dagegen 0,4%  $\text{CaO}$  u. 0,5% Alkalien in Lsg. Tonerde und Kaolin waren im Auszug im Verhältnis 1 : 1, im Kaolin dagegen im Verhältnis 1 : 2 vorhanden. Der Allophan von Ohio verlor 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{SiO}_2$ , 0,7%  $\text{CaO}$  und 0,5—0,7% Alkalien. Hier standen (aber nicht bei jedem Vers.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SiO}_2$  im Auszug und im ursprünglichen Material im gleichen Verhältnis (1 : 0,7). Dem Kaolin wurde demnach die Hälfte des Kalkes und  $\frac{1}{4}$  der Alkalien, dem Allophan die Hälfte des Kalkes u. nahezu der gesamte Alkaligehalt entzogen. Die Unterss., welche möglicherweise eine Trennung der beiden Tonarten gestatten, werden fortgesetzt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 289—95. 15/5. Berlin.) ETZOLD.

**J. Thoulet**, *Über die Bestimmung der Farbe des gegenwärtigen und älteren Meeresschlammes*. Die Best. erfolgt mit Hilfe einer kleinen, weißen Holzscheibe, die durch eine Zentrifuge in rasche Umdrehungen versetzt und ganz oder teilweise mit 20 gelben, roten oder schwarzen Sektoren aus Zink bedeckt wird. Es läßt sich auf diese Weise der Verbreitungsbezirk einer submarinen Ablagerung feststellen und in gewissen Fällen sogar annähernd Aufschluß über die Zeit erhalten, in welcher gewisse geologische Erscheinungen ihr Ende gefunden haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1375—77. [23/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**A. S. Eve**, *Die Wirkung von Staub und Rauch auf die Ionisation der Luft*. Zahlreiche Unterss. über die Ionisation der Atmosphäre haben ergeben, daß die Zahl der negativen u. positiven Ionen nicht die gleiche ist. Die einzelnen Ergebnisse zeigen sehr erhebliche Schwankungen. Da zweifellos die atmosphärische Ionisation von dem Gehalt an Staubteilchen abhängig ist, so hat der Vf. deren Einfluß systematisch untersucht. Die Verss. zeigen, daß die Zahl der Ionen in so starkem Maße abhängig ist, daß bei Verwendung einer konstanten Ionisationsquelle, nämlich den  $\gamma$ -Strahlen von Radiumbromid, eine Variation von 50% durch Verunreinigung bewirkt werden kann. Insbesondere kann der Überschub einer Ionenart durch die verschiedene Geschwindigkeit, in welcher sich die Ionen an die Staub- u. Rauchteilchen anlagern, erklärt werden. Im Sommer 1908, in welchem in Canada zahlreiche Waldbrände vorkamen, betrug z. B. die Zahl der Ionen in ccm nur 100, zu gleicher Zeit über dem Ozean bei trockenem Wetter dagegen 1200—1400. Die Verminderung der Ionisation durch Rauch ist nicht durch eine schnellere Wiedervereinigung, sondern durch die Umwandlung kleiner Ionen in große Ionen zu erklären. (Philos. Magazine [6] 19. 657—73. Mai. [Jan.] Montreal.) SACKUR.

**George C. Simpson**, *Elektrische Ströme zwischen Erde und Luft*. Neuere Unterss. haben gezeigt, daß zwischen Atmosphäre und Erdoberfläche eine ständige elektrische Strömung stattfindet. Der Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, diese dauernd zu registrieren. Zu diesem Zweck erwies sich als notwendig, eine von der Erde isolierte Platte dauernd auf dem Potential 0 zu halten und die Elektrizitätsmenge zu messen, welche sie ständig abgibt. Dies gelang durch Verwendung eines Wasserfallkollektors, welcher nach bekannten Prinzipien die von dem isolierten System aufgenommene Ladung fortführte und an ein Elektrometer abgab. Die Einzelheiten der Methode und die Ergebnisse entziehen sich der kurzen Besprechung. (Philos. Magazine [6] 19. 715—25. Mai. Simla. Meteorological Office.) SACKUR.

**Georges Claude**, *Über die Zusammensetzung der Atmosphäre nach dem Durchgang des Halleyschen Kometen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1454; C.

1909. II. 257.) Vf. hat am 17., 19., 20. und 23. Mai eine Änderung in der Zus. der Atmosphäre, soweit es sich um die seltenen Gase von der D. 0,55 handelt, nicht feststellen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1311—12. [23/5.\*])

DÜSTERBEHN.

## Analytische Chemie.

**E. Erdmann** und **H. Stoltzenberg**, *Gasanalyse durch Kondensation*. Vff. haben Verss. angestellt über die Anwendbarkeit der Kondensation von Gasen durch Abkühlung für die quantitative Gasanalyse. In einem hierzu konstruierten App. (vgl. STOLTZENBERG, nachsteh. Ref.) wurden die Gase trocken über Hg gemessen, dann mehrfach durch ein Kondensationsrohr gedrückt, das durch Eintauchen in geeignete Kühlmittel abgekühlt war. Das nicht kondensierte Gas wird mit Hilfe eines Quecksilberniveaufäßes abgepumpt u. gemessen. Das im Kondensationsrohr verdichtete Gas wird vergast u. gemessen. — Als Kühlmittel dienen fl. Luft (Temp. ca.  $-190^{\circ}$ ), fl. O ( $-182,7^{\circ}$ ) schmelzender Ä ( $-117,3^{\circ}$ ), festes CO<sub>2</sub> u. A ( $-78,3^{\circ}$ ) und für dazwischen liegende Tempp. ein Pentankältebad, das durch allmähliches Eintragen von Pentan in fl. Luft unter Rühren erzeugt wird. Die Gewinnung folgender Gase von bekanntem Zus. verlief quantitativ. Methylen von H mittels fl. Luft; Äthylen von O mittels fl. O; CO<sub>2</sub> von O mittels Petankältebad ( $-130^{\circ}$ ), Stickoxydul von O mittels Pentanbad ( $-155$  bis  $-160^{\circ}$ ).

Der Vorzug dieser Methode besteht darin, daß die gasförmigen Bestandteile als unveränderte Substanzen aus der Analyse hervorgehen und einzeln auf Reinheit geprüft werden können, u. ihre Summe dem verwendeten Volumen entsprechen muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1702—7. 11/6. [24/5.] Halle a. S. Univ. Lab. f. angew. Ch.)

ALEFELD.

**H. Stoltzenberg**, *Apparat zur Gasanalyse durch Kondensation* (vgl. vorsteh. Ref.). Das Wesentliche des App. ist der Verdichter, der zwischen einem Meßrohr und einer Gaspipette eingeschaltet ist, und durch den das Gas unter Abkühlung geführt wird. Der Verdichter besteht aus einem dünnwandigen Rohr von 2,5 mm lichter Weite, das mehrfach S-förmige Schlingen bildet (vgl. Fig. im Orig.), die das Zusammenlaufen der Fl. zu einem großen Tropfen verhindern. Bezüglich der Einzelheiten des App. und der Art seiner Verwendung vergleiche man Figuren u. Text im Original. Der App. wird von HUGERSHOFF, Leipzig, fertig geliefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1708—9. 11/6. [24/5.] Halle a. S. Univ. Lab. f. angew. Chemie.)

ALEFELD.

**Robert Stewart** und **J. E. Greaves**, *Der Einfluß des Chlors auf die Bestimmung des Salpeterstickstoffs*. An einer Anzahl von Analysen zeigen Vff., daß schon bei Anwesenheit von 2,638 Tln. Cl pro Million (als Chlorid), die Best. von Salpeter-N mittels der Phenylchdisulfosäuremethode zu niedrige Werte ergibt. Bei Zugabe größere Mengen Cl wird der gefundene Wert konstant u. = ca. 0,9 des wirklich vorhandenen N. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 756—57. Juni. Utah. Experiment-Station. Chem. Lab.)

PINNER.

**George S. Jamieson**, *Über eine neue volumetrische Methode für Kobalt und Nickel*. Vf. benutzt zur Titration eine Lsg., die 20 g K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> im Liter enthält. Zur Einstellung verfährt man folgendermaßen: Drei Portionen einer Ni- oder CO-Lsg. von bekanntem Gehalt, die je ca. 0,1 g Metall enthalten, werden in Bechergläsern mit je 10 cem einer 10%ig. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. und 2—3 g Citronensäure versetzt. Dann gibt man unter Rühren so viel NH<sub>3</sub> zu, daß die Fl. gerade sehr schwach



danach riecht. Ein größerer Überschuß von  $\text{NH}_3$  wirkt schädlich. Man verdünnt auf ca. 100 ccm u. erhitzt auf 65—70°. Nun läßt man unter beständigem Rühren die Lsg. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  hinzutropfen. Nach wenigen Tropfen beginnt das Ni- oder Co-Ferrocyanid auszufallen. Bei fortschreitender Titration bringt man 1—2 Tropfen der Lsg. auf eine weiße, paraffinierte Platte und säuert mit Essigsäure an. Nach kräftigem Rühren wird in gleicher Weise eine zweite Probe angestellt. Man bezeichnet dies Paar als Nr. 1 und merkt sich das verbrauchte Volumen der  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. In dieser Weise wird weitertitriert, bis sich an einem bestimmten Punkte der Reihe in 5 Min. eine grünliche Farbe entwickelt. Zweckmäßig bestimmt man mit der ersten Portion den Endpunkt nur roh, um ihn mit der 2. u. 3. genau festzulegen. — Die Best. von Ni u. Co wird in gleicher Weise wie die Einstellung der Lsg. vorgenommen. — Die Methode ist nicht anwendbar in Ggw. von Cu, Zn u. Mn, sie kann zur *Best. des Ni im Stahl* verwendet werden.

Zur Ausführung der letzteren versetzt man 1,000 g Stahlspäne in einem Kolben von 150 ccm Inhalt mit 10—15 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  (gleiche Gewichtsteile  $\text{HNO}_3$ , D. 1,42, u. W.), bedeckt den Kolben und erhitzt, nachdem die Rk. weniger heftig geworden, bis der Stahl sich gelöst hat. (Event. muß man 2—3 Tropfen konz.  $\text{HCl}$  oder einen Krystall von  $\text{KClO}_3$  zusetzen.) Wenn aller Stahl in Lsg. gegangen ist, gibt man 10 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  zu, erhitzt zum Sieden, versetzt zweimal mit je  $\frac{1}{2}$  g festem  $\text{KClO}_3$  und kocht das Cl fort. Nach dem Abkühlen filtriert man das  $\text{MnO}_2$  im Goochtiiegel ab und titriert im Filtrat das Ni wie oben beschrieben. — Die Anwesenheit von großen Mengen Fe, wie im Nickelstahl verzögert manchmal das Eintreten der Endreaktion. Zweckmäßig stellt man zu Stahltitrationen die Lsg. in Ggw. von etwa ebensoviel  $\text{FeCl}_3$  ein, wie 1 g Stahl entspricht. — Vf. zeigt in einer Anzahl von Analysen die Anwendbarkeit der Methode.

Ferner gibt Vf. eine Modifikation der *Cyanidmethode zur Best. des Ni im Stahle* an (vgl. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1201; C. 1907. II. 1448; CAMPBELL u. ARTHUR, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1116; C. 1908. II. 984). Zur Ausführung verfährt man folgendermaßen: 0,5 g Stahlspäne werden wie bei der Ferrocyanidmethode gelöst. Enthält der Stahl mehr als 0,5% Mn, so entfernt man dies wie oben angegeben. Die salpetersaure Lsg. versetzt man mit 2—3 g Citronensäure und 2 g wasserfreiem  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , dann unter Rühren langsam mit  $\text{NH}_3$ , bis der zuerst gebildete Nd. sich wieder gelöst hat, und die Fl. sehr schwach nach  $\text{NH}_3$  riecht. Hat man zuviel  $\text{NH}_3$  zugesetzt, so muß man mit  $\text{HNO}_3$  wieder nahezu neutralisieren. Man verd. auf 150 ccm, kühlt unter 20° ab, versetzt mit wenigen Tropfen einer 10%ig. KJ-Lsg. und mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ , so viel, daß eben eine deutliche Trübung entsteht. Dann gibt man sehr langsam KCN-Lsg. zu, bis die Trübung gerade verschwindet, und die Fl. goldgelb wird und ca. 5 Min. klar bleibt. — Die KCN-Lsg. kann man mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  einstellen, indem man zu dieser in sehr schwach ammoniakalischer Lsg. etwas KJ zugibt und dann bis zum Verschwinden der Trübung mit KCN titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. entspricht 0,002935 g Ni. Es ist jedoch manchmal vorteilhaft, die Lsg. durch Titrieren eines Stahles von bekanntem Ni-Gehalt einzustellen. — Die Methode gibt gleichfalls zufriedenstellende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 757 bis 761. Juni. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab.) PINNER.

**J. Bertheaume, Über eine neue Methode zur Bestimmung der drei Methylamine und des Ammoniaks im Gemisch.** (Vgl. S. 110.) Bei einer Nachprüfung des Verf. von BRESLER (Der deutsche Zucker 1900. Nr. 42 u. 43) zur Trennung der 4 Basen in 2 Gruppen mittels sd. Chlf. und des Monomethylamins u. Ammoniaks in Form ihrer Sulfate mittels sd. A. stellte sich heraus, daß in der Tat  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  in sd. Chlf. unl., Dimethyl- und Trimethylaminchlorhydrat dagegen l. sind,

vorausgesetzt, daß das Chlf. keine Spur von W. und A. enthält. Eine Trennung des Ammonium- und Monomethylaminsulfats durch sd. A. ist dagegen wegen der Schwerlöslichkeit des letzteren nicht durchführbar. Zerlegt man indessen das Gemisch der 4 Basen zunächst nach BRESLER durch sd. Chlf. in die beiden Gruppen und trennt dann das  $\text{NH}_3$  und Monomethylamin nach FRANÇOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 857; C. 1907. I. 1511) und das Di- u. Trimethylamin mit Hilfe ihrer Perjodide (l. c.), so gelangt man zu brauchbaren Resultaten.

Man wägt etwa 1—2 g der zuvor bei  $110^\circ$  getrockneten Chlorhydrate ab, löst sie dann in etwas HCl-haltigem W., mischt die Lsg. mit mindestens 20 g Quarzsand, trocknet die M. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. zieht sie in einer kleinen Trichterröhre über Glaswolle mit h. Chlf. aus. Die Chloroformlsg. dampft man zur Trockne, wägt den Rückstand, löst ihn in der 2000-fachen Menge W., mißt von dieser Lsg. 200 bis 300 ccm ab, kühlt auf  $0^\circ$  ab und setzt pro 100 ccm mindestens 30 cem einer zuvor auf  $0^\circ$  abgekühlten Lsg. von 12,7 g J u. 15 g KJ in W. ad 100 ccm hinzu. Nach einstündigem Stehen bei  $0^\circ$  saugt man die abgeschiedenen Trimethylaminperjodidkrystalle über Glaswolle ab, wäscht mit 3—4 cem eines Gemisches aus 1 Tl. der Jodjodkaliumlsg. und 3 Tln. W. nach, löst sie in einer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. auf, destilliert die Lsg. in Ggw. von überschüssiger Natronlauge und titriert das Destillat in üblicher Weise. Die Mutterlauge dieser Perjodidkrystalle liefert bei der gleichen Behandlung das Dimethylamin. Der in Chlf. unl. Anteil wird mit h. W. ausgeleigt und die das  $\text{NH}_3$  und Monomethylamin enthaltende Lsg. zur Trennung der beiden Basen dem Verf. von FRANÇOIS unterworfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1251—53. [17/5.\*].) DÜSTERBEHN.

C. Beys, *Über die Bestimmung der Weinsäure in den Naturprodukten.* Man erhitzt 1—2 g der zu analysierenden Substanz mit dem gleichen Gewicht 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 Min. auf dem Wasserbade, verd. die M. nach dem Erkalten allmählich mit 5 Vol. A. und darauf mit 10 Vol. Ä., filtriert und wäscht mit einem Gemisch aus 2 Tln. Ä. und 1 Tl. A. nach. Das Filtrat, welches die Weinsäure enthält, neutralisiert man in Ggw. von Phenolphthalein mit alkoh. Kalilauge (aus 90%ig. A.), setzt darauf zur Verseifung event. vorhandener Weinsäureester weitere 5 bis 10 cem Kalilauge hinzu, erwärmt auf  $38^\circ$  u. gießt nach dem Erkalten die Fl. von dem fest an den Wandungen haftenden Nd. ab. Diese Fl. scheidet auf Zusatz eines großen Überschusses von Eg. die geringe Menge der in ihr enthaltenen Weinsäure als Kaliumditartrat ab, welches abfiltriert u. mit 96%ig. A. gewaschen wird. Den obigen Nd. versetzt man mit 12—15 cem W., erhitzt die M. auf dem sd. Wasserbade, gibt 5 cem Eg. u. nach 5 Min. langem Rühren so viel A. hinzu, daß die Fl. 65% A. enthält. Nach einstündigem Rühren wird filtriert, der Nd. mit 65%ig., später mit 96%ig. A. gewaschen, darauf zusammen mit der oben erwähnten, geringen Menge Ditartrat in sd. W. gel. und nach der Methode von GOLDENBERG-GÉROMONT titriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1250—51. [17/5.\*].) DÜSTERBEHN.

Roman Dmochowski und B. Tollens, *Über eine neue Methode der quantitativen Cellulosebestimmung.* (Vgl. auch RENKER, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 193; C. 1910. I. 1552.) Vf. behandeln die nach dem HENNEBERGSchen WEENDER-Verf. erhaltene Rohfaser noch mit  $\text{HNO}_3$ . Man bringt den in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KOH u. W. unl. Rückstand in einen Goochtiiegel mit Asbest, saugt das W. möglichst ab, übergießt den verlustlos in ein Becherglas von 100 cem gebrachten Tiegelinhalt mit 25—40 cem  $\text{HNO}_3$  (D. 1,15), erwärmt unter Umrühren 1 Std. auf dem Wasserbad bei  $80^\circ$ , bringt die noch gelb gefärbte Substanz in die Schale zurück, saugt mit dem Filtrierknopf ab und kocht mit W. aus, bis die gelbe Farbe verschwunden oder heller geworden

ist. Bei holzartigen, ligninreichen Substanzen behandelt man den Rückstand noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad mit 2%ig.  $\text{NH}_3$ , saugt ab und kocht noch zweimal mit W. aus. Man filtriert schließlich durch Goochtiigel ab, läßt A. und Ä. je  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Std. einwirken und bringt die Cellulose wie üblich zur Wägung. Da  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  u.  $\text{HNO}_3$  die Cellulose etwas angreifen, muß ein Korrektionsfaktor angebracht werden, den Vff. nach ihren Unterss. auf 1,117 berechnen und auf 1,1 abrunden. Dieser „konventionelle Faktor“ wird nur in manchen Fällen nicht richtig sein, im allgemeinen aber nicht weit von der Wahrheit entfernt sein.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Cellulosen waren frei von Lignin und Pentosan, enthielten nur Spuren von Stickstoff u. waren in Kupferoxydammoniak bis auf einige Prozente löslich. Die Cellulosen aus Weizenstroh, Kakaoschalen, Baumwollsaatmehl enthielten außerdem noch etwas von Cellulosederivaten, die in SCHWEIZERS Reagens l. sind, aber nicht vollständig wieder gefällt werden. (Journ. f. Landw. 58. 1—20. 17/5. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) MACH.

**Roman Dmochowski und B. Tollens**, *Über die Anwendung der neuen Cellulosebestimmungsmethode auf Holz und die Materialien der Papierindustrie* (s. vorst. Ref.). Vergleichende Bestst. haben gezeigt, daß das Weender Verf. als solches ungeeignet ist, daß es jedoch, wenn die Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  folgt, bei *Sulfatcellulose*, *Holzschliff* etc. sicher annähernd richtige Werte liefert. Die nach CROSS und BEVAN erhaltenen Zahlen stimmen mit den Resultaten des neuen Verf. einigermaßen überein. CROSS und BEVAN geben indessen keinen Korrektionsfaktor an, obwohl die Cellulose durch Chlor und  $\text{NaOH}$  jedenfalls etwas angegriffen werden muß. (Journ. f. Landw. 58. 21—26. 17/5. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) MACH.

**W. Fleischmann und G. Wiegner**, *Zur Kenntnis des Milchzuckers und seines Verhaltens in wässerigen Lösungen*. Vff. haben die D.D. wss. Milchzuckerlsgg. bis zu Konzentrationen von 69% bestimmt. Die von SCHMOEGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1925; C. 80. 809) bis zu 36% und die von den Vff. für stärker konz. Lsgg. bestimmten Werte lassen sich als Funktion der in Gewichts-% angegebenen Konzentration aus der Formel:  $D_{20}^{20} = 0,9982 + 3,7585 \times 10^{-3} + 1,1284 x^2 \cdot 10^{-5} + 5,8405 x^3 \cdot 10^{-8}$  ableiten. Die Unterschiede der bis zu einem Gehalt von 62,05% beobachteten Werte von den berechneten überschreiten nicht die Grenze der unvermeidlichen Fehler. Als wahrscheinlicher Wert für die D. des reinen fl. Milchzuckers ergab die Berechnung  $D_{20}^{20} = 1,5453$ . Beim Lösen des Milchzuckers in W. findet Kontraktion statt, die von der Konzentration abhängt. Die Kontraktion erreicht ihren höchsten Wert im Betrage von 0,596 ccm für 100 ccm Lsg. bei 20° bei einer Konzentration von 54,03%. Die von PLATO (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1900. 982; C. 1901. I. 142) untersuchten Rohrzuckerlsgg. lassen ebenfalls eine von der Konzentration abhängige Kontraktion erkennen: Höchstbetrag 1,008 ccm bei 58,67%. Nimmt man an, daß die übrigen Milchbestandteile die Kontraktion des Milchzuckers nicht beeinflussen, so beträgt die durch ihn verursachte Kontraktion bei 20° auf 100 g *Kuhmilch* mittlerer Zus. 0,094 ccm (wahrscheinliche Schwankungen 0,077—0,116). Bei der Berechnung des Raumes, den der in der *Milch* gel. fl. Milchzucker einnimmt, ist der Wert  $D_{20}^{20} = 1,5928$  oder  $D_{15}^{15} = 1,6067$  einzusetzen.  $D_{15}^{15}$  des in der *Milch* gel. fl. Milchzuckers wurde unter der Voraussetzung, daß die übrigen gel. Bestandteile die wss. Lsg. des Milchzuckers nicht beeinflussen, sehr nahe gleich dem der gesamten fettfreien Trockenmasse der *Milch* gefunden. Die Ergebnisse der Verss., das Volumen der *Milch* aus der Summe der Volumina der Milchbestandteile zu berechnen, machen es wahrscheinlich, daß  $D_{15}^{15}$  der fl. Eiweißkörper etwa 1,46 beträgt. (Journ. f. Landw. 58. 45—64. 17/5. Göttingen. Lab. f. Chemie u. Bakteriologie d. *Milch* am Landw. Inst. d. Univ.) MACH.

**B. Herstein**, *Die Fehlingsche Lösung. Beitrag zur Geschichte der chemischen Reagenzien*. Ein früher viel gebrauchtes Mittel, Unguentum aegyptiacum, wurde durch Kochen von Grünspan mit Honig in Ggw. von etwas Essigsäure bereitet. Die dabei auftretende Farbenänderung hat zuerst BEAUMÉ untersucht, der den ausfallenden Nd. für metallisches Cu hielt. 1815 zeigte VOGEL, daß der Nd. „Kupferprotoxyd“ ist und durch Kohlenhydrate, aber nicht durch Glycerin gebildet wird. Zum qualitativen Nachweise von Zucker benutzte zuerst TROMMER die alkalische Reduktion des Cu (1842), seine Methode wurde von BARRESWIL 1844 zu quantitativen Bestst. des Zuckers ausgearbeitet, BARRESWIL führte den Zusatz von Tartrat ein. SCHWARTZ und FEHLING haben nur die Details der Methode ausgearbeitet. Dagegen stammt z. B. die Teilung der Lsg. in zwei Teile von späteren, besonders auch von SOXHLET. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 779—84. Juni. Washington, D. C. Bureau of Chem.) PINNER.

**Fritz Kollmeyer**, *Über die biologische Differenzierung von Milch und Milcheiweißkörpern*. Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die Komplementbindungsreaktion ist der Präcipitation bei der biologischen Milchscheidungsreaktion überlegen. Auch mit dieser Methode kommen die verwandtschaftlichen Beziehungen der Milch verschiedener Tierarten durchaus zum Ausdruck. Die Eiweißkörper einer Milch, Casein einerseits und die Albumin-Globulinsubstanz andererseits, lassen sich mit Hilfe der Komplementablenkung differenzieren. Jeder der beiden Eiweißstoffe hat seinen eigenen Artcharakter. Vermöge der hohen Spezifität der Komplementbindung läßt sich mit dieser Methode praktisch die Milch von dem Serum derselben Tierart differenzieren; trotzdem besitzt die Milch gewisse Eiweißstoffe, die biologisch mit solchen des Blutes derselben Tierart identisch sind. Die Kolostralmilch besitzt solche Eiweißstoffe hämatogenen Ursprungs in weit höherem Maße als die gewöhnliche Milch. (Ztschr. f. Biologie **54**. 64—90. 12/5. Düsseldorf. Lab. d. Klinik f. Kinderheilkunde.) RONA.

**E. Ewers**, *Über den Nachweis von Palmfetten in Butter und Schweinefett, sowie von Schweinefett in Butter*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel **19**. 529—43. 15/5. Magdeburg. — C. **1910**. I. 2140.) RÜHLE.

**G. Fendler**, *Nachweis von Cocosfett in Butter und Schweinefett*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel **19**. 544—58. 15/5. — C. **1910**. I. 2140.) RÜHLE.

**V. Hottenroth**, *Analytisches aus der Seifenpraxis*. Zur Best. sehr kleiner Mengen freien Alkalis in Seifen, auf deren genaue Ermittlung in der Praxis z. B. bei Textilseifen in der Seidenfärberei großer Wert gelegt wird, löst Vf. 10 g Seife in einem Kolben in 100—150 ccm destillierten W., das nicht die geringste saure Rk. zeigt, und salzt nach völliger Lsg. mit 50 g Kochsalz aus, wobei man zweckmäßig den durch eine Capillarröhre oder durch ein BUNSENSCHES Ventil verschlossenen Kolben eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Seife völlig ausgesalzen ist, wird möglichst schnell durch ein Faltenfilter in ein 250 ccm fassendes Kölbchen filtriert, zweimal mit reiner h. konz. NaCl-Lsg. nachgewaschen, nach dem Erkalten mit destilliertem W. bis zur Marke aufgefüllt, davon 50 ccm = 2 g Seife in einem l-Becherglas nach Zusatz von  $\frac{1}{2}$  l dest. W. und 15—20 ccm neutraler BaCl<sub>2</sub>-Lsg. (1 : 10) mit  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Methylorange als Indicator bis zur beginnenden Rotfärbung titriert. Das dest. W. ist stets vorher zu titrieren und der Verbrauch an S. von der bei der Seife verbrauchten Menge abzuziehen. Die Rotfärbung des W. benutzt man als Vergleichstyp für die Titration der Seife, d. h. man titriert sie bis zu genau demselben rötlichen Ton, nach-

dem man vorher W. und Seifensg. mit Methylorange genau gleich gelb gefärbt hat. Bei Ggw. größerer Mengen Alkali und z. B. bei Titration mit n.  $H_2SO_4$  ist statt Methylorange zweckmäßig Phenolphthalein als Indicator zu verwenden. (Seifensieder-Ztg. 37. 599—601. 1/6.)  
ROTH-Cöthen.

**H. Malfatti**, *Zur Formoltitration der Aminosäuren im Harn*. Nach den an Hand von Experimenten gemachten Feststellungen werden bei der Ausführung der Formoltitrationsmethode nach HENRIQUES, SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 27; C. 1909. II. 2043, HENRIQUES, Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 1; C. 1909. II. 70) zu hohe Aminosäurewerte im Harn gefunden, weil die gegen Phenolphthalein ausgeführte Formoltitration des  $NH_3$  und der Aminosäuren von diesen Autoren mit dem gegen Lackmus neutralisierten Harn ausgeführt wird, wodurch schwach saure Harnbestandteile als formoltitrierbarer N mit titriert werden. Nach den Darlegungen des Vfs. muß die Formoltitration im Harn von der Phenolphthaleinneutralität ausgehen und besser nur bis zum Auftreten der schwachen Phenolphthaleinfärbung fortgeführt werden. Dann zeigen 100 ccm normaler Harn einen Glykokollgehalt von 40 mg. Die Differenz zwischen den von der Lackmus- und den von der Phenolphthaleinneutralität ausgehenden Titrationswerten bleibt auch nach Entfernung der Phosphate, Carbonate und des Ammoniaks bestehen. Auch Zusatz von 0,2% Glykokoll übt keinen Einfluß darauf aus. Es müssen daher diese Differenzen auf andere Harnbestandteile (Fettsäuren, Phenole) zurückgeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 152—64. 30/5. [17/4.])  
GUGGENHEIM.

**P. Heermann**, *Zur Gewährleistungsfrage des Catechus und des Gambirs*. Die Verhältnisse im Handel mit Catechu u. Gambir werden erörtert, insbesondere wird auf die Unzuträglichkeiten verwiesen, die sich aus dem schwankenden Gehalt an Gerbstoff, der für Rohcatechu etwa 18—40% beträgt, ergeben, und auf die Bestrebungen, eine gleichmäßigere, möglichst hochprozentige Ware auf den Markt zu bringen, die die Gewährleistung für einen Mindestgehalt an Gerbstoff zuläßt. Zur Best. des Gerbstoffgehaltes in Gambir und Catechu für die Zwecke der Seidenbeschwerung kommt das Hautpulververf. u. die technische Beschwerungsprüfung (Färber-Ztg. 19. 4; C. 1908. I. 1746) in Frage. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 220—26. Abt. 3 (papier- und textiltechn. Prüfungen.)  
RÜHLE.

**Felix Fritz**, *Zur Analyse des Linoleums*. Das Verf. von ULZER u. BADERLE (vgl. BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette und Wachsarten, 1908, S. 540—541) zur Analyse von Linoleum ist nicht mit den in der Praxis üblichen Mischungsverhältnissen in Einklang zu bringen. Bei dieser Analysenmethode bleibt ohne Zweifel ein gewisser Prozentsatz Linoleumzement bei der Korksubstanz und den Mineralstoffen, wodurch nach dem Versuchen der Gehalt an Kork im Linoleum zu hoch gefunden wird. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wäre nach dem Erhitzen im Druckrohr vielleicht eine Extraktion mit einem Gemisch von Bzl. u. Chlf. zu empfehlen. Auf Holzmehl, das sehr oft neben Korkmehl benutzt wird, ist bei den angeführten Analysen keine Rücksicht genommen. In welchem Verhältnis beide Stoffe vorhanden sind, läßt sich nach dem Entfernen des Linoleumzementes mit einiger Wahrscheinlichkeit u. Mk. feststellen. Wertvoll wäre es noch, ermitteln zu können, in welchen Mengen Linoxyn, Kaurikopal u. Kolophonium im Linoleumzement enthalten sind. Je mehr Linoxyn im Zement sich findet, um so wertvoller ist er. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 126—27. Juni.)  
ROTH-Cöthen.

**W. Herzberg**, *Normalpapiere 1909*. (Vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 151; C. 1909. II. 874.) Statistische Übersichten über

die im Jahre 1909 seitens der Behörden verlangten und die ihnen gelieferten Papiere. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 212—19. Abt. 3. papier- u. textiltechn. Prüfungen.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**Ernst Stern**, *Über das Abbinden und Erhärten des Zements*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 160; C. 1909. II. 1281.) Es ist die Aufklärung des Abbinde- u. Erhärtungsvorganges in Angriff genommen worden, u. es wurde Einblick in das Gefüge B (l. c.) durch Beobachten des Verhaltens von Zement in Gelatine zu gewinnen versucht. Nach den Ergebnissen der Verss. scheint das Gefüge B ein Kolloid zu sein, in dem Krystalle eingebettet sind. Die Ausführung der Verss. und ihre Ergebnisse sind ausführlich, letztere an Hand von Photogrammen beschrieben. Danach umgibt sich das Zementkorn, sobald es mit W. in Berührung kommt, mit einer sehr schmalen Zone von anfangs vorwiegend kolloidaler Art (Abbinden); nach und nach beginnt Krystallausscheidung, wobei neben  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  vor allem Aluminate, vielleicht auch Hydrosilicate in Betracht kommen. Durch Dialysierverss. wurde nachgewiesen, daß Kalk aus dem Zement in Lsg. geht, und zwar geht dies wochenlang fort; der flockige, bei  $110^\circ$  getrocknete Rückstand enthielt 41%  $\text{CaO}$ , 30%  $\text{SiO}_2$ , 8,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Weitere vergleichende Verss. dienen zur Feststellung, wie sich die Vorgänge im Gefüge B in Seewasser und in Salzlsgg. vollziehen. Die in W. gelösten Dicarbonate begünstigen die Krystallausscheidung, freie  $\text{CO}_2$  verhindert sie. Zusätze von 1%  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  u. a. l. Salzen verzögern das Abbinden. Die verzögernde Wrkg. des Gipses ist, wie auch CANDLOT annimmt, jedenfalls am einfachsten mit der Schwerlöslichkeit des Aluminats in Gipswasser zu erklären, diejenige verd.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. mit der B. der schon von CANDLOT beschriebenen Verb.  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 2\text{CaCl}_2, 16\text{H}_2\text{O}$ . Diese Verb. ist nicht krystallisiert erhalten worden, während die Doppelverb. zwischen Kalkaluminat u. Calciumsulfat in Nadeln krystallisiert. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 173—77. Abt. 4. [Metallographie]) RÜHLE.

**A. Knaff**, *Verwertung von Hochofenschlacken zu Pflastersteinen und Beton*. Vf. berichtet über Verss. der Hochofenkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. (Stahl u. Eisen 30. 827—28. 18/5. Wissen.) GROSCHUFF.

**H. Passow**, *Eignung von Hochofenstückschlacke zur Betonbereitung*. (Vgl. Stahl u. Eisen 29. 1267; C. 1909. II. 1019.) Vf. gibt eine Zusammenstellung der bisherigen Prüfungsergebnisse (Druckfestigkeit) an Beton aus Hochofenschlacke. (Stahl u. Eisen 30. 829—36. 18/5. Blankenese. Hochofenkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) GROSCHUFF.

**H. Adämmer**, *Über Entmischung von Gußeisen*. (Vortrag auf der 12. Vers. deutscher Gießereifachleute in Düsseldorf.) Vf. bespricht einige Beispiele von Saigerungserscheinungen aus der Praxis. (Stahl u. Eisen 30. 898—902. 1/6. [30/4.\*] Hengelo.) GROSCHUFF.

**C. Henning**, *Der Kohlenstaub im Formsand und seine Bewertung*. (Vortrag auf der 12. Vers. deutscher Gießereifachleute in Düsseldorf.) Vf. bespricht die Bewertung des Kohlenstaubes für Gießereizwecke auf Grund von Analysen aus seiner Praxis. (Stahl u. Eisen 30. 906—8. 1/6. [30/4.\*] Heidelberg.) GROSCHUFF.

**W. P. Kaufmann**, *Maisprodukte und Maisstärke und deren Produkte*. Zusammenfassende Besprechung der aus Mais gewonnenen Erzeugnisse, wie Maisöl

u. Maiskeimkuchen (Ölkuchen) u. der beim Abschlämmen der Stärke verbleibenden proteinhaltigen, in festem oder fl. Zustande als Viehfutter verwandten Rückstände. Die Zus. dertiger Erzeugnisse ist:

	Ölkuchen „mais germ cake“, „oil cake“	Futterstoffe, mittlere Zus.		
		„corn-bran“	„gluten meal“	„gluten feed“
Wasser . . . . .	9,50%	8,93%	9,74%	5,78%
Protein . . . . .	21,30 „	10,50 „	31,20 „	22,80 „
Fett . . . . .	13,29 „	2,75 „	2,35 „	1,99 „
Kohlenhydrate. . . . .	45,64 „	65,04 „	54,67 „	62,10 „
Rohfaser . . . . .	8,27 „	12,30 „	1,44 „	6,68 „
Asche . . . . .	2,00 „	0,48 „	0,60 „	0,65 „

Die zunächst gewonnene „grüne Stärke“, die etwa 50% W. und 0,5% Protein enthält, wird durch Inversion unter Druck mittels S. übergeführt in Glucose-sirup (Glucose, Liquid Glucose, Corn Sirup), das ist in einen Dextrin, Maltose u. Glucose, sowie etwa 0,23% Asche u. Protein enthaltenden Sirup von 43—45° Bé.; ferner in Kornzucker (Grape Sugar, Glucose, Solid Glucose), das ist in eine weniger Dextrin und mehr Zucker enthaltende, beim Abkühlen zäh werdende M. von krystallinischem Gefüge; ferner in ein aromatisiertes Gemisch aus Glucosesirup mit etwa 10% Rohrzucker, das als Tafelsirup geschätzt ist (Corn Sirup).

Zur Gewinnung reiner Stärke wird die grüne Stärke nochmals geschlämmt, wobei ihr Proteingehalt von 0,5 auf 0,3% fällt; hierbei wird entweder NaOH zugesetzt, um das Ausfällen des noch zurückgehaltenen Proteins oder das Verseifen von Fett herbeizuführen, oder nicht. Im ersteren Falle entsteht eine reinere und weißere Stärke als im zweiten Falle. Stärke der zweiten Art dient zur Herst. von Backpulvern u. findet Verwendung in der Textilindustrie, sowie in geringem Maße in der Dampfwäscherei. Beide Arten von Stärke geben beim Kochen mit W. eine dicke viscose Paste („thick-boiling“). Eine beim Kochen eine mit W. dünnflüssigere, viel weniger viscose M. gebende Stärke („thin-boiling“ oder „modified“) wird dargestellt durch teilweise Hydrolyse mittels S., u. zwar: 1. nach dem „drying-in process“, wobei Stärkemilch von etwa 22° Bé. mit etwas HCl versetzt und nach dem Absitzen die etwa 42—43% W. und wenig S. enthaltende Stärke bei Temp. unterhalb 65—75° getrocknet wird. Hierbei wird das Gefüge der einzelnen Stärkekörner kaum verändert, es sei denn, daß die Hydrolyse bis zur völligen Umwandlung in Dextrin fortgeschritten ist, u. 2. nach dem „in-suspension process“, bei dem die teilweise Hydrolyse mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl in der Stärkemilch durch Erhitzen auf eine nicht zum Gelatinieren ausreichende Temp. vor sich geht. Dünnkochende Stärke ist von dickkochender selbst u. Mk. nicht zu unterscheiden. Weitere Bemerkungen betreffen die Verwendung von Maisstärke zu verschiedenen industriellen Zwecken. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 527—31. 16/5. [17/2\*].) RÜHLE.

W. Seifert und R. Haid, *Die Einwirkung der Milchkulturen auf den Wein*. (II. Mitteilung.) Im Anschluß an frühere Vers. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 681; C. 1909. II. 2051) wird gezeigt, daß typische Milchsäurebakterien in Reinkultur die Äpfelsäure in CO<sub>2</sub> und Milchsäure umwandeln können, wenn ihnen kein Zucker zur Verfügung steht. Gegen Wein- und Milchsäure sind sie weniger resistent als gegen Äpfelsäure, von der bereits 6‰ das Wachstum vollständig hemmen. Bei Anwendung von *Milch* als *Schönungsmittel* ist nur dann eine B. von Milchsäure aus Zuckerresten oder ein Abbau der Äpfelsäure zu erwarten, wenn der Wein verhältnismäßig arm an Gesamtsäure ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen

Österr. 13. 536—41. Mai. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzucht-Lab. der  
Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) MACH.

**Richard Schwarz**, *Die elektrische Bleiche*. Zusammenfassender Vortrag mit  
Abbildungen technischer Apparate zur Darst. von *Elektrolytbleichlauge*. (Österr.  
Chem.-Ztg. [2] 13. 120—26. 15/5. [29/1.\*] Wien.) HÖHN.

**Frederic Eugene Ives**, *Ein neues System der Dreifarbenphotographie*. Nach  
allgemeinen Bemerkungen über Dreifarbenphotographie beschreibt Vf. eine Ab-  
änderung seines früher (Journ. of the Camera Club 1894. April. London) aus-  
gearbeiteten Verf., nach der die dazu benötigte Zeit von Stdn. auf Minuten redu-  
ziert wird und es jedem möglich ist, danach zu arbeiten. Die Vorteile des Verf.  
werden ausführlich dargelegt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 542—44. 16/5.) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 8n. Nr. 222777** vom 28/7. 1909. [4/6. 1910].

**Emil Müller**, Berlin, *Verfahren, den durch Gaufrage erzeugten Seidenglanz auf  
Gewebe durch Behandeln mit Nitrocelluloselösungen gegen schädigende Feuchtigkeits-  
einflüsse zu schützen*. Es wird als Lösungsmittel für Nitrocellulose oder Celluloid  
*Epi-* oder *Dichlorhydrin* verwendet.

**Kl. 10a. Nr. 222917** vom 3/1. 1908. [10/6. 1910].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 2/1. 1907 ist anerkannt.)

**Samuel B. Sheldon**, Buffalo, New-York, *Verfahren zum Verkoken von Kohle  
in stetigem Betriebe unter Vorwärmung der Kohle und Ausnutzung der Wärme des  
garen Kokes*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Koksofen mit liegenden  
Verkokungskammern nur in seiner der Beschickungsseite zugekehrten Hälfte in ge-  
wöhnlicher Weise beheizt wird, dagegen in der anderen, der Entleerungsseite zu-  
gekehrten Hälfte gekühlt wird, indem durch die hier befindlichen Züge in den  
Kammerwänden Luft geführt wird, die dann zwecks Abgabe der aufgenommenen  
Wärme an die frische Kohle um die vor jeder Verkokungskammer angebrachten  
Vorheizkammern herumgeleitet wird.

**Kl. 12c. Nr. 222830** vom 8/6. 1907. [4/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 219749 vom 21/4. 1906; C. 1910. I. 1073.)

**Johannes Bock**, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Beförderung des Wach-  
tums von Krystallen durch Krystallisation in Bewegung*. Das Verf. ist dadurch ge-  
kennzeichnet, daß in dem in die krystallisierende Fl. zurückzuführenden Kondensat  
Nährsubstanz aufgelöst wird. Man kann entweder abgemessene Mengen der Sub-  
stanz in dem Kondensat lösen oder aber einen bestimmten Teil des Kondensats  
durch einen Überschuß der Substanz hindurchlaufen lassen, um auf diesem Wege  
eine bestimmte Menge der Nährsubstanz in Lsg. u. damit in die krystallisierende  
Fl. hinein zu bringen.

**Kl. 12g. Nr. 222878** vom 4/4. 1907. [7/6. 1910].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 31/12. 1906 ist anerkannt.)

**Edward Goodrich Acheson**, Stamford Township, Canada, *Verfahren zur Be-  
handlung von durch tanninhalige Lösungen in feste Teilchen aufgelösten und in*



einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, suspendierten Stoffen, wie Graphit, Kienruß usw. Das Verf. besteht darin, daß die in aufgeschlossenen. in einer Fl., z. B. W., suspendierten feinsten Teilchen mit einem Mittel, z. B. Salzsäure, Alaun od. dgl., weiterbehandelt werden, das die B. von Flocken aus den feinsten Teilchen veranlaßt, die sich als solche niederschlagen. Der so erhaltene Nd. wird ausgewaschen und getrocknet. Das erhaltene, die Form eines sehr feinen Pulvers aufweisende Material läßt sich für die verschiedensten Zwecke verwenden. Als besonders geeignet für die Flockenbildung erweist sich Alaun. Setzt man diesen der Fl., in der die feinsten Teilchen suspendiert sind, zu, so tritt sofort die Flockenbildung ein, und schon nach wenigen Minuten haben sich die feinsten Teilchen sämtlich am Boden des zur Anwendung kommenden Gefäßes niedergeschlagen. Aus dem Nd. können Gegenstände geformt werden, die nach ihrer Trocknung genügend fest werden und bei einer Erhitzung von  $940^{\circ}$  genügend hart werden, um für Tiegel u. dgl. verwendet werden zu können. In der Patentschrift ist die Anwendung von Graphit, Kienruß, Tonerde, amorphem Siliciumcarbid und von Siloxikon angeführt.

**Kl. 12i. Nr. 222680** vom 17/6. 1909. [4/6. 1910].

**Eberhard Brauer**, Leipzig, *Verfahren zum Konzentrieren von Salpetersäure*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Benutzung von Phosphorsäure oder von Arsensäure für sich oder im Gemisch miteinander oder mit ihren Salzen als Entwässerungsmittel. Aus einem Gemisch von 65%ig. Salpetersäure mit Arsensäure erhält man zuerst eine Fraktion von 97%ig. Salpetersäure; zuletzt destilliert reines W. über.

**Kl. 12i. Nr. 223026** vom 31/7. 1909. [10/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220539 vom 16/2. 1909; vgl. C. 1910. I. 1397.)

**Badische Anilin- & Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Nitriten in Nitraten mittels Salpetersäure*. Das Verf. ermöglicht, selbst bei wechselndem Nitritgehalt eine kontinuierliche Darst. von Nitratlsg. in einfacher Weise. Es beruht darauf, daß man die bei der Zersetzung der Nitrit-, bezw. Nitratnitratlsg. durch Absorption zurückgewonnene Salpetersäure unmittelbar wieder mit neuer Nitrit-, bezw. Nitratnitratlsg. mischt und gleichzeitig einen geringen Säureüberschuß ständig zulaufen läßt. Dieses Verf. bewirkt ohne weiteres, daß Nitrit und S. auch bei wechselndem Nitritgehalt der Lsg. stets — von der kurzen Zeit der Einstellung abgesehen — in richtigem Verhältnis zusammentreten. Nimmt z. B. die Nitritkonz. der Lsg. ab, so würde bei gleichbleibendem Salpetersäurezufluß ein unnötiger Säureüberschuß in die Nitratlsg. gelangen. Da jedoch nur die dem Nitritgehalt äquivalenten Mengen nitroser Gase entwickelt werden, kann in dem Absorber auch nur eine dem Nitritgehalt entsprechende Menge Salpetersäure zurückgewonnen werden, wodurch sich der Säurezufluß von selbst auf den Nitritgehalt der Lsg. zurückreguliert. Wird im anderen Falle der Nitritgehalt größer, so wird durch den mit der Absorbersäure gleichzeitig einfließenden Säureüberschuß bewirkt, daß in den Absorber eine erhöhte Menge nitroser Gase gelangt, so daß die Konz. der Absorptionssäure steigt und sich wiederum von selbst auf den erhöhten Nitritgehalt der zu zersetzenden Lsg. einstellt.

**Kl. 12k. Nr. 222918** vom 12/11. 1908. [13/6. 1910].

**Frederick William Frerichs**, St. Louis, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniak*. Das Verf. zur Herst. von reinem Ammoniak aus unreinen Ammoniakgasen oder unreinen, flüchtigen Ammoniakverbb. ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Einwirken unreiner Ammoniakgase oder unreiner, flüchtiger Ammoniakverbb. auf saures Ammoniumsulfat unreines Ammoniumsulfat hergestellt

wird, dieses sodann so hoch erhitzt wird, bis die darin enthaltenen organischen Stickstoffverb. in Ammoniumsulfat umgewandelt sind, worauf das so behandelte Ammoniumsulfat durch Erhitzen bis auf 300—400° in saures Ammoniumsulfat, Pyrosulfat und reines Ammoniak übergeführt und schließlich das dabei erhaltene saure Ammoniumsulfat und Pyrosulfat von neuem unreinen Ammoniakgasen ausgesetzt wird. Eine Ausbildung dieses Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das anfänglich angewendete, saure Ammoniumsulfat durch entsprechendes Kaliumsulfat oder eine Mischung von Kalium- und Natriumsulfat ersetzt wird. Das Verf. läßt sich auch auf die Reinigung von *Ammoniumsulfat* oder dessen Doppelverb. mit Kalium- und Natriumsulfat anwenden.

**Kl. 12n. Nr. 222838** vom 4/5. 1909. [6/6. 1910].

**Robert Steiger**, Legnano, Ital., *Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Zinnchlorid aus Zinnoxid*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte, bezw. fein gepulverte *Zinnoxid* oder Zinnerz innig gemischt mit Kohle bei 250—350° der Einw. eines trocknen Gemisches gleicher Raumteile Kohlenoxyd und Chlor ausgesetzt wird. Das erhaltene *Zinnchlorid* ist beinahe völlig frei von fremden Bestandteilen. Die geringen Mengen von gelöstem Chlor werden durch Zusatz von etwas *Zinnchlorür* oder dergleichen oder aber, ebenso wie etwa vorhandene andere Verunreinigungen, durch Dest., die bei wasserfreiem *Zinnchlorid* keine Schwierigkeiten bietet, entfernt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

**Kl. 12o. Nr. 222741** vom 23/3. 1909. [4/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 221112 vom 1/4. 1908; C. 1910. I. 1660.)

**C. H. Boehringer Sohn**, Nieder-Ingelheim a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung von konzentrierter Milchsäure aus milchsauren Kalk enthaltenden Lösungen*. Die *Calciumlactat*slg. wird bis zur völligen Trockne eingedampft und die erhaltene, nahezu wasserfreie M. in pulverförmigem Zustande in eine gewisse Menge, zweckmäßig auf etwa 50—60% erwärmter *Milchsäure* von beispielweise 60% eingetragen, der man entweder schon vorher die zur Zers. des milchsauren Kalkes erforderliche Menge Schwefelsäure zugefügt hat, oder der man diese nachträglich zusetzt. Nach dem Filtrieren der Lösung von dem ausgeschiedenen Gips wird eine *Milchsäure* erhalten, deren Gehalt erheblich höher ist als der der Ausgangsmilchsäure. Man kann auch das trockene *Calciumlactat* in *Milchsäure* bei etwa 60° unter Rühren eintragen und alsdann die Zers. bewirken.

**Kl. 12o. Nr. 222809** vom 28/10. 1908. [6/6. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der  $\beta, \beta$ -dialkylierten Propionsäuren*. Es wurde gefunden, daß die Derivate der  $\beta, \beta$ -dialkylierten Propionsäuren der Formel  $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ R_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot COOH$  ( $R_1$  bedeutet Alkyl,  $R_2$  Alkyl mit Ausnahme von Methyl und Äthyl), wie Ester, Amide und Ureide wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzen. Die neuen Körper sind fast geschmacklos. Da sie außerdem vom Magen sehr gut vertragen werden und den Appetit nicht beeinflussen, haben sich die Prodd. als wertvolle Sedativa erwiesen. Sie besitzen die therapeutisch wertvollen Eigenschaften der Isovaleriansäurederivate in erhöhtem Maße. Zur Darst. der neuen Verb. verfährt in der Weise, daß man die  $\beta, \beta$ -dialkylierten Propionsäuren der obigen Formel in üblicher Weise in die Amide, Harnstoffverb. oder Ester überführt.  $\beta, \beta$ -Diäthylpropionsäurechlorid, Kp. 150—155° (aus  $\beta, \beta$ -Diäthylpropionsäure und Phosphortrichlorid), gibt mit wss. Ammoniak das  $\beta, \beta$ -Diäthylpropionsäureamid, F. 127,5°; mit

Harnstoff entsteht  $\beta, \beta$ -Diäthylpropionylharnstoff, F. 197°; mit Menthol in Ggw. von Pyridin erhält man Diäthylpropionsäurementhylester, eine wasserhelle Fl.,  $K_p$ -12 155°.

**Kl. 12 o. Nr. 222919** vom 5/11. 1909. [9/6. 1910].

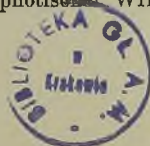
**Johann Walter**, Genf, *Verfahren zum Chlorieren von Methan*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das von Sauerstoff befreite Methan, event. nach Verringerung des Wasserstoffgehaltes durch Verflüchtigung, mit entsprechenden Mengen Chlor vermischt u. die Mischung einer allmählich zunehmenden Belichtung aussetzt. Zweckmäßig wird die Gasmischung während der Belichtung oder zwischen den stufenweise verstärkten Belichtungen abgekühlt. Man leitet z. B. die Gasmischung durch Glasröhren, die weiter fortschreitend immer mehr chemisch wirksame Lichtstrahlen durchlassen, oder durch Glasrohre, die fortschreitend immer näher der Lichtquelle angeordnet sind, oder durch Glasrohre auf die fortschreitend immer länger andauernd Licht geworfen wird, oder durch undurchsichtige Rohre, zwischen denen fortschreitend immer längere Glasrohre eingesetzt sind und zuletzt nur Glasrohre die letzte Belichtung ermöglichen; oder von unten in ein hohes, turmartiges Reaktionsgefäß, in dem sich oben die Lichtquelle, z. B. eine Quarzlampe, befindetet, wobei im unteren Teile noch Roste aus von W. durchflossenen Glasröhren angebracht sind, welche gleichzeitig Kühlung und Lichtzerstreuung besorgen. Für die Kühlung genügt bei engen Glasröhren bloß Luft, bei weiteren werden in diese engere, von W. oder sonstiger Kühlfl. durchströmte Rohre angebracht, auch kann man zwischen den einzelnen Glasrohrängen Kühlelemente, bezw. Kühlkammern einschalten. Die Rohre lassen sich durch mehr oder weniger flache Kanäle, bezw. Kammern ersetzen, bei denen eine oder mehrere Seiten undurchsichtig und zu Kühlflächen ausgestaltet sein können. Die letzte Belichtung, bei der sicher alles Chlor aufgebraucht werden soll, nimmt man am besten durch Uviol- oder Quarzglas ohne Kühlung vor. Arbeitet man mit einer Gasmischung, bestehend aus 1 Vol. Methan und 4 Vol. Chlor, so werden etwa 45% des zur Anwendung gekommenen Chlorgewichtes als Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Wird weniger Chlor genommen, dann bilden sich Chlormethyl, Methylenchlorid, Chloroform, sowie Tetrachlorkohlenstoff nebeneinander, deren Mengenverhältnisse wechseln mit der Chlormenge und Reaktionstemperatur.

**Kl. 12 p. Nr. 222879** vom 25/5. 1909. [8/6. 1910].

**Fritz Ackermann**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Thiodiphenylamin und Derivaten desselben*. Es wurde gefunden, daß Thiodiphenylamin aus Diphenylamin u. Schwefel in kurzer Zeit, mit guter Ausbeute (93% der Theorie) hergestellt werden kann, wenn man dem Gemisch der beiden Substanzen Aluminiumchlorid zusetzt. Es kann das Diphenylamin durch Derivate ersetzt werden. Man erhält z. B. bei Verwendung von Phenyl- $\beta$ -naphthylamin das von KUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2466) beschriebene Thiophenyl- $\beta$ -naphthylamin, F. 178°. Das Thiodiphenylamin und seine Derivate sollen als Ausgangsstoffe für die Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

**Kl. 12 p. Nr. 222920** vom 26/5. 1909. [6/6. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Formylverbindungen der Morphinumalkaloide*. Das Verf. zur Darst. von Formylverb. der Morphinumalkaloide ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Basen oder ihre Salze mit Ameisensäure oder die Halogenverb. der Morphinumalkaloide mit ameisensauren Alzeinen behandelt. Die so gewonnenen Formylderivate haben vor den bekannten Acylderivaten der Morphinreihe den Vorzug geringerer Giftigkeit und zeigen bei geringerer hypnotischer Wrk. dieselbe schmerzstillende



Wrkg. *Formylkodein*, aus *Kodein* und Ameisensäure durch Erhitzen am Rückflußkühler oder aus *Chlorokodid* u. Natriumformiat in Bzl. bei 150°, krystallisiert aus A. in derben, farblosen Spießeln, F. 180°. *Formylkodein* ist fast unl. in W., ll. in Chlf. und h. Bzl., schwerer l. in A., swl. in Ä.; das salzsaure Salz krystallisiert aus W. in weißen Nadeln. — Wasserfreies *Morphinchlorhydrat* gibt mit Natriumformiat u. Ameisensäure *Monoformylmorphin*, F. 220° (unter Aufschäumen), kaum l. in W., swl. in Ä., leichter in Chlf.; l. in verd. Natronlauge, gibt Eisenchloridrk., daher am Alkoholhydroxyl formyliert. Die Salze der Base zeigen gutes Krystallisationsvermögen. Das salzsaure Salz ist in W. zll.

**Kl. 17 g. Nr. 222840** vom 22/5. 1907. [7/6. 1910].

**Rudolf Mewes**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Luftverflüssigung und Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnung*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß fl. Luft, die entweder außerhalb des Verf. in beliebiger bekannter Weise oder auch im vorliegenden Verf. selbst unter Überdruck eventuell unter dem Druck der Atmosphäre durch Expansion der Dämpfe der fl. Luft erhalten ist, durch strömende gasförmige Frischluft innerhalb des Verflüssigungsapp. im Gleichstrom in ständigen, kreisförmigen Umlauf versetzt wird. Die physikalische Grundlage dieses Arbeitsverf. beruht darauf, daß die kreisende fl. Luft bei Mischung mit strömender Luft dieser den Sauerstoff entzieht und dafür entsprechend Stickstoff freigibt, weil die Mischungsverwandtschaft des Sauerstoffs zur fl. Luft größer als die des Stickstoffs ist. Besonders trifft dies bei Arbeiten mit niedrigen Drucken zu. Die Vorrichtung zur Durchführung des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Umlauf durch DUBIAUSCHE Rohre selbsttätig bewirkt wird.

**Kl. 21 f. Nr. 223101** vom 14/1. 1906. [11/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 217420 vom 30/8. 1905.)

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Glühkörper für Leucht- und Heizzwecke aus hochschmelzenden Leitern erster und zweiter Klasse*. Die im Patent 217420 beschriebenen Glühkörper, welche aus Verb. hochschmelzender Metalle mit Kohlenstoff, Silicium und ähnlichen Elementen, bezw. aus derartigen Verb. mit einverleibtem Kohlenstoff bestehen, lassen sich auch auffassen als aus einem Metalle und einem Elektrolyten bestehend, z. B. aus Titan (oder Wolfram) mit Siliciumcarbid. Entsprechend dieser Zus. aus Leitern erster und zweiter Klasse ändern sich die Eigenschaften der Glühkörper je nach dem Mengenverhältnisse der beiden verschiedenartigen Bestandteile. Es hat sich nun als sehr wichtig für die Lebensdauer herausgestellt, die Mengenverhältnisse derart zu wählen, daß der elektrische Widerstand des Glühkörpers einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt. Es wird dadurch das bei Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse vorhandene schädliche Verhalten gegenüber geringer Überspannung vermieden.

**Kl. 22 a. Nr. 222890** vom 8/10. 1908. [8/6. 1910].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung substantiver sekundärer Disazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß wertvolle substantive Farbstoffe erhalten werden, wenn man die Diazoverb. der 4-Nitro-1-naphthylamin-6-, bezw. -7-monosulfosäure mit *m*-Amino-*p*-kresolmethyläther kombiniert, die gebildeten Aminoazokörper aufs neue diazotiert, mit 2-Naphthol-6-, bezw. -7-sulfosäure kombiniert und schließlich in den so erhaltenen Prodd. die Nitrogruppe durch alkal. Reduktionsmittel, wie z. B. Schwefelnatrium, reduziert. Die erhaltenen Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotieren, und durch darauffolgendes Entwickeln mit  $\beta$ -Naphthol erhält man rein blaue Färbungen von

großer Wasch- und Lichtechtheit. Es kann als mittelständiger Komponent an Stelle des *m*-Amino-*p*-kresolmethyläthers *p*-Xylidin, *o*-Amino-*p*-chlorphenolmethyläther oder Amino-*hydrochinonmethyläther* benutzt werden.

**Kl. 22a. Nr. 222928** vom 5/3. 1909. [11/6. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines Azimidfarbstoffs.** Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverb. aus 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol mit 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure kombiniert und das so erhaltene Azoderivat mit salpetriger S. behandelt. Der Farbstoff färbt direkt violett und geht beim Chromieren in ein reines gelbstichiges Grün über.

**Kl. 22a. Nr. 222929** vom 20/3. 1909. [9/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222928 vom 5/3. 1909; vorstehend.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines Azimidfarbstoffs.** Die Abänderung besteht darin, daß man statt in den Monoazofarbstoff aus 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol und 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure die Azimidogruppe einzuführen, hier die Diazoverb. des 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenols direkt mit 1,8-Aziminonaphthalin-4-sulfosäure kombiniert.

**Kl. 22a. Nr. 222930** vom 10/3. 1909. [7/6. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von *o*-Oxymonoazofarbstoffen.** Die 2-Naphthol-8-sulfosäure und 2-Naphthol-6,8-disulfosäure unterscheiden sich von den übrigen Naphtholsulfosäuren durch ein besonders träges Kombinationsvermögen mit Diazoverbb., eine Eigenschaft, von der man in der Technik Gebrauch macht, um diese SS. von den bei ihrer Darst. mit-entstandenen Isomeren zu trennen. Versucht man, die SS. mit diazotierten *o*-Aminophenolen auf gewöhnliche Weise (sodaalkalisch, essigsauer etc.) zu kuppeln, so erhält man überhaupt keinen Farbstoff. Man gelangt aber in technisch guter Ausbeute zu den Farbstoffen, wenn man die Kupplung in Ggw. der Hydroxyde der alkal. Erden vornimmt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung der Diazoverbb. aus *Pikraminsäure*, aus 6-Nitro-2-aminophenol und aus 2-Aminophenol-4-sulfosäure.

**Kl. 22a. Nr. 222931** vom 1/1. 1909. [8/6. 1910].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Darstellung substantiver Polyazofarbstoffe.** Es hat sich gezeigt daß ein wertvoller substantiver Polyazofarbstoff erhalten wird, wenn man die Diazoverb. der 4-Nitro-1-naphthylamin-6-, bezw. 7-monosulfosäure mit *m*-Amino-*p*-kresolmethyläther kombiniert, den entstehenden Aminoazokörper aufs neue diazotiert, mit 1-Naphthol-4-, bezw. 5-sulfosäure kombiniert, in dem so erhaltenen Prod. die Nitrogruppe durch alkal. Reduktionsmittel, wie z. B. Schwefelnatrium, reduziert und schließlich den so gebildeten Diazofarbstoff nochmals diazotiert u. mit 1-Naphthol-4-, bezw. 5-sulfosäure kombiniert. Man kann an Stelle des *m*-Amino-*p*-kresolmethyläthers als mittelständigen Komponenten *p*-Xylidin, *o*-Amino-*p*-chlorphenolmethyläther oder Amino-*hydrochinonmethyläther* benutzen. Die Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle Färbungen von klarer blauer Nuance, die eine bemerkenswerte Lichtechtheit besitzen.

**Kl. 22a. Nr. 222991** vom 1/1. 1909. [9/6. 1910].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Herstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe.** Es hat sich gezeigt, daß wertvolle

beizenfärbende Monoazofarbstoffe entstehen, wenn man die *2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure* diazotiert und mit *Salicylsäure* oder *o-Kresotinsäure* kombiniert. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle unter Anwendung von Chrombeizen orangefarbene Färbungen, welche sich durch eine volle Übersicht auszeichnen u. gute Echtheitsgrade besitzen.

**Kl. 22a. Nr. 222992** vom 5/3. 1909. [9/6. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln von Diazoverbb. aus Sulfosäuren des *o-Aminophenols* oder seiner Derivate mit *1,3-Dioxychinolin* Farbstoffe erhält, welche die Eigenschaft besitzen, Wolle direkt gelb bis rot anzufärben. Die Färbungen schlagen beim Nachchromieren nach Rot, bezw. Bordeaux um. Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch vorzügliche Lichtechtheit u. hervorragende Walkechtheit, auch gegen mercerisierte Baumwolle, aus.

**Kl. 22b. Nr. 222639** vom 25/12. 1908. [2/6. 1910].

**J. Hertkorn**, Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung chromhaltiger Rückstände der Teer- und Pflanzenfarbstoffindustrie*. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rückstände entweder mit einer starken Mineralsäure oder organischen S., z. B. Schwefelsäure, behandelt u. den dadurch frei gewordenen Farbstoff durch ein geeignetes Metallsalz, das sich gleichzeitig mit den gelösten Chromverbb. zu *Chromalawin* oder *Chrombeizen* umsetzt, zur Abscheidung bringt, oder daß man die Rückstände mit sauren oder angesäuerten Lösungsmitteln für die Teerfarbstoffe, wie Alkoholen, Ä., Aceton, Teer- und Pflanzenölen, Sprit- und Öllacken extrahiert und die so erhaltenen Lsgg. für sich verwendet oder den Farbstoff in geeigneter Weise daraus abscheidet, wobei die eventuell im Rückstand verbleibenden Chromverbb. in derselben Weise wie oben angegeben als Chromsalze gewonnen werden können.

**Kl. 22c. Nr. 222993** vom 13/3. 1909. [9/6. 1910].

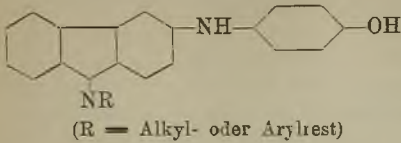
(Zus.-Pat. zu Nr. 192971 vom 1/9. 1906; C. 1908. I. 573.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs der Gallocyaninreihe*. Es wurde gefunden, daß man zu einem wertvollen Farbstoff der Gallocyaninreihe, der einen erheblich klareren u. blauereren Chromlack als der in dem Hauptpatent beschriebene bildet, gelangen kann, wenn man das seither technisch unzugängliche, nach Pat. 217397 (C. 1910. I. 396) jetzt leicht erhältliche *Diäthylgallocyanin* (Farbstoff aus Nitrosodiäthylanilin und Gallussäure) nach dem Verf. des Hauptpatents und seines Zusatzpatents 200074 (C. 1908. II. 365) an Stelle des gewöhnlichen Gallocyanins als Base oder in Form seiner Salze zwecks Abspaltung der Carboxylgruppe bei Ggw. von Lösungs- oder Suspensionsmitteln, mit oder ohne Zusatz von neutralen Salzen, erhitzt. Zu dem gleichen Farbstoff kann man auch gelangen, wenn man das *Diäthylgallocyanin* dem Verf. des Pat. 201149 (C. 1908. I. 740) oder dem des Pat. 205215 (C. 1909. I. 601) unterwirft.

**Kl. 22a. Nr. 222640** vom 4/4. 1909. [2/6. 1910].

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von blauen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen*. Werden N-Alkyl- oder N-Aryl-Carbazole in Ggw. von konz. Schwefelsäure mit *p-Nitrosophenolen* oder analog wirkenden Körpern kondensiert, oder werden diese N-substituierten Carbazole mit *p-Aminophenolen* in einer Lsg. von konz. Schwefelsäure mit geeigneten Oxydationsmitteln zusammenoxydiert, so entstehen *Indophenole*, die sich nach den üblichen

Methoden zu Leukoderivaten reduzieren lassen. Diese Leukoverbb. besitzen wahr-



scheinlich die nebenstehende Konstitution. Ihr technischer Wert besteht vor allem darin, daß sie beim Erhitzen mit Polysulfiden schwefelhaltige Farbstoffe liefern, welche Baumwolle indigoblau bis rein grünblau färben. Diese Färbungen besitzen

vorzügliche Wasch-, Licht- und Bleichechtheit. Zur Farbstoffbildung kann man in der Regel die erhaltenen Indophenole oder ihre Leukoderivate direkt verwenden. Will man jedoch besonders reine Nuancen erzielen, so empfiehlt sich eine Reinigung mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel, welche die reinen Basen lösen, die Verunreinigungen aber ungelöst lassen. Die Schwefelung selbst kann nach den üblichen Methoden erfolgen, in wss. Lsg. mit Polysulfid, mit oder ohne Glycerin, oder in alkoh. Lsg., oder auch durch direktes Schmelzen der Leukoderivate mit Schwefel bei höherer Temp. Je nach den eingehaltenen Bedingungen variieren die Nuancen und Eigenschaften der erhaltenen Prodd. Im allgemeinen entstehen beim Erhitzen mit wss. Polysulfid von üblichem Schwefelgehalt und beim direkten Schmelzen mit Schwefel blaue u. in verd. Schwefelalkalien li. Schwefelfarbstoffe mit den typischen Eigenschaften dieser Farbstoffklasse. Verwendet man jedoch bei der Schwefelung ein Polysulfid von sehr hohem Schwefelgehalt, also z. B. auf 24 kg Schwefelnatrium krystallisiert 19—24 kg Schwefel und führt außerdem die Rk. in Ggw. eines geeigneten Lösungsmittels für die Indophenole, bezw. Leukoindophenole durch, am besten in alkoh. Lsg., so entstehen fast ausschließlich in verd. Schwefelalkalien wl. Farbstoffe. Diese liefern bei der Reduktion mit alkal. Hydrosulfit eine gelbe Küpe und färben Baumwolle aus derselben indigoblau bis reinblau an. Die Färbungen übertreffen an Licht-, Wasch- und Bleichechtheit die mit Indigo erzeugten.

**Kl. 22g. Nr. 222768** vom 22/3. 1908. [3/6. 1910].

**Gustav Schmidt & Co., Hamburg, Verfahren zur Herstellung einer Dachanstrichmasse aus Teer.** Dem Teer wird *Montanwachs* zugesetzt. Durch diesen Zusatz wird, sofern er in geeigneter Weise erfolgt, bewirkt, daß nach erfolgtem Anstrich das lästige u. nachteilige Abfließen der Anstrichmasse nach der Traufkante zu völlig aufhört, so daß der Anstrich selbst von steilen Dächern und bei großer Sonnenhitze nicht mehr abtropft. Es hat sich ferner ergeben, daß durch den Zusatz von 2% Montanwachs die Anstrichmasse eine größere Geschmeidigkeit erhält, so daß Risse und Sprünge in dem Anstrich vermieden werden.

**Kl. 22h. Nr. 222666** vom 30/1. 1909. [2/6. 1910].

**Alfred Genthe, Frankfurt a. M., Verfahren zur Behandlung von Leinöl und ähnlichen Ölen durch Erhitzen (Kochen) unter Abschluß der äußeren Luft.** Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die während des Erhitzens aus dem Ölbad entweichenden Dämpfe durch Anwendung von die Kondensation befördernden u. beschleunigenden Mitteln veranlaßt werden, sich in dem Raum oberhalb der Oberfläche des Ölbadades fl. niederzuschlagen, und das so gebildete fl. Kondensat verhindert wird, in das Ölbad zurückzugelangen. Eine Ausführungsform dieses Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verdampfung des in dem Öl enthaltenen, die Polymerisation u. Eindickung hindernden flüchtigen Bestandteiles durch Einführung eines indifferenten Gases in das Öl befördert wird. Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Raum oberhalb der Oberfläche des Ölbadades mittels eines geeigneten Rührwerkes oder dergleichen Gas in das Ölbad eingeführt und mit dem Ölbad innig vermischt wird zum Zwecke, die Verdampfung

und Austreibung des die Polymerisation hindernden Bestandteiles des Öles zu befördern und zu beschleunigen.

**Kl. 23a. Nr. 222669** vom 13/3. 1908. [2/6. 1910].

**Hans Volland**, Schierstein a. Rh., *Verfahren zum Entfärben von Extraktionsknochenfett*. Um aus dunklem Extraktionsknochenfett ein dauernd hell bleibendes, fast geruchloses Prod. zu erhalten, das auch bei der Verseifung helle Prodd. liefert, wird das betreffende Extraktionsknochenfett bei höherer Temp. mit Bariumperoxyd behandelt.

**Kl. 23b. Nr. 220657** vom 15/3. 1908. [6/4. 1910].

**Julius Kusch**, Wilhelmsburg a. E., **Karl Teubner**, Hamburg, und **Deutsche Erdölwerke**, G. m. b. H., Wilhelmsburg a. E., *Verfahren zum Destillieren von Mineralölen*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Verwendung eines Destillierkessels, der in bekannter Weise im oberen Teil des Mantels auf ganzer Länge mit einem rinnenartig gebogenen Boden versehen ist, in den die im Kessel entwickelten Dämpfe durch den Zwischenraum zwischen dem Kesselmantel u. den oberen Kanten des Bodens eindringen und so von den noch nicht verdampften Ölteilchen unter Vermeidung ungleichmäßiger Abkühlung getrennt werden.

**Kl. 23e. Nr. 222891** vom 18/5. 1909. [7/6. 1910].

**Rudolf Reiss**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von mechanisch wirkenden Seifen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Kali- oder Natronseifen, bezw. Seifenpulver mit gepulverter Reservecellulose, z. B. Elfenbeinnußmehl, vermischt. Unter „Reservecellulose“ wird zum Unterschiede von gewöhnlicher Cellulose ein Nährstoff verstanden, welcher in Form von Zellwandverdickungen meistens im Endosperm von Samen abgelagert ist.

**Kl. 28a. Nr. 222670** vom 1/9. 1908. [2/6. 1910].

**Gustav Eberle**, Stuttgart, *Verfahren zum Beizen von Häuten*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Häute der Einw. von Anhydriden, Lactonen oder Lactiden der Fettsäuren unterwirft. Es erfolgt bei dem für den Beizprozeß bekannten Temperaturoptimum von etwa 40° innerhalb der üblichen Zeitdauer von etwa 2 Stdn. eine ganz allmähliche Aufspaltung der Anhydride, Lactone u. Lactide zu freien SS., die sich in dem Moment des Freiwerdens sofort mit dem Kalk verbinden. Eine Einw. von freier S. auf die Haut kann also nur am Schluß des Beizprozesses stattfinden, und zwar auch nur dann, wenn ein Überschuß von S. in Form ihres Anhydrids, bezw. Lacton oder Lactid zur Verwendung gelangt. Es eignen sich von Anhydriden z. B. das Anhydrid der Essigsäure, der Propionsäure, der Buttersäure, der Milchsäure; von Lactonen z. B. das Lacton der  $\gamma$ -Oxybuttersäure; von Lactiden z. B. das Lactid der Milchsäure. Letzteres erhält man am besten durch Erhitzen von reiner Milchsäure auf 150—160°; es ist in W. unl. u. wird für die praktische Verwendung vorteilhaft durch Vermengen mit Kieselgur, Sägespänen etc. gleichmäßig verteilt in das Beizbad eingebracht.

**Kl. 29b. Nr. 222624** vom 22/5. 1908. [31/5. 1910].

**Rud. Pawlikowski**, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose beliebiger Herkunft in ammoniakalischen Lsgg. oder Suspensionen von Kupferoxychlorid mit oder ohne Anwesenheit anderer Kupferverbb., wie Kupferchlorür, Kupferoxychlorür, Kupferoxydul, Kupferhydroxyd, Kupfercarbonat, aufgelöst wird. Hierbei erfolgt die Auflösung der Cellulose rascher als bei den bisher bekannten Verff.



Kl. 29 b. Nr. 222873 vom 31/5. 1908. [6/6. 1910].

**Hanauer Kunstseidefabrik**, G. m. b. H., Groß-Auheim, *Herstellung glänzender Cellulosegebilde aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*. Man läßt die Lsgg. nach der Formung in wss. Lsgg. von Ammoniumsalzen eintreten. Bei der Koagulation findet folgende Rk. statt:



Den Fäden wird also bei der Koagulation sowohl das Kupfer als auch das Ammoniak unter B. von Kupfertetraminsalzen entzogen, die sich durch Auswaschen mit W., dem gegebenenfalls nur wenig Essigsäure beizumischen ist, völlig entfernen lassen. Man erhält, ohne daß Ammoniakdämpfe auftreten, kupferfreie Fäden, die sonst nur mittels starker SS. erhältlich sind, und vermeidet dabei Hydrocellulosebildung u. Sprödewerden der Fäden, die die Säurebäder im Gefolge haben. Glanz und Festigkeit der gewonnenen Gebilde können dadurch erhöht werden, daß man sie in an sich bekannter Weise mit Lauge nachbehandelt, indem man z. B. die auf die Spinnwalze aufgelaufenen Fäden in konz., gegebenenfalls gekühlter Lauge rotieren läßt.

Kl. 30 h. Nr. 222716 vom 29/6. 1909. [2/6. 1910].

**Johann A. Wülfing**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht resorbierbarer Fluorpräparate*. Es wurde gefunden, daß man die Resorbierbarkeit des *Fluorcalcium* wesentlich erhöhen kann, wenn man es auf anderen Stoffen, z. B. Eiweißkörpern, anorganischen oder organischen Kalksalzen, wie Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat, Calciumcitrat etc., zwecks feinerer Verteilung niederschlägt und die Sedimente zur Erhaltung ihrer lockeren Beschaffenheit nicht etwa bei hoher Temp. trocknet, sondern durch Ä. und nachträgliches, gelindes Erwärmen vom anhaftenden W. befreit. Durch dieses Niederschlagen des Fluorcalciums auf gewissen Substanzen wird aber noch der weitere Vorteil erreicht, daß das sonst gelatinöse, kaum filtrier- und auswaschbare Salz in einer Form niedergeschlagen wird, die leicht zu filtrieren und durch Auswaschen zu reinigen ist.

Die Substanzen, auf denen das Fluorcalcium zwecks feinsten Verteilung niedergeschlagen werden kann, lassen sich in die folgenden Gruppen einteilen: 1. Wasserunl. Eiweißstoffe, z. B. Casein, Albuminat, koaguliertes Hühnereiweiß; 2. wasserl. Eiweißverb., z. B. Caseinnatron, Natriumalbuminat; 3. anorganische Kalksalze, z. B. Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat; 4. organische Kalksalze, z. B. Tricalciumcitrat, äpfelsaures Calcium. Das Verf. kann auch zur Herst. von leicht resorbierbarem *Fluormagnesium* dienen.

Kl. 36 a. Nr. 222816 vom 29/12. 1908. [6/6. 1910].

**Alfred Schulz**, Steglitz, *Verfahren zum Verdunsten von Flüssigkeiten*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Umstürzen eines mit einem Haupt- und einem Nebenflüssigkeitsbehälter versehenen Gefäßes das Abtrennen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge von der Hauptflüssigkeitsmenge erfolgt, wobei ein unmittelbares Zurückfließen der abgetrennten Flüssigkeitsmenge bei Wiederherst. des Anfangszustandes vermieden wird.

Kl. 39 a. Nr. 223080 vom 12/9. 1909. [11/6. 1910].

**Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien** vormals **Menier-J. N. Reithofer**, Harburg a. E., *Verfahren zur Verbindung von Weichgummi mit Metallen*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Zwischenlagen, die aus Gummi und Metallsulfid bestehen. In Betracht kommen hauptsächlich die

Sulfide von Eisen, Kupfer, Nickel, Antimon, Wismut, Zink und Zinn. Die Zwischenlage verbindet sich sowohl mit dem Metall, wie mit dem Gummi.

**Kl. 421. Nr. 222818** vom 24/6. 1909. [6/6. 1910].

**Theo Hillmer**, Bukarest, *Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, bei der ein Verdrängungskörper an einem Wagearm aufgehängt ist.* Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch eine Trommel zum Aufwinden des den Verdrängungskörper tragenden Drahtes, zum Zwecke, den Verdrängungskörper beliebig tief in die Fl. eintauchen zu können.

**Kl. 48b. Nr. 222939** vom 6/2. 1907. [6/6. 1910].

**Küppers Metallwerke**, G. m. b. H., Bonn a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von metallischen Verbindungen zwischen Aluminium oder Aluminiumlegierungen und anderen Metallen oder Metallegierungen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Metall mit höherem F. in geschmolzenem Zustande anwendet, während das festbleibende Metall mit niedrigem F. unter geeigneter Kühlwrkg. behufs Wahrung seiner Form gehalten wird, wobei die Wärme des geschmolzenen Metalles für die Vereinigung ausgenutzt wird. Eine Ausführungsform dieses Verf. besteht darin, daß man z. B. einen ringförmigen Gegenstand aus einer Legierung aus beispielsweise 90 Tln. Zinn und 10 Tln. Kupfer durch Auf- und Angießen mit z. B. Aluminium mit einem Kern oder Körper aus Aluminium versieht.

**Kl. 48b. Nr. 222940** vom 10/2. 1907. [6/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222939 vom 6/2. 1907; vorstehend.)

**Küppers Metallwerke**, G. m. b. H., Bonn a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von metallischen Verbindungen zwischen Aluminium oder Aluminiumlegierungen und anderen Metallen oder Legierungen.* Das Verf. des Hauptpatentes zur Herst. von metallischen Verbb. unter Ausnutzung der Schmelzhitze eines oder mehrerer der zu verbindenden Metalle läßt sich mit Vorteil bei der Verlötung von Stanniolkappen mit Geschoßzündern verwenden.

**Kl. 48a. Nr. 222688** vom 17/4. 1908. [3/6. 1910].

**John Joshua Bradley**, Brooklin, *Verfahren zur Herstellung von gegen Oxydation und Korrosion widerstandsfähigen Gegenständen aus Schmiedeeisen, Stahl, Gußeisen und anderen gleichartigen Eisenverbindungen unter Verwendung einer Eisen-Wasserstofflegierung.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die fertigen und entzunderteten Stücke bei hoher Temp. dem Einfluß einer Atmosphäre ausgesetzt werden, die Wasserstoff in ungebundener Form enthält, und daß sie nachher langsam abgekühlt, gegebenenfalls mit KW-stoffen in Berührung gebracht werden. Hierdurch wird an der Oberfläche des behandelten Gegenstandes eine Schutzschicht aus einer Eisenwasserstofflegierung erzeugt. Die Widerstandsfähigkeit der Schutzschicht wird noch vergrößert, wenn die sogenannte Legierungsschicht Kupfer enthält, was man dadurch erzielt, daß man die Stücke gleichzeitig der Einw. von Wasserstoff in unverbundener Form und von Kupferdämpfen aussetzt.

**Kl. 48a. Nr. 223085** vom 24/9. 1908. [11/6. 1910].

**Albert Lang**, Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung einer gleichzeitig rost-schützenden Färbung von Eisen und Stahl mit Benutzung einer künstlich hervorgerufenen Oxydschicht oder Schwefeleisenschicht.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyd- oder Schwefeleisenschicht auf kaltem Wege hervorgerufen wird, durch Reduktion von Eisensalzen, Chromsäure u. dgl., oder durch solche Schwefelverbb., die ihren Schwefel bei Berührung mit dem Metall leicht abgeben, wie z. B. Schwefelalu-

minium, Schwefelmagnesium u. dgl., wobei als Reduktions-, bezw. Färbemittel solche organische Basen, wie z. B. Anilin, Anilinsalz u. dgl., benutzt werden, die durch Chromsäure, Chromsalze oder durch Schwefel in Farbstoffe verwandelt werden, welche mit den gebildeten Eisenoxyden zugleich Farbblacke bilden oder mit dem Schwefel zusammen auf der Schwefeleisenschicht zu Schwefelfarben gemacht werden.

**Kl. 49r. Nr. 222690** vom 11/8. 1907. [31/5. 1910].

**Chem. Laboratorium Dr. S. Saubermann**, Berlin, *Verfahren zum Schweißen von Gußeisen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man der mit einer Sauerstoffflamme geschmolzenen Schweißstelle Ferrosilicium und Graphit oder Gußeisen mit höherem Silicium- und Kohlenstoffgehalt zusetzt, zum Zweck, den Guß an der Schweißstelle feilenweich zu erhalten. Um eine homogene Schweißstelle zu erhalten, setzt man der Schweißstelle eine Mischung von bekannten Flußmitteln mit sauerstoffabgebenden Salzen zu.

**Kl. 49r. Nr. 222960** vom 13/11. 1906. [15/6. 1910].

**Aktien-Gesellschaft für autogene Aluminiumschweißung**, Zürich, *Verfahren zum Schweißen, bezw. Verschmelzen von Aluminium oder aluminiumreichen Legierungen*. Die zu verbindenden Stellen der zu schweißenden Teile werden mit einem Gemisch von Alkalichloriden in fl., teig- oder pulverförmigem Zustande behandelt. Hierbei werden die dünnen Aluminiumoxydhäutchen durch das geschmolzene Flußmittel gelöst und die Metallfläche vor der Einw. der Luft geschützt.

**Kl. 78a. Nr. 222834** vom 17/8. 1906. [6/6. 1910].

**Carl Bethge**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von langsam brennenden Zeitlichtmischungen oder Leuchtsätzen*. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyde der Metalle der seltenen Erden, bezw. ihre reduzierbaren Salze mit mindestens dem dreifachen Äquivalent Magnesium an Stelle dessen eventuell andere Metalle, wie Aluminium, Calcium, Barium, Strontium, treten können, gemischt werden. Die Edelerden können ersetzt werden durch die alkalischen Erden, sowie durch die reduzierbaren Salze der Edelerden oder alkalischen Erden, wobei selbstverständlich die den betreffenden Metallen, wie Strontium u. Calcium, entsprechende Färbung des Lichtes erhalten wird. Die Rk. des im Überschuß vorhandenen aktiven Metalls und das Wiederholen dieser Teilreaktion mit den durch die Verbrennung des reduzierten Metalls wieder entstandenen Oxyden findet im übrigen in technisch ausnutzbarer Weise nicht nur bei den Oxyden der seltenen Erden statt, sondern tritt bei allen Metallverb. ein, bei welchen in hoher Hitze ein leichtes Wiederverbrennen des Metalles erfolgt und bei welchen das Metall eine niedrigere Entzündungstemp. hat als Magnesium, bezw. seine Ersatzmetalle. Um eine besonders gleichmäßige Verbrennung herbeizuführen, können als Vermittler für die Sauerstoffübertragung mit Vorteil *Vanadin*verb. in niedrigen Prozentsätzen beigefügt werden.

## Bibliographie.

**Allen, A. H.**, Commercial Organic Analysis. Treatise on the properties, mode of assaying and proximate analytical examination of the various organic Chemicals and Products employed in the Arts, Manufacture, Medicine etc. 4. edition, entirely re-written, by **H. Leffmann** and **W. A. Davis**. (4 volumes.) Vol. II. London 1910. roy. 8. 530 SS. with figures. cloth. Mark 21,50.

Vol. 1. 1909. 586 pg. with figures. cloth. Mark 21,50.

- Anselmino, O.**, Das Wasser. Experimentalvorträge. (Chemie des Wassers; Reinigung des Wasser; Trinkwasser; etc.) Leipzig 1910. 8. 128 SS. mit 44 Figuren. Mark 1.
- Bauer A.**, Zur Geschichte des Tellurs. Wien 1910. 8. 12 SS. Mark 1.
- Capaun-Karlowa, C. F.**, Chemisch-technische Spezialitäten und Geheimnisse. 5., umgearbeitete und vermehrte Auflage von **M. v. Waldheim**. Wien 1910. 8. Mark 2,50.
- Cushman, A. C.**, and **Gardner H. A.**, Corrosion and Preservation of Iron and Steel. New York 1910. roy. 8 375 pg. with illustrations. bd. Mark 17,50.
- Fleming, L. A.**, Practical Tanning. Handbook of modern processes, receipts and suggestions for the treatment of Hides. Philadelphia 1910. 8. with illustrations. cloth. Mark 28.
- Fröhner, E.**, Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte. 3. Auflage. Stuttgart 1910. gr. 8. 391 SS. Mark 9,60.
- Heftner, G.**, Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle u. Wachsarten des Pflanzen- u. Tierreichs. (4 Bände.) Band III: Die Fett verarbeitenden Industrien I. Berlin 1910. gr. 8. XII. u. 1023 SS. mit 13 Tafeln und 292 Figuren. Mark 32.  
Band I u. II (Gewinnung der Fette u. Öle). 1906—1908. 759 u. 983 SS. mit 29 Tafeln u. 519 Fig. Mark 48.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der Organischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 8. Auflage. Leipzig 1910. gr. 8. geb. Mark 10.
- Marr, O.**, Das Trocknen und die Trockner. Anleitung zu Entwurf, Betrieb etc. München 1910. 8. 426 SS. mit 215 Figuren. Leinenband. Mark 12.
- Mie, G.**, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Experimentalphysik des Weltäthers für Physiker, Chemiker, Elektrotechniker. Stuttgart 1910. gr. 8. XX u. 736 SS. mit 361 Figuren. Mark 18,60.
- Monographien** über angewandte Elektrochemie. Band 34 u. 35. Halle 1910. gr. 8 mit 18 Tafeln u. 272 Figuren. Mark 40.  
Band 34: **Brown, J.**, Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Industrie. 373 SS. mit 2 Tafeln u. 198 Figuren. Mark 22. — Band 35: **Betts, A. G.**, Bleiraffination durch Elektrolyse. 298 SS. mit 16 Tafeln u. 74 Figuren. Mark 18.
- Monographien** über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Band 21: **Leimbach, R.**, Die ätherischen Öle. Halle 1910. gr. 8. 340 SS. mit 25 Figuren. Mark 16.
- Ohlmüller, W.**, und **Spitta, O.**, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Leitfaden für Praxis u. Laboratorium. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1910. 8. XVI u. 422 SS. Mark 12.
- Ostwald, W.**, Über Katalyse. Leipzig (Ann. Naturphilos.) 1910. gr. 8. Mark 1,50.
- Perrin, J.**, Die BROWNSCHE Bewegung u. die wahre Existenz der Moleküle. Deutsch von J. DONAU. Dresden (Kolloidchem. Hefte) 1910. 8. 84 SS. mit 7 Figg. Mark 2,50.
- Schmidt, W.**, Atomauflösung u. elektromotorische Kraft. Karlsruhe 1910. gr. 8. 16 SS. Mark 0,50.
- Skark, E. W. L.**, Kurzes Lehrbuch der Chemie für Papiertechniker. Halle 1910. 8. 134 SS. mit 10 Figuren. Mark 6.
- Zentralblatt für Chemie und Analyse der hydraulischen Zemente.** Halle 1910. 4. mit Figuren. — Jahrgang 1: 1910—1911 (12 Hefte). Mark 16.