Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II. Nr. 7. 17. August.

Apparate.

Robert E. Bradley, *Eichung von Thermometern.* Es handelt sich um die Prüfung verschiedener Skalenteile von Thermometern mittels Lsgg. bestimmter Stoffe (Gemische von Amyl- und Äthylalkohol und Wasser, Lsgg. von Coniin in W.), die bei genau bekannten Tempp., unabhängig von äußeren Einww., wie Luftdruck, sich klären oder trüben. (The Chemical Engineer **11**. Nr. 3; Chem. News **101**. 290. 24/6.) RÜHLE.

Ach. Grégoire, *Automatischer Waschapparat.* Der App. dient zum *Auswaschen von Niederschlägen auf dem Filter* und besteht aus einer großen MARIOTTEschen Flasche u. zwei Glastrichtern. Die MARIOTTEsche Flasche enthält das zum Auswaschen dienende W.; sie ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein großes, heberförmig gebogenes Glasrohr hindurchgeht, welches ein wenig über der Ausflußöffnung des einen Trichters endigt. Der andere Trichter enthält die auszuwaschende Substanz; das abfließende W. läuft in den erstgenannten Trichter, verschließt die Öffnung des Glashebers und verhindert so den Zutritt von Luft in die MARIOTTEsche Flasche, so daß nicht eher wieder W. nachfließt, als bis sich eine bestimmte Menge Waschwasser in dem Abflußtrichter angesammelt hat, die alsdann automatisch durch einen kleinen Heber entleert wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 223—24. Mai; Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 257—58. 15/7. Gembloux.) HENLE.

Edg. Raymond, *Neue Bürette mit automatischer Einfüllvorrichtung.* Die Einfüllvorrichtung besteht aus einer auf einem Tischchen in der erforderlichen Höhe aufgestellten Glasflasche u. einem in diese einmündenden Glasheber, dessen unteres Ende in geeigneter Weise in die Bürette, dort wo der Abflußhahn sich befindet, eingeschmolzen ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 234—36. Mai.) HENLE.

C. Nalenz, *Bürette mit selbsttätiger Nullpunkteinstellung.* Die Einstellung des Nullpunktes wird durch Anbringung eines mehrfach durchbohrten Hahnes am oberen Ende der Bürette erreicht; die Titerflüssigkeit befindet sich stets unter Luftabschluß. Die Bürette ist unter DRGM. Nr. 366434 geschützt und von STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf zu beziehen. (Stahl u. Eisen **30**. 958—59. 8/6.) RÜHLE.

Lukas Galates, *Über ältere Rückflußvorrichtungen.* (Vgl. H. MEYER, Chem.-Ztg. **34**. 351. 421; C. **1910**. I. 1665.) Als eigentlicher Vorläufer des jetzigen Rückflußkühlers muß der sogenannte „Pelikan“ angesehen werden, ein gläsernes, aus einem Stück geblasenes Destilliergefäß, dessen doppelt tubulierter Helm durch zwei entgegengesetzt gerichtete und nach unten gebogene Röhren (Schnäbel) mit dem Kolben kommuniziert. Er diente zur andauernden Dest. unter Rückfluß (Zirkulation). Ältere derartige App. sind auch die „vaisseaux de rencontre“. (Chem.-Ztg. **34**. 619—20. 14/6.) BLOCH.

Carl Benedicks, *Ein sehr einfacher Apparat für Gasverflüssigung.* Der App. hat kleine Dimensionen u. ist daher sehr leicht zu handhaben. Ein dickwandiges

Glasrohr (1,1 mm lichte Weite, 15 cm lang) wird unten trichterförmig erweitert, oben zu einer soliden Spitze ausgezogen; nachdem alle Luft durch das zu verflüssigende Gas verdrängt ist, wird das Gas durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt. Dahinter schiebt man abwechselnd kleine runde Plättchen, die weich, u. die hart sind, etwa imprägniertes Leder und Vulkanfiber. Die Lederplättchen müssen genau in das Rohr passen, dahinter steckt man einen geraden, festen Stahldraht, der das Lumen fast ausfüllt. Ein Fingerdruck genügt, die Kohlensäure bis zur Verflüssigung zu komprimieren.

Eine Vorrichtung zum Projizieren der kritischen Erscheinungen wird angegeben. (Physikal. Ztschr. **11**. 547—49. 15/1. [Mai.] Upsala. Chem. Lab. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Rupp und **G. Rotter**, *Über einen kleinen elektrischen Ofen für Demonstrationszwecke.* Ein ca. 30 ccm fassender *Tiegel aus Silundum* (Prometheus-Werke, Frankfurt a/M.-Bockenheim) dient als Kathode; er wird mit Kupferdraht fest umwickelt, u. diese Stromzuführung durch Asbest-Wasserglas geschützt. Eine Bogenlampenkohle mit gleicher Stromzuführung ist die Anode. Mit Kalk-Holzkohlegemisch stellen die Vff. mit 110 Volt u. 4—6 Amp. etwas Calciumcarbid dar, ähnlich Carborundum. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 172—73. Mai. Königsberg i. Pr. Pharmaz.-chem. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. und **P. Habicht**, *Elektrostatischer Potentialmultiplikator nach A. Einstein.* Da eine kurze Beschreibung des komplizierten App. unmöglich ist, seien die Interessenten auf die Originalarbeit verwiesen. Die Kapazität des primären Erregers ist nur ca. 10 cm, so daß man äußerst kleine elektrische Mengen messen kann. Der App. mißt Potentiale zwischen 0,0005 u. 1000 Volt, braucht dabei keine Hochspannungsbatterie und ist unempfindlich gegen Erschütterungen und Temperaturschwankungen. Die Vff. fabrizieren den App. selbst. (Physikal. Ztschr. **11**. 532 bis 535. 15/6. [23/5.] Schaffhausen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Hauser, *Ein neuer Schlagwettermeßapparat.* Bei diesem handlichen, billigen und genau arbeitenden App. (*Grisoumeter;* siehe Figur 8) erfolgt die Regelung des Gadrucks durch den Wasserstand eines zweiten Glasgefäßes, in das der App. getaucht wird. Um eine teilweise Lsg. von CO_2 im W. zu verhindern, wird ein bestimmtes Gasvol. im Verbrennungsraum durch zwei Hähne isoliert und die elektrisch mittels einer glühenden Platinspirale eingeleitete Verbrennung ohne Berührung mit dem W. bewerkstelligt; der Wasserzutritt erfolgt erst im Moment der Ablesung. Die Skalen der an den Tubus nach unten u. oben angesetzten Röhren sind gleich; die der unteren dient zur Messung des Vol. der Kontraktion und Feststellung der Höhe des Wasserauftriebs, in Verb. mit der Gradteilung der oberen Röhre, die nur letzterem Zweck dient. Zu beziehen von ESTEVEZ et JODRA, Madrid, Principe 18. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58**. 284—85. 21/5. Madrid, Ecole des mines.) HÖHN.

Fig. 8.

Bertram D. Steele, *Eine automatische Toeplerpumpe, welche das dem evakuierten Apparat entzogene Gas auffängt.* Ausführliche Beschreibung und Abbildung einer Toeplerpumpe, welche den in der Überschrift genannten Zweck erfüllt. (Philos. Magazine [6] **19**. 863—68. Juni. Chem. Lab. Univ. of Melbourne.) SACKUR.

Reinhold Rieke, *Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde.* (Vgl. BAYER, Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 485; C. **1910**. I. 2003.) Auch ohne Zirkonhydroxyd, nur mit Hilfe von Stärkekleister u. Weizenmehl, lassen sich in Gipsformen Gegenstände aus dem gemahlenen u. mit HCl gereinigten brasilianischen Zirkonerderohmaterial formen (Sprechsaal **16**. 214). Nach einem dem DRP. 201987 (C. **1908**. II. 1312) ähnlichen Verf. lassen sich aus Zirkonerde bequem *Tiegel* gießen. Sowohl aus reinem Zirkonoxyd als aus brasilianischem Material geformte Gegenstände besitzen nach dem Brennen im Porzellanrohr (ca. 1450°) große mechanische Festigkeit und halten ca. 2000° aus; allerdings werden sie während längeren Gebrauchs bei diesen extremen Tempp. elektrolytisch leitend u. reagieren mit Kohle. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1019—20. 3/6. [7/3.].) HÖHN.

Gustav Keppeler, *Gefäße aus Zirkonerde.* Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1020. 3/6. Hannover.) HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kamillo Brückner, *Das Problem der anorganischen Materie.* An der Atomtheorie und der ihr entspringenden mechanistischen Weltanschauung muß sich jeder, der mit objektiver Empfindung für die Natur ausgestattet ist, stoßen. Die Atomtheorie ist für die Interpretation materieller Veränderungen unzureichend. Das Bleibende ist die Energie, nicht das Atom. Die Grundstoffe sind eine Kombination von Energien. Auf dieser *energetischen Basis* werden die einfachen *Umsetzungen der anorganischen Chemie durchgesprochen.* Bei der B. von Verbb. wird die spezifische Anordnung der sich kombinierenden Energieinhalte gewahrt. Da sich die Verbb. bei allen Rkk. so verhalten, als existierten die sie aufbauenden Bestandteile fort, muß man z. B. K_2O, N_2O_5, nicht KNO_3 schreiben. Die spezifische Differenz der basischen u. sauren Oxyde ist immer übertrieben dargestellt worden, wie die vielen Verbb. aus zwei Metalloxyden, Sulfiden u. dgl. zeigen. (Jahresber. d. Neuen Wiener Handelsakad. **5**. 12 SS. Sep.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. H. Kastle, *Notiz über die experimentelle Erläuterung des Gesetzes der multiplen Proportionen.* Das Gesetz der multiplen Proportionen läßt sich an dem Beispiel des Cupro- und Cuprichlorids erläutern: Man erhitzt zu diesem Zwecke eine gewogene Menge (0,1—0,25 g) CuCl im Porzellanschiffchen 30 Min. lang im Verbrennungsrohr unter Überleiten eines Cl-Stromes. Nach dem Erkalten im Cl-Strome wird gewogen und nochmals bis zur Konstanz erhitzt. Im $CuCl_2$ wird alsdann das Cu elektrolytisch oder durch Fällen mit Zn bestimmt. Man findet so das Verhältnis des Cl in den beiden Chloriden. An mehreren Beststt. zeigt Vf., daß das Verf. genügend genaue Werte gibt, im Durchschnitt war das Verhältnis der Cl-Mengen wie 1 : 1,9952. (Amer. Chem. Journ. **43**. 553—56. Juni. [März] Univ. of Virginia.) PINNER.

Ferencz Jüttner, *Die chemische Reaktionskinetik und eine neue Painlevesche Transzendente.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 595; C. **1909**. I. 1136.) Die einfachsten bimolekularen Rkk. werden behandelt, wobei vorausgesetzt wird, daß die Konzentrationen nicht räumlich konstant sind, sondern durch Diffusion nachgeliefert werden. Die Rk. $A \rightleftharpoons 2B$ wird unter vereinfachten Bedingungen durchgerechnet. (Ztschr. f. Math. u. Physik **58**. 385—409. 7/6. Breslau.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Spring, *Über langsame Änderungen der Konstitution gewisser Salzlösungen.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **7**. 22—26. — C. **1910**. I. 1090.) Bloch.

Gerhard Vieth, *Über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in krystallinisch-flüssigen Substanzen.* Voigt sprach in seinem Lehrbuch (Magneto- und Elektrooptik, 1908) die Vermutung aus, daß an Körpern von sehr starker natürlicher Drehung eine Verschiedenheit der magnetischen Drehung bei entgegengesetzten Feldern entstehen müßte. Das beobachtet der Vf. an rechtsdrehenden *Anisalamino-α-methylzimtsäure-akt-amylester*, dessen Drehung bei Zimmertemp. für Na +5800° pro mm ist. In Gelb findet der Vf. für 5000 Gauß 1,21° pro mm nach links, 7,29° nach rechts, bei 13000 Gauß sind die Werte links 3,20°, rechts 20,33° pro mm. In Grün sind die Unterschiede kleiner: für 5000 Gauß 6,08° pro mm nach links, 10,22° pro mm nach rechts, und für 13000 Gauß 15,47° pro mm nach links u. 27,07° pro mm nach rechts. Das Verdetsche Gesetz, daß die magnetische Drehung der Polarisationsebene proportional der Magnetisierungsintensität wächst, gilt. (Physikal. Ztschr. **11**. 526—27. 15/6. [26/5.] Halle a/S. Physik. Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

C.-E. Guye, *Über die Viscosität der Metalle als Funktion der Temperatur.* (Bemerkung zu den Verss. von C.-E. Guye und S. Mintz, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 136; C. **1908**. II. 1225.) Die Dekremente in oben erwähnter Arbeit sind in gewöhnlichen Logarithmen ausgedrückt. Die Oszillationszeiten entsprechen einer ganzen Periode der oszillierenden Bewegung. Die Drucke sind immer in mm Hg angegeben (nicht cm). — Einige weitere Berichtigungen nehmen auf spezielle Einzelheiten des Originals Bezug. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **29**. 474—75. 15/5.) Bugge.

Wilhelm Biltz und **Arved von Vegesack**, *Über den osmotischen Druck der Kolloide. II. Mitteilung: Desosmotischer Druck einiger Farbstofflösungen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 357; C. **1910**. I. 402.) Vff. vereinfachten das früher beschriebene *Osmometer*, indem sie die als Verschluß des Platindrahtnetzes dienende Glashaube durch einen ganz flach trichterförmig gestalteten vernickelten Messingdeckel mit zwei kurzen Rohransätzen ersetzten, in welche die Steigröhren mittels kurzer dickwandiger Gummischlauchstücke eingedichtet wurden (Abbildung des App. s. im Original). Auf diese Weise wird der tote Raum vermieden, und ein Rührwerk ist überflüssig. Um alle Schwierigkeiten beim Ausgleich der freien Elektrolyte zu vermeiden, wurde ferner ein Außenwasser (hergestellt aus stark eingedampften Dialysaten) benutzt, das die gleiche oder eine um ein geringes höhere Leitfähigkeit besaß als die zu messende Lsg. — Die früher beschriebene *Änderung der Farbtiefe von Farbstofflösungen bei der Dialyse* wird in erster Linie durch CO_2 aus der Luft veranlaßt; es liegt anscheinend keine Verb. des Gases mit dem Farbstoff, sondern (gegenseitige) Löslichkeitsbeeinflussung vor. *Kongorot* bleibt in CO_2-freier Luft längere Zeit unverändert; konz. Lsgg. scheiden (auch ohne Dialyse) beim Einleiten von CO_2 ein schwarzrotes Gel ab.

Osmotische Eigenschaften, die Farbstofflösungen mit Krystalloiden gemeinsam haben. Die Verss. am gereinigten *Congorot* und *Nachtblau* gegen W. bei 25° zeigen, daß diese Farbstoffe molekular neben ihren hydrolytischen und elektrolytischen Spaltprodd. in Lsg. sind. Das Dialysiervermögen richtet sich offenbar nicht nach dem Gewicht der Massenteilchen, sondern nach der Raumausfüllung, bezw. Atomanzahl.

Osmotische Eigenschaften von Farbstofflösungen, die als spezifische Kolloideigenschaften angesehen werden. Vff. teilen osmotische Verss. über den Einfluß der Elektrolyte, der Zeit, der Konzentration, der Tempp.

bei einzelnen Farbstoffen (Kongorot, Nachtblau, Benzopurpurin) mit. Ferner wurden von **Hans Steiner** *Zähigkeitsmessungen an Benzopurpurin- und Nachtblaulösungen* ausgeführt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Es ergibt sich, daß die im Grenzfalle zu sichtbaren Ausfällungen führenden Vorgänge durch eine Polymerisation der Moleküle eingeleitet werden. Die Polymerisation wächst mit sinkender Temp. zunehmend. (Ztschr. f. physik. Ch. **73.** 481 bis 512. 28/6. [14/5.] Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

Erik Hägglund, *Über Adsorption gelöster Stoffe.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **7.** 21—22. — C. **1910.** I. 788.) BLOCH.

Arthur Erich Haas, *Über eine neue theorische Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und des Halbmessers des Wasserstoffatoms.* Ist c die Lichtgeschwindigkeit, λ_∞ die Wellenlänge, die sich aus der BALMERschen Formel für $n = \infty$ ergibt, ε das elektrische Elementarquantum, γ die spezifische Elektronenladung ($5{,}6 \times 10^{17}$), a der Halbmesser des Wasserstoffatoms, h die PLANCKsche Konstante $6{,}54 \times 10^{-27}$ erg sec., so folgt aus naheliegenden Hypothesen, daß:

$$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{h^2\,\gamma\,c}{\lambda_\infty\,4a^3\,\pi^2}} \quad \text{und:} \quad a = \sqrt[5]{\frac{h\,\gamma^2\,\lambda^3_\infty}{16\pi^4\,c^3}} \text{ ist.}$$

Es folgt $\varepsilon = 3{,}18 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten u. $a = 1{,}88 \times 10^{-8}$ cm. Beide Zahlenwerte sind sehr wahrscheinlich. Die Masse des Elektrons folgt zu $m_e = 5{,}68 \times 10^{-28}$ g, die des Wasserstoffatoms ist 1930-mal so groß. (Physikal. Ztschr. **11.** 537—38. 15/6. [24/3.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Witold Broniewski, *Über die thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 853; C. **1910.** I. 417.) Der Vf. hat die thermoelektrische Kraft von Legierungen verglichen mit der nach anderen Methoden ermittelten Zus. dieser Legierungen. Die EMK. der Legierungen, die Gemische darstellen, liegt, wie vorauszusehen ist, zwischen den EMKK. der beiden Komponenten. Was den Einfluß der festen Lsgg. auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen anbetrifft, so zeigt das Experiment, daß sich Elemente bilden können, deren Kräfte sich addieren und die resultierende EMK. verändern. Der Sinn dieser Änderung (+ oder —) hängt von der Natur der Legierung ab und kann sich ändern, je nachdem der Konstituent gelöst wird oder Lösungsmittel ist. Die Stärke der Änderung ist durch die Natur der Legierung und durch die Zahl der Elemente bedingt. Wie diese Zahl hat sie in einer kontinuierlichen, festen Lsg. ein Maximum. Die Kurven der thermoelektrischen Kräfte werden besprochen und nach den Ästen, aus denen sie bestehen, klassifiziert. Wenn die Kurve der thermoelektrischen Kraft zwischen zwei Metallen mehr als drei Äste zeigt, darf man auf die Existenz definierter Verbb. schließen. Das Diagramm der Änderung der thermoelektrischen Kraft mit der Temp. setzt sich aus denselben Elementen zusammen wie das Diagramm der thermoelektrischen Kraft. Verglichen mit den Kurven der elektrischen Leitfähigkeit erweisen sich die Kurven der thermoelektrischen Kraft als die einfacheren. Das Studium der thermoelektrischen Eigenschaften einer Legierung kann zwar für sich allein keinen bestimmten Hinweis auf die Konstitution der Legierung geben, wohl aber zusammen mit anderen elektrischen und mikrographischen Methoden. — Der Vf. hat das vorliegende Material über thermoelektrische Eigenschaften gesammelt, auf Blei bezogen, und durch die Formel $\frac{dE}{dt} = a + bt$ dargestellt (a zeigt in Mikrovolt die thermo-

elektrische Kraft bei 0° an, *b* ihre Änderung mit der Temp.). Diskutiert werden folgende Legierungen: Gold-Silber, Kupfer-Nickel, Wismut-Antimon, Silber-Platin, Silber-Palladium, Platin-Rhodium, Platin-Iridium, Stahle, Wismut-Blei, Wismut-Cadmium, Wismut-Zinn, Kupfer-Kobalt, Cadmium-Antimon, Kupfer-Aluminium. (Revue de Métallurgie **7**. 341—67. [Mai.] Sep. vom Vf.) BUGGE.

K. Bornemann und **Paul Müller**, *Die elektrische Leitfähigkeit der Metalllegierungen im flüssigen Zustand.* Vff. bestimmten den spez. Widerstand geschmolzener binärer Legierungen nach der Methode der direkten Stromspannungsmessung in einem mit Elektroden aus Fe, Pt, resp. Kohle (je eine an den beiden Enden, zwei weitere zur Messung des Spannungsgefälles in dem dazwischen liegenden Teil des Rohres) versehenen Rohr aus Glas oder Quarz, welches mittels Hg oder einem anderen geeigneten Metall geeicht wurde (eingehendere Beschreibung s. in der Diss. von MÜLLER). — Prinzipielle Unterschiede zwischen krystallisierten und fl. Legierungen scheinen bezüglich der Leitfähigkeit nicht zu bestehen. Bei den *Kalium-Natrium-Legierungen* zeigt das Leitfähigkeitskonzentrationsdiagramm eine ähnliche U-förmige Kurve mit einem Minimum, wie bei einer lückenlosen Reihe fester Mischkrystalle. Eine ähnliche Form hat auch die Kurve der Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von der Konzentration. Die Leitfähigkeit der *Blei-Zinn-Legierungen* läßt sich nahezu nach der Mischungsregel aus der der Komponenten berechnen, während die Temperaturkoeffizientenkurve mehr ∼-förmig verläuft. Die *Amalgame des Natriums* zeigen in der Leitfähigkeitskurve (bei etwa 66,6 At.-% Hg) ein stark ausgeprägtes Maximum, die des *Kaliums* einen deutlichen Knick, welche darauf schließen lassen, daß die Verbb. $NaHg_2$, bezw. KHg_2 in der Schmelze sehr wenig dissoziiert sind. — *Verdünnte flüssige Legierungen:* Fl. Metalle mit n. Temperaturkoeffizienten erfahren eine Erniedrigung der Leitfähigkeit. Metalle mit sehr kleinem Temperaturkoeffizienten verhalten sich gegen solche Metalle, mit denen sie größere Neigungen haben, Verbb. zu bilden, entgegengesetzt wie gegen solche, mit denen dies nicht der Fall ist. — Die Aufnahme einer Leitfähigkeitstemperaturkurve ist ein vorzügliches Mittel zur *Bestimmung der Entmischungstemperatur bei flüssigen Legierungen* (scharfer Knick in der Kurve). (Metallurgie **7**. 396—402. 22/6.) GROSCHUFF.

P. J. Montagne, *Chemische Veränderungen organischer Verbindungen unter dem Einfluß des Lichts.* Zusammenstellung und Besprechung zahlreicher Rkk., die unter dem Einfluß des Lichts sich vollziehen oder durch Licht begünstigt werden. (Chemisch Weekblad **7**. 551—69. 18/6.) HENLE.

Christian Füchtbauer, *Zur Frage der Emission von Spektrallinien durch Temperaturstrahlung.* Daß die Hauptserienlinien der Alkalien durch reine Temperaturstrahlung emittiert werden können, zeigt der Vers. des Vfs. (Physikal. Ztschr. **10**. 376; C. **1909**. II. 100), bei dem ein geschlossenes, Na enthaltendes Glasrohr in einem elektrischen Ofen allseitig u. vollständig auf 190° erhitzt wird und die *D*-Linien in Absorption zeigt. Es findet also Temperaturstrahlung in den *D*-Linien statt, die z. B. bei 1000° direkt zu beobachten sein müßte.

Bei den Verss. von HANS SCHMIDT (Ann. der Physik [4] **29**. 1027; C. **1909**. II. 1034) hat die dort beschriebene Emission mit dem Verbrennungsvorgang nichts zu tun, sondern beruht auf reiner Temperaturstrahlung. (Physikal. Ztschr. **11**. 531 bis 532. 15/6. [12/5.] Leipzig.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Zeeman, *Der Grad der Vollkommenheit der zirkularen Polarisation magnetisch zerlegter Linien.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **15**. 179—91. — C. **1910**. I. 797.) W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Poždena, *Über die Messung sehr hoher und sehr tiefer Temperaturen und deren Bedeutung für Gewerbe und Industrie.* Ausführlich referierender Vortrag über die theoretischen Grundlagen u. Methoden der Wärmemessung. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **20**. 21—76.) HÖHN.

W. Nernst, *Überblick über die Bestimmung der chemischen Affinität auf Grund von thermischen Daten.* LE CHATELIER hat schon 1888 die Aufgabe präzisiert, die der Vf. in seinem Wärmetheorem zu lösen unternommen hat. — Während U, wenn es sich um Rkk. in Gasen u. verd. Lsgg. handelt, von der Konzentration unabhängig ist, ist das für A nicht der Fall; BERTHELOTS Hypothese $U = A$ kann also nicht richtig sein. Für chemisch einheitliche Stoffe hingegen wird U für sehr tiefe Tempp. $= A$, und das gilt angenähert auch für höhere Tempp. Der Vf. zeigt, wie man nach seinen Formeln A aus rein thermischen Daten berechnen kann. In der Nähe des absoluten Nullpunktes gilt das KOPPsche Gesetz über die Additivität der Molekularwärmen streng. Bei der Umwandlung fester Körper ist, wenn die Umwandlungswärme groß ist, A und U prozentual wenig verschieden. Wenn $\lim \frac{dA}{dT} = 0$ ist, folgt, daß auch $\lim \frac{dU}{dT} = 0$ ist; die umgekehrte Folgerung ist nicht erlaubt.

Die Richtigkeit des neuen Wärmetheorems kann selbstverständlich wie die der beiden bekannten nur durch das Experiment erwiesen werden. Überlegungen, die auf der Atomtheorie beruhen, stützen das Theorem. Nach EINSTEIN wird die spezifische Wärme der krystallisierten Körper beim absoluten Nullpunkt Null oder fast Null; d. h. $\lim \frac{dU}{dT} = 0$ ($T = 0$). Das gilt auch für die Gläser. Vgl. NERNST und Mitarbeiter (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 247. 262; C. **1910**. I. 1411), deren Resultate mit EINSTEINS Annahme in Einklang stehen. Daß auch in der Nähe des absoluten Nullpunktes $A = U$ ist, läßt sich aus kinetischen Überlegungen folgern. Erst bei höheren Tempp., wo die Schwingungen immer größer werden, entfernen sich die Größen, und wird $A - U = T\frac{dA}{dT}$. Daß der Ausdehnungskoeffizient der festen u. fl. Körper mit sinkender Temp. immer kleiner wird, spricht ebenfalls für die Ansichten des Vf. Es wird gezeigt, daß man die Kompressibilität der festen und fl. Körper berechnen kann, wenn man die Änderung der spezifischen Wärme mit dem Druck bei allen Tempp. kennt.

Die Werte von U und A werden für einige Rkk. berechnet, wobei man sich am besten einer graphischen Methode bedient. Für die Umwandlungstemp. des *rhombischen in den monoklinen Schwefel* berechnet sich aus thermischen Daten 96,5 statt 95,4°. Überhaupt lassen sich bei Benutzung des Theorems des Vf. mit zwei Konstanten alle Daten innerhalb der Versuchsfehler darstellen. Daß die spezifischen Wärmen beider Modifikationen bei tiefen Tempp. immer näher aneinander rücken, folgt aus folgender instruktiven Zusammenstellung:

T	$\frac{dU}{dt}$	Beobachter	T	$\frac{dU}{dt}$	Beobachter
83°	0,0011	NERNST	290°	0,0054	WIGAND
93°	0,0010	„	293°	0,0089	KOREF
138°	0,0054	KOREF	299°	0,0082	WIGAND
198°	0,0056	NERNST	329°	0,0080	REGNAULT
235°	0,0075	KOREF			

Für Betol und Benzophenon, die leicht zu unterkühlen sind, konnte gezeigt

werden, daß die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen des Krystalls u. der unterkühlten Fl. mit sinkender Temp. sehr rasch abnimmt: $\frac{dU}{dT}$ konvergiert bei kleinem T nach Null. Die *Hydratation* einiger *Krystalle* werden etwas ausführlicher durchgerechnet als in der früheren Publikation (s. o.). Auf das Überraschende mancher Teilresultate wird hingewiesen. Der BERTHELOTsche Satz versagt mehrfach bei diesen einfachen Rkk., während das Wärmetheorem das Vf. aus den spezifischen Wärmen u. ihrem Temperaturgang sogar die Wärmetönungen quantitativ zu berechnen gestattet.

Die Anwendung des Wärmetheorems auf homogene Gassysteme und auf das heterogene Gleichgewicht wird rekapituliert. Stets ist die Integrationskonstante aus den Einzelgliedern für die reagierenden Stoffe zu summieren. Die Berechnung der „*chemischen Konstanten*" wird gezeigt. Folgende sind bisher berechnet:

H_2	1,6	HCl	3,0	CS_2	3,1
CH_4	2,5	NO	3,5	NH_3	3,3
N_2	2,6	N_2O	3,3	H_2O	3,6
O_2	2,8	H_2S	3,0	CCl_4	3,1
CO	3,5	SO_2	3,3	$CHCl_3$	3,2
Cl_2	3,1	CO_2	3,2	C_6H_6	3,0

Das Theorem wird angewendet auf die *Dissoziation des Wasserdampfes.* Die *Dissoziationswärme* bei verschiedenen Tempp. wird berechnet, desgleichen die Temp. zu einem gemessenen Dissoziationsgrad, in beiden Fällen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Bezüglich der Affinität des Wasserstoffes zu den Halogenen sei auf Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 687; C. **1909**. II. 1302 verwiesen. Es wird eine Formel angegeben, die aus der Wärmetönung bei gewöhnlichem Druck u. gewöhnlicher Temp. mit Hilfe der chemischen Konstanten die Lage des Gleichgewichtes bei der Temp. T zu berechnen gestattet. Besonders interessant ist der Fall, wo gleichviel Molekeln gebildet wie zersetzt werden, und die Wärmetönung der Rk. gering ist (B. von Jodwasserstoff, Rk. zwischen Äthylacetat und W.). Alsdann wird K fast Null, und die verschiedenen reagierenden Stoffe haben im Gleichgewicht fast dieselbe Partialtension.

Für die *Dissoziation der Carbonate* hatten LE CHATELIER und FORCRAND die empirische Regel aufgestellt, daß die absolute Temperatur, für welche die Dissoziationsspannung 1 Atm. ist (T_1) gleich der Dissoziationswärme bei gewöhnlicher Temp. U' dividiert durch 32 wäre. Der Vf. leitet ab, daß bei etwa

$$T = 250—350^0 \quad T_1 = \frac{U'}{34}$$

sein muß, was mit den experimentellen Resultaten besser übereinstimmt (vgl. BRILL, Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 736; C. **1907**. I. 863). Bezüglich der Berechnung von EMKK. aus thermischen Größen vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 247; C. **1909**. I. 895. Der Vf. berechnet für die *Knallgaskette* bei 290° absolut 1,238 Volt, während die indirekten Messungen zu 1,224—1,234, im Mittel 1,230 Volt führen! Die oben erwähnte Annäherungsformel ergibt den Wert 1,25 Volt.

Die alte osmotische Theorie der galvanischen Elemente wird mit der neuen thermodynamischen verglichen; letztere hat einen weit größeren Anwendungsbereich, aber erstere gibt über den Mechanismus der Strombildung Aufschluß. (Journ. de Chim. physique **8**. 228—67. 5/6. [März.] Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edmond Poppe, *Die Oxydation organischer Substanzen mit Kaliumpermanganat.* Verschiedene organische Körper wurden mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. oxydiert.

Zwischen der theoretisch berechneten u. wirklich verbrauchten Permanganatmenge zeigten sich beträchtliche Differenzen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 237—39. Mai. Gent.) HENLE.

Walther Stephan, *Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents von Metallen ohne Wägung.* Um in einer Vorlesungsstunde mehrere Äquivalente nacheinander bestimmen zu können, umgeht der Vf. die Wägung, indem er das Metall auf einen Draht niederschlägt, dessen Dickenzuwachs aus einer Widerstandsmessung abgeleitet wird. Die Formeln werden recht kompliziert, besonders wenn man die Widerstandsmessung vornimmt, wenn der Draht sich in der Elektrolytlsg. befindet. Das Zersetzungsgefäß hat H-Form, wobei zwei größere Kammern durch eine Capillare verbunden sind; die eine Kammer enthält einen gestreckten Pt-Draht als Kathode, die andere die Anode. Verss. mit Kupfer werden mitgeteilt. Bezugsquelle für den App.: MÜLLER-URI-Braunschweig. (Ztschr. f. phys.-chem. Unterr. **23**. 150—56. Mai. Burgsteinfurt.) W. A. ROTH-Greifswald.

v. **Heygendorff**, *Darstellung von Holzkohle und Leuchtgas als einfachster Vorlesungsversuch.* Durch Erhitzen eines zylindrischen Holzstücks in einem Messingrohr mittels Bunsenbrenner läßt sich am oberen Ende des Rohrs eine leuchtende Gasflamme erhalten; im Rohr bleibt Holzkohle zurück. (Chem.-Ztg. **34**. 708. 5/7.) HÖHN.

Nic. Teclu, *Über die Darstellung des Leuchtgases als Vorlesungsversuch.* Zwecks rascher Trennung der Dämpfe von den Gasen empfiehlt der Vf. einen senkrecht stehenden LANDSIEDLschen Kühler *B*. Dessen Kondensrohr *CD* trägt seitlich unten T-artig ein an einem Ende geschlossenes Ansatzrohr *A* aus schwer schmelzbarem Glase, welches mit Steinkohle, getrockneten Holzspänen oder dergleichen zum Teil gefüllt u. durch einen Heizbrenner mit Spaltaufsatz erhitzt wird. Bei *D* sammeln sich die teerartigen Prodd. an, oben bei *C* entweicht nach wenigen Minuten Heizens ein entflammbares Leuchtgas. — Zur Reinigung behandelt man den App. mit Dämpfen von A. (Chem.-Ztg. **34**. 523. 19/5. Wien.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Arthur Rosenheim und **Jacob Pinsker**, *Über die Darstellung und die Molekulargröße der Unterphosphorsäure.* Vff. haben das Verf. von CORNE [Schmelzen von gelbem P unter einer Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ bei beschränktem Luftzutritt] durch eine Modifikation in ein kontinuierliches verwandelt. Erhöht man nämlich die Konzentration der $Cu(NO_3)_2$-Lsg. an HNO_3, so verläuft die Rk. zwar stürmischer, aber mit besserer Ausbeute; die Darst. nach diesem Verf. wird im Original beschrieben. Zum Schluß ist alles Cu als Kupferphosphid oder Kupferschwamm aus der Lsg. abgeschieden; man gießt diese nunmehr ab, neutralisiert die eine Hälfte mit Na_2CO_3 und erhält nach Zusatz der anderen Hälfte reines $NaHPO_3 + 2H_2O$. Durch Zusatz von HNO_3 zum Rückstand kann man die $Cu(NO_3)_2$-Lsg. regenerieren und dann dieselbe Rk. wiederholen. Immerhin bedarf die Rk. wegen ihres stürmischen Verlaufs sorgfältiger Beaufsichtigung; die Ausbeute steigt nicht über 10% d. Th. Vff. haben mehrere kg Na-Salz auf diese Weise gewonnen. Durch Einw. von HNO_3 allein auf P bildet sich nur Phosphorsäure; desgleichen trat Unterphosphorsäure niemals auf, wenn die Nitrate des Cu (bezw. Ag) durch die Nitrate anderer Metalle [Zn, Mn, Ni, Co, $Hg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$] ersetzt wurden. Wahrscheinlich liegt demnach eine katalytische Wrkg. des Ag u. Cu vor. — Da die B. der

Unterphosphorsäure möglicherweise auf die auftretenden nitrosen Gase zurückgeführt werden konnte, so untersuchte man die Einw. der gasförmigen N-O-Verbb. auf P. N_2O ist ohne Einw. auf gelben P; NO reagiert erst beim F. des P; NO_2 und N_2O_3 dagegen schon bei gewöhnlicher Temp. mit verschiedener Heftigkeit. Als Reaktionsprod. ließ sich jedoch stets nur Phosphorsäure nachweisen. Die B. der Unterphosphorsäure wird nur ermöglicht durch ein Oxydationsmittel, dessen Oxydationspotential geringer ist, als das der konz. HNO_3. Es gelang den Vff., die gewünschte Wrkg. zu erzielen, indem sie den Phosphor elektrolytisch-anodisch oxydierten. Man gewinnt Unterphosphorsäure in einer Ausbeute bis zu 60% bei der Elektrolyse eines schwach angesäuerten Bades zwischen einer Anode aus Metallphosphid und einer Kathode aus dem in dem Phosphid enthaltenen Metalle bei gewöhnlicher Temp. und 3—10 Volt Polspannung. Als besonders geeignet erwies sich *Kupferphosphid* (14% P); wahrscheinlich sind auch Ni- u. Ag-Phosphid verwendbar; bei Eisenphosphid entstand nur H_3PO_4. Als Bäder haben sich 1—2%ig. H_2SO_4 oder 3—5%ig. Ameisensäure am besten bewährt. Neben Unterphosphorsäure entsteht nur H_3PO_4; erstere wird, wie üblich, als das wl. $NaHPO_3 + 2H_2O$ isoliert.

Fügt man zu einer Lsg. von Unterphosphorsäure oder eines Subphosphats Guanidiniumcarbonat, so fällt das swl., charakteristische *Guanidiniumsubphosphat*, ein bequemer *qualitativer Nachweis der Unterphosphorsäure*. Das Salz krystallisiert aus W. in weißen, glänzenden Nadeln, ist sehr beständig; es hat die Zus. $(CN_3H_5)_4$, $H_2PO_3 + 5H_2O$ (anormales Ammoniumsalz). Die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch; 100 ccm Lsg. enthalten bei 28,5° 1,038 g $(CN_3H_5)_4, H_2PO_3$; bei niedriger Temp. nimmt die Löslichkeit stark ab. In Gemischen verschiedener Phosphorsäuren läßt sich Unterphosphorsäure durch diese Fällung gut nachweisen. — Zwecks Mol.-Gew.-Best. stellte man aus Benzyljodid und Ag-Subphosphat in Ä. das *Benzylsubphosphat*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO_3$, dar; gelbliches, nicht destillierbares Öl, das im Äther-CO_2-Gemisch zu einer strahlig-krystallinischen M. erstarrt. Durch Best. der Kp.-Erhöhung in Ä. wurden die früher mit Methyl- u. Äthylester gewonnenen Resultate bestätigt, daß nämlich die Formel H_2PO_3 vorliegt. — Nun ergaben aber die kryoskopischen Beststt. mit wss. Lsgg. (CORNEC), deren Resultate durch Unterss. der Vff. bestätigt wurden, daß in wss. Lsg. die Existenz des einfachsten Moleküls H_2PO_3 nicht anzunehmen ist. Da andere Beobachtungen jedoch gegen $H_4P_2O_6$ sprechen, so dürfte das Mol. H_2PO_3 in wss. Lsg. infolge starker Neigung zur Assoziation größerer Komplexe $(H_2PO_3)_x$ bilden. — Zur Best. des *molekularen Leitvermögens* der wss. Lsgg. der Unterphosphorsäure bereitete man eine $^1/_{16}$-n. molare Lsg., deren Gehalt sowohl durch Titration mit $KMnO_4$, wie auch alkalimetrisch unter Anwendung von Phenolphthalein bestimmt wurde; es wurden 2 vollständige Messungsreihen bei 25,6° ausgeführt. Die tabellarisch zusammengestellten Resultate weichen stark ab von den Zahlen von PARRAVANO, MARINI, deren Lsgg. wahrscheinlich geringe Beimengungen fremder SS. enthielten. Aus einer Vergleichung der molekularen Leitvermögen der Phosphorsäure, phosphorigen S. und unterphosphorigen S. mit den für Unterphosphorsäure bestimmten Werten geht hervor, daß der Analogie der sonstigen Eigenschaften nur bei Annahme der Formel H_2PO_3 Genüge geleistet wird. Vff. schließen, daß der Unterphosphorsäure die Molekularformel H_2PO_3 zukommt, daß aber die S. in wss. Lsgg. stark assoziiert ist. Diese Annahme erklärt die Neigung der S. zur B. vieler verschiedener Reihen von sauren Salzen, ferner die Tatsache, daß die ebullioskopischen Mol.-Gew.-Beststt. der Ester zu R_2PO_3 führten, während die kryoskopischen Beststt. mit der S. dem zu widersprechen scheinen, und schließlich auch, daß die elektrolytische B. der S. in einem eng begrenzten Potentialgebiet, wahrscheinlich dem Oxydationspotential zu vierwertigem P sich vollzieht. — Das Unterphosphorsäuremonohydrat, H_2PO_3, H_2O,

krystallisiert (H. STEINMETZ) rhombisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2003—14. 9/7. [21/6.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) JOST.

Georg Gehlhoff und **Karl Rottgardt**, *Elektrische und optische Messungen bei der Glimmentladung in Natrium- und Kaliumdampf.* Die Vff. resumieren: K- und Na-Dampf absorbieren bei bestimmten Tempp. unter dem Einfluß des elektrischen Stromes alle Gase vollkommen, K schneller als Na. Vollkommene Absorption findet bei Stromdurchgang durch K bei 175°, durch Na bei 190° statt. Der Kathodenfall in den Gasresten und das Gesamtpotential erreichen ein Minimum bei Beginn der Absorption, sowie bei dauernder Gaszufuhr während der Absorption. Er ist an Eisen bei Ggw. von K-Dampf normal 80 Volt, bei Ggw. von Na-Dampf ca. 115 Volt.

In den verschiedenen Teilen der Glimmentladung ist die spektrale Emission verschieden; im anodischen Glimmlicht werden Haupt- u. Nebenserie emittiert, in der positiven Lichtsäule die Hauptserie. Im negativen Glimmlicht wird beim K bei niedrigerer Temp. die Nebenserie, oberhalb 230° Nebenserie u. GOLDSTEINsches Grundspektrum auch bei reinem Gleichstrom emittiert (vgl. S. 137). Oberhalb 300° tritt auch die Hauptserie auf. Im Na-Dampf tritt im negativen Glimmlicht Haupt- u. Nebenserie auf, bei hoher Temp. verschwindet die Nebenserie bis auf die grüne Linie, der Hof wird stärker. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 492—505. 30/6. [April.] Berlin. Physik. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Masing und **G. Tammann**, *Über das Verhalten von Lithium zu Natrium, Kalium, Zinn, Cadmium und Magnesium.* Vff. schmolzen das Lithium unter H_2 in Röhren aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas von 0,7—1,4 cm Durchmesser oder in kleinen Fingerhüten aus Eisen, die in ein größeres Glasrohr gestellt wurden, mit den anderen Metallen zusammen. Li bildet erst bei heller Rotglut merkliche Mengen Hydrür. Flüssiges Li benetzt Glas und färbt es beim F. des Li an der Oberfläche (wahrscheinlich durch Reduktion von SiO_2) blauschwarz; bei höherer Temp., besonders über 400°, wird das Glas rasch zerstört. Auf Eisen wirkt Li nicht merklich ein. — Um die *thermische Analyse kleiner Metallmengen* zu ermöglichen, wurde das Thermoelement bei den leichter schm. Legierungen durch eine dünnwandige enge Glascapillare gezogen und diese an der Lötstelle des Thermoelementes U-förmig zusammengebogen; je dünner Draht u. Schutzrohr (1 mm Durchmesser u. weniger) gewählt werden, desto schärfer fallen die Haltepunkte auf den Abkühlungskurven aus. Bei Tempp. über 200° wurden an einem Ende geschlossene Schutzröhren aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas (äußerer Durchmesser ca. 2,5 mm; Wandstärke 0,5 mm) benutzt, wobei der eine Schenkel des Drahtes durch eine feine Porzellancapillare von dem andern isoliert wurde.

Natrium und Lithium zeigen im fl. Zustand eine Mischungslücke bei 162° von 92 bis mindestens 3% Li. Mischkrystalle u. Verbb. sind nicht nachweisbar. Der F. des Na, 97°, wird nicht merklich erniedrigt, dagegen der des Li, 179°, bis 162° bei 92% Li. — Ähnlich verhalten sich *Lithium und Kalium* zueinander. F. des K 60°; Erniedrigung des F. von Li bis 166° bei 95% Li. Mischungslücke im fl. Zustand bei 166° von 95% Li fast bis zu reinem K. — *Lithium und Zinn* bilden miteinander drei Verbb., Li_4Sn (glimmerartig, spröde, färbt sich an der Luft dunkelblau, reagiert lebhaft mit W.; F. ca. 680°), Li_3Sn_2 (große, lange Krystalle, die an der Luft erst gelb, dann braun anlaufen und von W. nur langsam angegriffen werden; F. 465°), Li_2Sn_5 (weiße Krystalle, die an der Luft langsam hellgelb anlaufen, von W. kaum angegriffen, von verd. HNO_3 dunkel geätzt werden und sich beim Erhitzen bei 318° in Li_3Sn_2 und eine Schmelze mit ca. 98,2% Sn zers.); Eutektikum [Li + Li_4Sn] bei 175°, [Li_4Sn + Li_3Sn_2] bei 458° und (nach dem

Diagramm des Originals) ca. 91% Sn, [Li_2Sn_3 + Sn] bei 214° und 99,7% Sn. — *Lithium und Cadmium* bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem Maximum bei 541° und 50 At.-% Cd. Bei 67 At.-% Cd hat die Schmelzkurve einen Knick; die Legierung mit 67,7 At.-% Cd zeigt bei 505° einen Haltepunkt statt eines Krystallisationsintervalls und bei 356° einen Umwandlungspunkt. Man kann daher die Existenz zweier Verbb. LiCd u. $LiCd_2$ annehmen. Die Legierungen sind sehr homogen, zeigen auch beim Ätzen mit SS. keine Struktur; von 100—70 At.-% Cd sind sie an der Luft ziemlich beständig; bei mehr als 50 At.-% Li färben sie sich an der Luft kupferrot, bei mehr als 13 dunkelbraun bis schwarz. — *Lithium und Magnesium* konnten nur mangelhaft untersucht werden, da man bis zum F. des Mg erhitzen muß, um homogene Schmelzen zu erhalten, bei dieser Temp. aber das Glasschutzrohr sofort zerstört wurde. Li u. Mg bilden anscheinend zwei Reihen von Mischkrystallen, mit einer Mischungslücke von etwa 85—95% Mg. Die Schmelzkurve steigt vom F. des Li zu dem des Mg.

Das Li steht in seiner Verbindungsfähigkeit anderen Metallen gegenüber dem Mg etwas näher als den Alkalimetallen. Um dem Verhalten der Elemente untereinander besser Rechnung zu tragen, schlagen Vff. vor, im periodischen System zunächst die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne von den entsprechenden Elementen der beiden kleinen Perioden zu trennen und außerdem die Elemente der ersten kleinen Periode um mindestens einen halben Schritt nach rechts zu verschieben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 183—99. 7/6. [11/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

Frank K. Cameron und James M. Bell, *Die Phosphate des Calciums. IV.* (Vgl. CAMERON, SEIDELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1503; C. **1906**. I. 528; CAMERON, BELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1512; C. **1906**. I. 529.) Bei früheren Verss. (l. c.) war in den untersuchten Salzen immer nur das Verhältnis $CaO : P_2O_5$ bestimmt worden. Da die Möglichkeit vorlag, daß auch andere Hydrate als $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ existieren und auch die Arbeiten von BASSET (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 34; C. **1907**. I. 1241) keine sicheren Resultate über die relative Stabilität des wasserfreien und wasserhaltigen Salzes herbeigeführt haben, haben Vff. zur Entscheidung dieser Frage Beststt. von W. in den bei 25° entstehenden Bodenkörpern ausgeführt. Da die Krystalle durch W. hydrolysiert wurden und daher von der Mutterlauge nicht völlig getrennt werden konnten, bedienten sich Vff. der „Hilfskörpermethode" (vgl. KENRICH, Journ. of Physical Chem. **12**. 693; C. **1909**. I. 1227). Lsgg. von Phosphorsäure in verschiedenen Konzentrationen (je 180 ccm) wurden mit gewogenen Mengen KCl als Hilfskörper u. so viel Tricalciumphosphat versetzt, daß ein Nd. entstand. Bei der Analyse ergibt sich aus der Menge des KCl die Menge der anhaftenden Mutterlauge, daraus die Korrekturen für die übrigen Werte. Die Zus. des Bodenkörpers ergab sich zu $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ und $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ mit einem dazwischenliegenden Gebiet, in dem wahrscheinlich $CaHPO_4$ vorlag. Die Ggw. von KCl erhöht etwas den in Lsg. befindlichen Betrag an CaO. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 869—73. Juli. Washington, D. C. U. S. Dept. of Agric., Bureau of Soils.) PINNER.

O. Schweißinger, *Bildung von basischem Aluminiumsulfat durch Kochen von Zinksulfat mit Alaun.* (Vgl. LANGKOPF, Pharm. Zentralhalle **51**. 333; C. **1910**. I. 1920.) Erhitzt man eine Lsg. von $ZnSO_4$ mit Alaun und W., so tritt allmählich Trübung und Abscheidung eines feinen weißen, basischen Al-Sulfats ein, welches in W. unl., in h. HCl und verd. H_2SO_4, sowie in k. NaOH l. ist. Die B. erfolgt rascher als beim bloßen Kochen von Aluminiumsulfatlsgg. In der Kälte tritt die Trübung nicht auf, auch nicht beim Kochen mit K_2SO_4 oder Na_2SO_4 statt $ZnSO_4$,

hingegen mit $MgSO_4$. (Pharm. Zentralhalle **51**. 490—91. 9/6. Dresden. Johannis-apotheke.) BLOCH.

A. Jaboin und **G. Beaudoin**, *Über die deutsche und französische Einheit zur Messung der radioaktiven Emanation.* Die französische Einheit ist diejenige Menge *Emanation*, die während einer Minute von einem Milligramm reinem Radiumbromid in Lsg. entwickelt wird (wobei man dem spontanen Zerfall nicht Rechnung trägt). Die Vff. vergleichen diese Einheit („Milligramm-Minute") mit der in Deutschland üblichen elektrostatischen Einheit (= Spannungsabfall von 1 Volt pro Stunde und Liter radioaktiven Wassers). Die letztere ist ca. 7000 mal schwächer als die französische Einheit. Es erscheint wünschenswert, eine internationale Einheit einzuführen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 497—99. 16/5.) BUGGE.

Ernst Cohen und **Katsuji Inouye**, *Eine vermeintliche Allotropie des Bleis.* Nach O. LEHMANN (Ztschr. f. Krystallogr. **17**. 274; C. **90**. I. 213) sollen durch Elektrolyse von Bleisalzlsgg. zwei allotrope Modifikationen des Bleis zu erhalten sein. Beststt. der Potentialdifferenz zwischen den beiden nach den Angaben von LEHMANN bereiteten „Modifikationen" ergaben, daß die beiden Formen identisch sind, und daß es sich lediglich um einen Unterschied im Krystallhabitus handelt. (Chemisch Weekblad **7**. 454—58. 21/5. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

P. Roger Jourdain, *Über die Oxydation des Aluminiumamalgams.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 391; C. **1910**. I. 1330.) Aluminiumamalgam nimmt bei der Oxydation an feuchter Luft außer W. auch CO_2 und O auf. Diese Verb. ist bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständig und verliert die aufgenommenen Gase im Vakuum in der Kälte nur unvollständig und sehr langsam, bei 110° dagegen rasch, bei 160° augenblicklich. Die einmal in der Hitze der Verb. entzogenen Gase werden von dieser in der Kälte nicht wieder aufgenommen, woraus folgt, daß von einer Okklusion hier keine Rede sein kann. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Verb. um ein Gemisch von Aluminiumcarbonat und -peroxyd. In trockenem Zustande wirken Luft, O und CO_2 auf das Aluminiumamalgam nicht ein, hierzu bedarf es vielmehr der Ggw. von W. Letzteres oxydiert das Aluminiumamalgam im Vakuum bei Abwesenheit von O rasch unter Entw. von H; ist aber O zugegen, so findet die Oxydation ganz oder fast ausschließlich durch Absorption von O statt. Die carbonat- und O-haltige Tonerde löst sich in SS. unter Entw. von CO_2 und B. von H_2O_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1602—4. [13/6.].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Ruer und **Emil Schüz**, *Das System Eisen-Nickel.* (Vgl. RUER, Metallurgie **6**. 679; C. **1910**. I. 14.) Vff. schmolzen KRUPPsches Eisen (99,8 % Fe) und Nickel „Kahlbaum" in einem mit Magnesit ausgefütterten Kohletiegel im Kryptolofen zusammen (Menge der Schmelze 150 g). Die Temp. wurde mit einem durch Quarzrohr geschützten Pt-PtRh-Thermoelement gemessen. Die Schmelzkurve zeigt keine diskontinuierliche Richtungsänderung (F. des benutzten Fe 1502°, Ni 1451°; Minimum auf der Kurve bei 70% Ni u. 1435°). Die Tempp. der beginnenden und vollendeten Erstarrung fallen bei allen Konzentrationen praktisch zusammen. Unterkühlungen wurden nicht beobachtet. — Ferner untersuchten Vff. die Änderung der Permeabilität mit der Temp. nach dem von LEWKONJA (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 293; C. **1908**. II. 1159) benutzten Verf. Der Verlauf der Kurve der reversiblen Umwandlungen stimmt im allgemeinen mit dem von GUILLAUME und OSMOND überein. Bei den sogen. irreversiblen Legierungen (bis ca. 29% Ni) differieren die Tempp. des Magnetismusverlustes beim Erhitzens sehr stark von den der Wiederkehr beim Abkühlen (bei 27% Ni Verlust bei ca. 476°, Wiederkehr bei ca. 43°;

bei Fe 780°, bezw. 773°); bei den reversiblen fallen sie nahezu zusammen (Maximum bei 70 % Ni und ca. 618°; Umwandlung des Ni 365°). — Endlich wurde der *elektrische Widerstand der Eisen-Nickel-Legierungen* durch Aufnahme der Stromspannungskurve bestimmt. Die einzelnen Teile ein und desselben Stabes besaßen (infolge von Hohlräumen) einen oft recht verschiedenen Widerstand. Die Widerstandskonzentrationskurve zeigte ein starkes Maximum bei etwa 35 % Ni, während sich ein Anhalt für die Existenz einer Verb. $FeNi_2$ bei 68 % Ni nicht entnehmen ließ. (Metallurgie **7**. 415—20. 8/7. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

J. Timmermans, *Über Reinigung und physikalische Konstanten einiger organischer Flüssigkeiten.* 25 sorgfältig, insbesondere durch fraktionierte Dest. gereinigte organische Fll. wurden auf ihren Kp. und auf ihre D. untersucht, und es wurde die Änderung des Kp. für 10 mm Druck ermittelt. Die für Kp. u. D. gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle mitgeteilt:

	Kp_{760}	$D.^0_4$		Kp_{760}	$D.^0_4$
Isopentan	27,95	0,639 42	*Isobuttersäure* . .	154,35	0,968 19
Äthylbromid . . .	38,4	1,501 38	*Methylformiat* . .	31,75	1,003 2
Äthylenchlorid . .	83,7	1,282 38	*Äthylacetat* . . .	77,15	0,904 76
Chloroform. . . .	61,2	1,526 35	*Äthylpropionat* . .	99,1	0,912 45
Tetrachlorkohlenstoff	76,75	1,632 55	*Toluol*	110,7	0,884 48
Schwefelkohlenstoff .	46,25	1,292 72	*Chlorbenzol* . . .	132,0	1,127 95
Acetonitril	81,6	0,803 5	*Brombenzol* . . .	156,15	1,521 93
Äthylamin	16,55	0,705 7	*Benzonitril* . . .	191,3	1,022 79
Methylalkohol. . .	64,7	0,810 17	*Nitrobenzol* . . .	210,85	1,222 9
Äthyläther	34,6	0,736 27	*Anilin*	184,4	1,038 95
Aceton	56,1	0,812 49	*Anisol*	153,8	1,012 37
Methyläthylketon. .	79,6	0,825 51	*Pyridin*	115,5	1,003 02
Methylal	42,3	0,885 48			

(Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 244—69. Juni.) HENLE.

William Arthur Bone und **Hubert Frank Coward**, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Synthese des Methans.* Teil II. Die im Teil I (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1975; C. **1909**. I. 350) erwähnten Verluste an *Methan* konnten durch Anwendung praktisch Pb-freier Porzellanröhren vermieden werden, so daß es nunmehr gelang, in mehreren Verss. ca. 0,03 g sehr reinen C, vermischt mit Pt, durch 17—25-stdg. Erhitzen im H-Strom auf 1150° zu mehr als 95 % in Methan überzuführen. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1219—25. Juni. Leeds. Univ. Fuel and Metallurg. Department. Manchester. Univ.) FRANZ.

R. Kremann, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt in saurer und alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen.* Vf. teilt kinetische Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit von *äthylschwefelsaurem Barium*, $Ba(SO_4C_2H_5)_2$, in saurer, bezw. alkal. Lsg. bei 55 und 65° mit. Es findet mit zeitlich meßbarer Geschwindigkeit zunächst die Rk.:

$$Ba(SO_4 \cdot C_2H_5)_2 + 2H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2C_2H_5OH$$

statt. Die hierbei gebildete H_2SO_4 reagiert aber momentan in saurer Lsg. nach der Gleichung $H_2SO_4 + Ba(SO_4 \cdot C_2H_5)_2 = BaSO_4 + 2HSO_4 \cdot C_2H_5$, in alkal. Lsg. nach:

$$H_2SO_4 + Ba(SO_4 \cdot C_2H_5)_2 + 2NaOH = BaSO_4 + 2H_2O + 2NaSO_4 \cdot C_2H_5.$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit von $Ba(SO_4 \cdot C_2H_5)_2$ wird vermutlich durch H-Ionen katalytisch verzögert. Ein rascherer Zerfall tritt nur bei größeren Mengen S. hervor und ist durch sekundären Zerfall der gebildeten Äthylschwefelsäure nach der Gleichung $HSO_4 \cdot C_2H_5 + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5OH$ bedingt, welche Rk. ihrerseits durch H-Ionen katalytisch beschleunigt wird. Ein sekundärer Zerfall des äthylschwefelsauren Natriums findet dagegen nicht statt. In alkal. Lsg. findet möglicherweise, jedenfalls aber in untergeordnetem Maße, noch die Rk.:

$$Ba(SO_4 \cdot C_2H_5) + 4NaOH = BaSO_4 + Na_2SO_4 + 2C_2H_5OH + 2H_2O$$

statt. — Der Temperaturkoeffizient bei der Zers. des $Ba(SO_4 \cdot C_2H_5)_2$ beträgt ca. 3, ist also ebenso, wie bei B. und Zerfall der Äthylschwefelsäure (vgl. das folgende Ref.) beobachtet wurde, größer als der n. Wert von ca. 2. (Monatshefte f. Chemie **31**. 165—76. 14/4. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. Kremann, *Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure.* Vf. untersuchte (analytisch mit $PbCO_3$) die Gleichgewichte der Rk.:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + C_2H_5 \cdot HSO_4.$$

Die Gleichgewichtskonstante (im Mittel $k = 1{,}70$) bei verschiedenen Tempp. (22—96°) zeigt gute Konstanz, wenn man unter Außerachtlassung von Hydratbildung das gesamte, im Gemisch vorhandene W. in die Gleichgewichtskonstante einsetzt, weniger gute Konstanz dagegen, wenn die B. von Schwefelsäurehydrat (unter Zugrundelegung einer vom Vf. ausgeführten Berechnung der Dissoziationsgrade von $H_2SO_4 \cdot H_2O$ aus der Schmelzkurve des Systems H_2SO_4-H_2O) in die Rechnung einbezogen wird. — Die *Zerfallsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure* in reinem W. ist nahezu proportional der Konzentration der vorhandenen H-Ionen (Temperaturkoeffizient 4,5). Die Bildungs- u. Zerfallsgeschwindigkeiten in schwefelsaurer Lsg. gehen mit steigendem H_2SO_4-Gehalt durch ein schwach ausgeprägtes Minimum und steigen dann bei höherem H_2SO_4-Gehalt rapid an. Dieses Ansteigen kann nicht durch Erhöhung der H-Ionenkonzentration allein erklärt werden, sondern durch sekundäre Einflüsse (etwa Hydratbildung). Die Geschwindigkeiten sind in den anfänglich wasserfreien Systemen ca. 50-mal größer als in den wss., in 50%ig. A. noch ein wenig größer als in wss. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeiten ist größer, als dem n. Wert von 2 entspricht. (Monatshefte f. Chemie **31**. 245—74. 30/5. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. Kremann, *Zur Kenntnis quaternärer und quinternärer Systeme. Das System Alkohol-Äther-Wasser-Schwefelsäure-Äthylschwefelsäure bei 0°.* Vf. bestimmte das Entmischungsgebiet bei 0° in den ternären *Systemen Wasser-Alkohol-Äther*, *Wasser-Schwefelsäure-Äther*, in den quaternären *Systemen Äther-Wasser-Alkohol-Schwefelsäure*, *Äther-Wasser-Alkohol-Äthylschwefelsäure* u. in dem quinternären System. Bei den beiden letzten Systemen wurde zur Vereinfachung das Verhältnis A.: Äthylschwefelsäure konstant gewählt, so daß diese Systeme sich durch Systeme niederer Ordnung darstellen lassen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original und seine Tabellen verwiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **31**. 275—84. 30/5. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

R. Kremann und **W. Brassert**, *Zur Kenntnis des Dissoziationsgrades von Schwefelsäure in Wasser-Alkoholgemischen.* In Lsgg., die nicht mehr als 3 Mol. H_2SO_4 im Liter enthalten, verläuft die Rk. zwischen A. und H_2SO_4 so langsam, daß man leicht die Leitfähigkeit der Lsgg. von H_2SO_4 in A., bezw. Gemischen von A. u. W. bestimmen kann. Vff. bestimmten das Leitvermögen von verd. (von 2,66 Mol.

im Liter ab) H_2SO_4-Lsg. in A. von 99,2, 93,8 und 84,6% bei 0 und 12°. Es ergibt sich, daß im allgemeinen der Dissoziationsgrad mit steigender Temp. (außer bei geringen Konzentrationen und stark wasserhaltigem A.) zunimmt. Bis 0,5 Mol. H_2SO_4 im Liter nimmt der Dissoziationsgrad mit dem Wassergehalt zu. Bei höherem H_2SO_4-Gehalt übersteigen die Dissoziationsgrade in wasserärmerem A. mit 0,8% W., die in wasserreicherem A. mit 6,2% W., um bei ca. 0,6 Mol. H_2SO_4 im Liter durch ein Maximum zu gehen und sich asymptotisch bei höherem H_2SO_4-Gehalte wieder den Dissoziationsgraden in A. mit 6,2% W. zu nähern. Bei einer Lsg. von 1,0 Mol. H_2SO_4 im Liter absol. A. vermindert Wasserzusatz den Dissoziationsgrad anfänglich; erst bei höherem Wassergehalt, von ca. 7% an, tritt die normale Steigerung des Dissoziationsgrades ein. Vff. glauben, diese Abweichungen vom normalen Verhalten bei geringen Wasserzusätzen der Existenz von Hydraten der H_2SO_4 (namentlich $H_2SO_4 \cdot H_2O$) zuschreiben zu dürfen. (Monatshefte f. Chemie **31**. 195—200. 14/5. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

R. Kremann, *Zur Theorie der Äthylenbildung.* Vf. teilt *Druckmessungen im System Äthylschwefelsäure-Äthylen-Schwefelsäure* mit, aus denen hervorgeht, daß die B. des Äthylens bei der Darst. aus A. und H_2SO_4 auf dem *Zerfall von Äthylschwefelsäure*, die sich primär durch Esterifikation aus A. und H_2SO_4 gebildet hat, in Äthylen und H_2SO_4 beruht. Bei der praktischen Äthylendarst. finden noch einige Nebenrkk. (B. von SO_2 u. CO_2 unter Abscheidung einer kohligen Substanz, sowie B. von Ä.) statt.

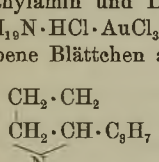
Darstellung von reiner (schwefelsäurefreier) *Äthylschwefelsäure*: Man erwärmt Diäthylsulfat mit viel überschüssigem absol. A. (200 g auf 0,5 g) ca. 24 Stdn. auf 55° und läßt im Vakuum über H_2SO_4 erst bei Zimmer-, dann bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. stehen. (Monatshefte f. Chemie **31**. 211—20. 14/5. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Karl Löffler, *Über eine neue Bildungsweise primärer und sekundärer Amine aus Ketonen.* Wie STÖRMER und v. LEPEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2110; C. **96**. II. 866) gezeigt haben, werden bei der Einw. von Methylamin in A. auf Aldehyde u. nachfolgender Reduktion der entstandenen Kondensationsprodd. sekundäre Amine erhalten. Die gleiche Kondensation tritt auch bei Ketonen ein, und zwar ohne daß man dabei die Kondensationsprodd. isolieren muß (vgl. auch das folgende Ref.). Den Vorgang kann man in der Weise erklären, daß entweder die aus den Ketonen und Aminen, bezw. NH_3 zunächst entstehenden Kondensationsprodd., $CX_1X_2 \cdot (OH) \cdot NHR$, bei der Reduktion mit A. + Na unter der Einw. des Na-Alkoholats W. abspalten, und die so gebildeten Imine, $CX_1X_2 : NR$, sofort zu den entsprechenden Aminen, $CX_1X_2H \cdot NHR$, reduziert werden, oder daß aus den Aminen und Ketonen in Ggw. von Na-Alkoholat direkt W. abgespalten wird, und dann die Reduktion der Imine erfolgt. — *Isopropylamin*, $(CH_3)_2CH \cdot NH_2$. Neben Diisopropylamin bei der Einw. von Na auf die Mischung von Aceton mit einer kaltgesättigten Lsg. von NH_3 in absol. A. — $(C_3H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$. F. 229—230° (Zers.). — $C_3H_{10}N \cdot AuCl_4 + H_2O$. Blättchen, schm. wasserhaltig bei 72—73°, wasserfrei bei 140°. Die Schmelzpunktsangabe von SKRAUP (Monatshefte f. Chemie **10**. 112) bezieht sich auf das wasserhaltige Salz, die von TAFEL u. FENNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3226; C. **1900**. I. 136) auf das vielleicht noch nicht vollkommen trockene Salz. — *Diisopropylamin*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. HCl-Salz. Nadeln aus absol. A., F. 212—213°. — $AuCl_3$-Salz. Nadeln. F. 169—170°. — *2-Aminopentan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Bei der Einw. von Na auf eine Mischung von Methylpropylketon und absol.-alkoh. NH_3. $D.^{20}$ 0,7424. — $C_5H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + {}^1/_2 H_2O$. Blättchen, schm. lufttrocken bei 82—83°. — $PtCl_4$-Salz.

Beginnt bei ca. 215° sich zu zers. — H_2SO_4-Salz. Blättchen, schm. nicht bis 260°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2031—35. 9/7. [10/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler, *Über eine neue Bildungsweise N-alkylierter Pyrrolidine.* 2. Mitteilung. (Vgl. LÖFFLER, FREYTAG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3427; C. **1909**. II. 1349 und vorstehendes Ref.) In der gleichen Weise wie das N-Methyl-n-butylamin in das N-Methylpyrrolidin lassen sich auch andere N-alkylierte Amine, in welchen die Möglichkeit zur B. eines Fünfringes gegeben ist, in N-alkylierte Pyrrolidine überführen. Verss., nach dem gleichen Verf. zu 6-gliedrigen Ringgebilden (Piperidinderivaten) oder zu 4-gliedrigen cyclischen Iminen von dem Bromderivat des N-Methyl-n-amylamins, $CH_3 \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, bezw. dem des N-Methyl-2-aminobutans, $CH_3 \cdot NBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus zu gelangen, waren erfolglos.

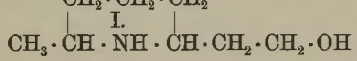
Mit **Kurt Freytag**. *N-Methyl-4-amino-n-heptan*, $(C_3H_7)_2CH \cdot NH \cdot CH_3$. Aus Methylamin und Dipropylketon in absol. A. mittels Na. Kp. 148°; D.^{15} 0,77. — $C_8H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus W., F. 99°. — $(C_8H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen aus W., F. 193—195°. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln aus A., F. 96°. — *N-Methyl-α-propylpyrrolidin* (s. nebenstehende Formel). Man schüttelt die eben beschriebene Base mit einer NaBrO-Lsg. und erwärmt das erhaltene ölige Bromid mit konz. H_2SO_4 auf 100° u. schließlich auf 125°. Kp.$_{761}$ 146—147°; D.^{15} 0,815. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln, F. 124°. — $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, F. 145—146°. — $C_8H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Blättchen, F. 76°. — *Chloräthylat*, $(C_3H_7 \cdot C_5H_{10}N, C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, F. 226—227°. — Au-Salz. Gelbe, zersetzliche Blättchen. — *N-Methyl-n-amylamin*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Aus n-Amylamin in absol. A. mittels CH_3J im Rohr bei 100°. Kp. 110—118°; D.$^{15}_4$ 0,738. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln aus absol. A., F. 119—120°. — HCl-Salz. Nadeln, F. 181—182°. — $(C_6H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, F. 171—173°. — *Nitrosamin.* Gelbes, unl. Öl. — Die Base gibt mit Na-Hypobromitlsg. das entspr. N-Bromid, das mit konz. H_2SO_4 die Ausgangsbase regeneriert. — *N-Methyl-2-amino-n-butan*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Aus Methyläthylketon und Methylamin mittels Na + A. Kp. 78—79°; D.^{15} 0,74. — $C_5H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln, F. 58°. — $(C_5H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle, F. 151°. — *Pikrat.* Gelbe Nadeln, F. 78°. — Die Base gibt mit NaBrO ein öliges N-Bromid, das mit konz. H_2SO_4 die Ausgangsbase regeneriert.

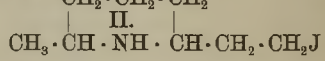


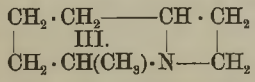
Mit **Marian Lukowsky**. *N-Methylisoamylamin*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (STÖRMER, v. LEPEL). Bei der Einw. von Na + A. auf das Kondensationsprod. aus Isovaleraldehyd u. Methylamin. D.$^{22}_4$ 0,739. — HCl-Salz. Blättchen, F. 181°. — Pt-Salz. Nadeln aus W., F. 208—209° unter Aufschäumen. — Au-Salz. Nadeln aus W., F. 68—70°. — *Pikrat*, $C_6H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 112°, wl. in Ä., ll. in A. — *Nitrosamin.* Kp. 208—209°, D.^{15} 0,917. — *N-Methyl-3-methylpyrrolidin*, $C_6H_{13}N$. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das N-Bromderivat des N-Methylisoamylamins, das man aus der Base und NaBrO erhält. Kp. 96—97°, D.$^{15}_4$ 0,792; riecht piperidinartig. — *Pikrat.* Blättchen aus A., F. 181—182°, die beim Stehen in alkoh. Lsg. in derbe, gut ausgebildete Körner vom F. 110—115° übergehen. Letztere geben beim Umkrystallisieren aus A. die Lamellen vom F. 181—182°. — $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Körnige, granatrote Krystalle, F. 58—59°. — $C_6H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln, F. 137°, l. in h. W. — *Hg-Salz.* Krystalle, F. 200—201°. — *Jodäthylat.* Weißes, hygroskopisches Pulver. — *Chloräthylat*, $(C_8H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus W., F. 243—244° (Zers.). — $C_8H_{18}NCl \cdot AuCl_3$. Nadeln aus W., F. 200—201°.

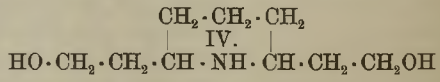
Mit **Waldemar Bobiloff**. *N-Methyl-2-amino-n-pentan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Aus Methylpropylketon und Methylamin mittels Na + A. $Kp._{754}$ 103 bis 104°; $D.^{20}$ 0,747. — Pt-Salz. Gelbrote Nadeln, F. 137,5°. — *Pikrat.* Nadeln aus W., F. 77—78°. — *N-Methyl-α-methylpyrrolidin*, $C_6H_{13}N$. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das N-Brom-N-methyl-2-aminopentan, das man aus der Base und NaBrO erhält. $Kp._{762}$ 96°; $D.^{15}$ 0,798. — $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus W., F. 223° (Zers.). — *Pikrat.* Gelbe Blättchen, F. 233,5°; zl. in A. — *Chloräthylat*, $(C_8H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Krystalle, F. 249° (Zers.). — *N-Methyl-3-aminohexan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_3$. Aus Äthylpropylketon und Methylamin mittels Na + A. Leicht bewegliche, basische Fl., $Kp._{754}$ 126—128°, $D.^{20}$ 0,761. — *Pt-Salz.* Fleischfarbiges Krystallpulver aus A. + Ä., F. 162—163°. — *N-Methyl-α-äthylpyrrolidin*, $C_7H_{15}N$. Stark basische Fl., $Kp._{762}$ 122—123°; $D.^{15}$ 0,8124. — $(C_7H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln, F. 210—211°. — $C_7H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln aus W., F. 112°. — *Pikrat.* Gelbe Blättchen aus A., F. 170°. — *Chloräthylat*, $[C_7H_{15}N(C_2H_5) \cdot Cl]_2PtCl_4$. Krystalle, beginnt bei 243° sich zu zers., schm. bei ca. 250°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2035—48. 9/7. [10/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler und **Hans Remmler**, *Synthese des 8-Methylconidins und einiger Derivate des α'-Methyl-α-äthylolpiperidins.* Bei der Reduktion des α'-Methyl-α-äthylolpyridins (LÖFFLER, THIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 132; C. **1909**. I. 554) mittels Na und A. werden zwei stereoisomere *α'-Methyl-α-äthylolpiperidine* (I.) erhalten, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus sd. Ä. trennen lassen. Das sich zunächst ausscheidende Methyläthylolpiperidin wird in rhombischen Krystallen vom F. 95—96° erhalten. — $C_8H_{17}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Flocken, F. 104°; unl. in Ä., ll. in A. — $(C_8H_{17}ON, HCl)_2PtCl_4$. Krystalle, F. 180—181°; wl. in A., ll. in W. — Pikrat. Blättchen aus A., F. 127°, zll. in A., swl. in Ä. — Die Base ist relativ ungiftig. Ihre Zerlegung in die optisch-aktiven Komponenten ist bisher nicht gelungen. — Die *stereoisomere Base* konnte nicht in genügender Menge in freiem Zustande erhalten werden. Ihre Existenz geht aus der Verschiedenheit ihrer Salze von denen der ersten Form hervor. Zur Darst. der Salze diente die sirupöse Fl., die beim Eindampfen der äth. Mutterlaugen des oben beschriebenen Methyläthylolpiperidins erhalten wurden. — *Pikrat.* Nadeln, F. 187°. — $C_8H_{17}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver, F. 99—100°. — $(C_8H_{17}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Körnige Krystalle, F. 198 bis 199°. — Beim Erhitzen des Methyläthylolpiperidins (F. 95—96°) mit HJ + P im Rohr auf 135° entsteht das *HJ-Salz* des entsprechenden *Jodids* (II.). Nadeln; F. 192 bis 193°; zwl. in W., ll. in A. — *8-Methylconidin* (III.). Aus dem HJ-Salz des









Jodids mittels 50%ig. NaOH. Fl. vom Coniceingeruch, Kp. 156°, $D.^{15}_4$ 0,8931, wl. in W., ll. in A. und Ä. — *Pikrat.* Spießartige Nadeln, F. 237°. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Amorph, F. 191—192°. — *Pt-Salz.* Nadeln, F. 198°. — *Jodmethylat.* Flocken, F. 202° (Zers.). — *Chloräthylat.* $(C_{10}H_{20}N \cdot Cl)_2PtCl_4$. Körnige Krystalle, F. 210,5°. *α'-Methyl-α-vinylpiperidin*, $C_8H_{15}N$. Aus Methyläthylolpiperidin und P_2O_5 bei 80 bis 130°. Fl., Kp. 150°; wl. in W., ll. in A. und Ä., $D.^{15}_4$ 0,8381. — HCl-Salz. Nadeln aus absol. A. + Aceton, F. 242,5—243°. Die beim Umkrystallisieren des HCl-Salzes erhaltenen Mutterlaugen nehmen beim Stehen eine immer intensiver

werdende Rotfärbung an, die nach ca. 24 Stdn. über Rotviolett in Grün übergeht. — *Pikrat.* Tafelförmige Blättchen, F. 123°. — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus A., F. 176°, ll. in W., wl. in A.

α'-Methyl-α-piperidylessigsäure, $C_8H_{15}O_2N$. Aus dem Alkin mittels CrO_3 + verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Nadeln aus absol. A., F. 219—220°, sll. in W., ll. in A. — *HCl-Salz.* Krystalle, F. 192—206° (Zers.), sll. in W., ll. in A. — $(C_8H_{15}O_2N \cdot HCl)_2AuCl_3$. Nadeln, F. 129—131°, ll. in W. — *Pt-Salz.* Körnige Krystalle, F. 207°. — *α,α'-Diäthyloldiperidin* (IV.). Aus *α,α'*-Diäthylolpyridin mittels Na + A. Krystalle aus Ä. — *Pikrat.* Krystalle aus A., F. 136°. — Die Vff. haben versucht, festzustellen, ob bei den acetylierten Alkinen eine intramolekulare Wanderung der Acetylgruppe ähnlich der von AUWERS (LIEBIGS Ann. **360**. 2; C. **1908**. I. 2030) an den O-acetylierten o-Aminophenolen beobachteten eintreten kann. — *Diacetat des α'-Methyl-α-äthylolpiperidins.* Aus der Base und überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Dickes Öl, $Kp._{25}$ 190—200°, $D.^{15}_4$ 1,703. Regeneriert mit alkoh. HCl die Ausgangsbase. — *o-Acetat des α'-Methyl-α-äthylolpiperidins,* $NC_6H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Base u. Acetanhydrid (1 Mol.) in Ggw. von Eg. bei 0°. Leichte Fl., $Kp._{25}$ 105—110°. — $C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystalle, F. 118°. — Das Monoacetat wird beim Erhitzen mit Eg. auf 100° nicht verändert; eine Wanderung der Acetylgruppe findet nicht statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2048—59. 9/7. [27/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. J. Montagne, *Über die Beckmannsche Umlagerung.* Der Vf. erhebt gegen die SCHRÖTER-STIEGLITZsche Auffassung der BECKMANNschen Umlagerung Bedenken (vgl. SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2336; C. **1909**. II. 353; STIEGLITZ, PETERSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 782; C. **1910**. I. 1613). Ketoxime, in welchen die an C gebundenen Gruppen verschieden sind, kommen in zwei Konfigurationsformen, I. und II., vor. Beide Modifikationen müßten bei der Anlagerung von HCl ein und dasselbe (inaktive) Additionsprod. (A), $R(R') \cdot CCl \cdot NH \cdot OH$, geben. Wenn nun wirklich die BECKMANNsche Umlagerung so stattfinden sollte, daß dies Additionsprod. (A), u. daraus ein ungesättigtes Molekül (B), $R(R') \cdot CCl \cdot N <$, entsteht, so muß aus I. und II. dasselbe Prod. entstehen. Weil dies nun bekanntlich nicht der Fall ist, so muß man daraus schließen, daß bei der BECKMANNschen Umlagerung (A) und (B) nicht Zwischenprodd. sein können, oder daß die STIEGLITZ-SCHRÖTERsche Deutung der BECKMANNschen Umlagerung unrichtig ist. — Daß auch die WALLACHsche Deutung der BECKMANNschen Umlagerung (LIEBIGS Ann. **346**. 273; C. **1906**. II. 340) unrichtig ist, hat der Vf. bereits früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 376; C. **1907**. I. 474) gezeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2014—16. 9/7. [21/6.] Leiden.) SCHMIDT.

I. $R-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-R'$ II. $R-\underset{\underset{HO-N}{\|}}{C}-R''$

A. H. Richard und **P. Langlais**, *Abänderung des Verfahrens von Couturier und Meunier zur Darstellung des Pinakons.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 454; C. **1905**. I. 1588.) 1. Methode. Man bringt in einen Literkolben 12 g Mg und 180 g trockenes Hg, erhitzt die M. über freier Flamme, bis sie fl. geworden ist, und läßt den Kolben dann, gut verstopft, einige Stunden stehen. Zu diesem Amalgam gibt man zuerst nur wenig käufliches Aceton, wobei man unter Kühlen den Eintritt der Rk. abwartet, setzt dann weitere 200 g Aceton auf einmal zu, erhitzt bei nachlassender Rk. noch $^3/_4$ Stde. auf dem Wasserbade und zers. das Reaktionsprod. durch 40 ccm W. und $^1/_4$-stdg. Kochen. Das abgeschiedene, pulverförmige $Mg(OH)_2$ hält viel Pinakon zurück; man gewinnt letzteres durch Extraktion der Reaktionsmasse mit Aceton im Soxhletapp. oder durch dreimaliges, 10 Minuten

langes Auskochen mit je 150 g Aceton und Fraktionieren der Acetonlsgg., wobei bis 90° Aceton und acetonhaltiges W. übergehen. Zum Rückstand gibt man 50 ccm W. und kühlt ab, wobei Pinakonhydrat in schönen Tafeln vom F. 46,5° auskrystallisiert. Ausbeute 70%.

2. Methode. Man amalgamiert 36 g Mg in einem Kolben von 1,5 l Rauminhalt mit 540 g Hg, leitet die Rk. durch etwas Aceton ein, setzt weitere 600 g Aceton zu, wobei sich die M. stark aufbläht, erhitzt nach weiterem Zusatz von etwas Aceton $^3/_4$ Stde. auf dem Wasserbade und zers. das Reaktionsprod. durch 75 ccm W. und $^1/_4$-stdg. Kochen. Man gießt die Acetonschicht ab, gibt zum Rückstand allmählich 735 g 20%ig. H_2SO_4, zieht das Hg und die $MgSO_4$-Lsg. ab, vereinigt die Acetonschicht mit der vorherigen und rektifiziert wie oben. Nachdem die Temp. von 90° erreicht ist, setzt man 150 ccm W. zu, fraktioniert weiter bis zu 97° und läßt erkalten, wobei Pinakonhydrat auskrystallisiert. Ausbeute 60%. — Bei der Verarbeitung der Rückstände der Pinakondarst. erhält man neben Hg und überschüssigem Aceton *Mesityloxyd*, *Isophoron*, ein *Diol*, $C_6H_{14}O_2$, Kp. 196°, $Kp._{17}$ 100—108°, und ein *Triol*, $C_9H_{20}O_3 = (CH_3)_2COH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, $Kp._{20}$ 150—155°, l. in W., identisch mit der von BOUVEAULT und LEVALLOIS aus Citramalsäuremethylester und CH_3MgJ erhaltenen Verb. Ferner isolierten Vff. aus ca. 10 kg wiedergewonnenen Acetons 8—10 g Isopropylalkohol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 454—58. 5/6. Lab. f. organ. Chem. der Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

A. H. Richard und **P. Langlais**, *Darstellung des Pinakolins.* Bei dreistündigem Erhitzen von Pinakonhydrat mit der dreifachen Menge 30%ig. H_2SO_4 im Autoklaven auf 150° erhält man Pinakolin in einer Ausbeute von 90%. Destilliert man ein Gemisch von gleichen Mengen Pinakonhydrat und krystallisierter Oxalsäure im Chlorcalciumbade und rektifiziert das über $CaCl_2$ getrocknete Destillat, so erhält man reines Pinakolin, Kp. 103—108°, in einer Ausbeute von 75%. Die im Destillationskolben zurückbleibende Oxalsäure kann für mehrere Operationen benutzt werden. — Als Nebenprodd. konnten Aceton, *Diisopropenyl*, *Mesityloxyd*, *Isophoron* und etwas *Mesitylen* isoliert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 459—61. 5/6. Lab. f. organ. Chem. der Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

A. H. Richard und **P. Langlais**, *Darstellung der Pivalinsäure.* Trägt man in eine bei 0° aus 40 g NaOH, 360 g W. und 120 g Brom bereitete Na-Hypobromitlsg. langsam 25 g Pinakolin unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 20° ein und läßt dann einige Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen, so erhält man Pivalinsäure in einer Ausbeute von 50% neben $CHBr_3$, CBr_4 und *Tribrompinakolin*, $C_6H_9OBr_3$, die Augen stark reizende Fl., $Kp._{30}$ 125°, F. 28°, unl. in W. Die Ausbeute an Pivalinsäure steigt auf 70%, wenn man einen Überschuß von 1 Mol. NaOH anwendet, wodurch das Tribrompinakolin in Bromoform und Pivalinsäure zerlegt wird. Man trägt in die aus 80 g NaOH, 720 g W. und 120 g Brom bereitete Hypobromitlsg. 25 g Pinakolin ein, rührt 3 Stdn. lang, destilliert im Chlorcalciumbade das Bromoform und überschüssige Pinakolin ab (wobei zugleich das gebildete Tribrompinakolin zers. wird), säuert mit 200 g rauchender HCl an und treibt die Pivalinsäure mit Wasserdampf über. Hierbei blieb im Destillationskolben eine gewisse Menge von *Trimethylmilchsäure*, $C_6H_{12}O_3$, Krystalle aus Lg. + Ä., F. 90—91°, $Kp._{14}$ 134—135°, zurück, deren B. auf eine Verseifung von Dibrompinakolin durch das Alkali und eine darauffolgende oxydierende und reduzierende Einw. des Alkaliüberschusses auf den intermediär entstehenden Trimethylpyruvaldehyd zurückzuführen ist:

$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHBr_2 + 2NaOH = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHO + H_2O + 2NaBr,$$
$$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHO + H_2 + O = (CH_3)_3C \cdot CHOH \cdot COOH.$$

Erhitzt man nämlich 19,5 g *Dibrompinakolin*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CHBr_2$, erhalten aus den Komponenten bei 0° in Ggw. von Chlf., F. 75°, Kp_{-18} 103°, mit 90 g 10%ig. Natronlauge eine Stunde im sd. Chlorcalciumbade, so entsteht in der Tat Trimethylmilchsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 464—68. 5/6. Lab. f. organ. Chem. der Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

D. E. Tsakalotos, *Gemischte Verbindungen zwischen Salzen und Anhydriden von Fettsäuren.* (Vgl. FRANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3641; C. **1908**. II. 1856.) Es vermögen nicht nur die Acetate, sondern auch die Formiate, Propionate, Butyrate und Valerianate sich mit Essigsäureanhydrid zu gemischten Molekularverbb. von der Formel $RCOOMe(CH_3CO)_2O$ (R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9) zu vereinigen. Analoga der FRANZENschen Verbb. $(RCOOMe)_2(CH_3CO)_2O$ konnten dagegen nicht erhalten werden. Diese Molekularverbb. krystallisieren in feinen, doppelbrechenden, farblosen Nadeln; System rhombisch mit Zweiteilung. Werden diese Nadeln einige Minuten der Luft ausgesetzt, so verwandeln sie sich in Würfel. Bei 80° wird die M. der Krystalle isotrop, ohne ihre Form zu ändern. Diese isotropen Krystalle schm. gegen 150°, und die fl. M. beginnt dann sofort zu sieden. Sobald ein Teil der Fl. verdampft ist, erstarrt der Rückstand teilweise zu anisotropen Krystallen und bei höherer Temp. alles zu einer amorphen M. Die Umwandlung der anisotropen Nadeln in isotrope Krystalle beruht höchstwahrscheinlich auf einem Übergang der Verbb. $RCOOMe(CH_3CO)_2O$ in solche der Zus. $(RCOOMe)_2(CH_3CO)_2O$. Die gemischen Molekularverbb. dürften die Konstitution $\begin{matrix}Me\\RCO\end{matrix}\!\!>\!O : O\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}$ besitzen. Dargestellt wurden die Verbindungen $HCOONa \cdot (CH_3CO)_2O$, $C_2H_5COONa \cdot (CH_3CO)_2O$, $C_3H_7COONa \cdot (CH_3CO)_2O$, $C_4H_9COONa \cdot (CH_3CO)_2O$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 461—64. 5/6. Athen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hugh Marshall und **David Bain**, *Natriumsuccinate.* Im Anschluß an die Unterss. von MARSHALL u. CAMERON (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1519; C. **1909**. II. 1735) wurden die *Natriumsuccinate* untersucht, wobei neben den bekannten Salzen: $Na_2 \cdot C_4H_4O_4, 6H_2O$, $Na \cdot HC_4H_4O_4, 3H_2O$ und $Na \cdot HC_4H_4O_4$ noch das Monohydrat des neutralen Salzes $Na_2 \cdot C_4H_4O_4, H_2O$ erhalten wurde, das bei 64,9° aus dem Hexahydrat entsteht. Das Salz $Na \cdot HC_4H_4O_4, 3H_2O$ geht bei 38,7° in das wasserfreie Salz über. Löslichkeitsbeststt. für die *Bernsteinsäure* u. ihre Na-Salze ergaben in g wasserfreier Substanz per 100 g W.:

	0°	12,5°	25°	37,5°	38,7°	50°	62,5°	64,9°	75°
$Na_2C_4H_4O_4$ . . .	21,45	27,38	34,90	43,64	—	56,30	78,49	83,38	86,63
$NaHC_4H_4O_4$ . . .	17,55	27,93	39,82	60,01	63,99	67,37	76,15	—	86,00
$H_2C_4H_4O_4$	2,75	4,92	8,35	14,10	—	23,83	39,35	—	60,37

Aus dem Löslichkeitsdiagramm des Systems: $Na_2C_4H_4O_4 : H_2C_4H_4O_4 : H_2O$ mit den Isothermen 0°, 25°, 50°, 75° folgt die Existenz eines übersauren Salzes in der Lsg., da die Löslichkeit der Bernsteinsäure durch Zusatz des neutralen Salzes erheblich vermehrt wird; eine Isolierung dieses Salzes gelingt aber nicht, da es leichter l. ist als das saure Salz und die freie S. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1074—85. Juni. Dundee. Univ. College. Chemistry Department.) FRANZ.

Adolf Franke und **Oswald Hankam**, *Die Einwirkung von Natriummalonester auf 1,10-Dibromdekan.* (Vgl. PERKIN jr., Journ. Chem. Soc. London **65**. 599 und früher.) Das aus 1,10-Dekamethylenglykol mittels HBr darstellbare *1,10-Dekamethylendibromid* liefert mit Natriummalonester ein Gemisch von 2 durch fraktionierte Dest. trennbaren Estern, anscheinend *Hendekamethylendicarbonsäureester* und

Dodekamethylentetracarbonsäureester. Trotzdem vieles dafür spricht, daß die durch Verseifung des niedriger sd. Esters erhältliche S. mit der erwarteten Hendekamethylendicarbonsäure identisch ist, kann dies noch nicht als völlig sicher betrachtet werden, da event. eine isomere S. mit verengtem Ring und anhängender Seitenkette entstanden sein könnte.

Experimentelles. *Dekamethylenglykol*, $CH_2(OH)(CH_2)_8 \cdot CH_2OH$, wird nach der Methode von BOUVEAULT und BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 328; C. **1903**. II. 710) reiner u. in besserer Ausbeute als aus Sebacinsäureamid erhalten. Man fügt zu einer sd. Lsg. von 46 g Sebacinsäurediäthylester in 900 g trockenem Amylalkohol 90 g Na und gibt, nachdem das Na verbraucht ist, bei ca. 100° das gleiche Vol. W. zu. — *1,10-Dibromdekan*, $C_{10}H_{20}Br_2 = CH_2Br(CH_2)_8 \cdot CH_2Br$, aus 10 g Dekandiol und 60—70 g rauchender Bromwasserstoffsäure mit über 82% HBr bei 10-stdg. Erwärmen im Rohr auf 60°. Ausbeute 17 g. Farblose, große Tafeln (aus A.), F. 27°, von schwachem, eigentümlichem Geruch; unl. in W., l. in Ä., wl. in k., ll. in w. A. $Kp._{15}$ 160° unter geringer Zers. — Durch Eintragen eines Gemisches von 70 g Malonsäurediäthylester und 57 g 1,10-Dibromdekan in eine Lsg. von 10 g Na in 200 ccm absol. A. u. $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht ein durch Dest. zu trennendes Gemisch von *Hendekamethylendicarbonsäureester*, $C_{17}H_{30}O_4$, Kp. im Vakuum 200—220°, u. *Dodekamethylentetracarbonsäureester*, $C_{24}H_{42}O_8$, Kp. im Vakuum 250—265°. Beide sind farblose, ziemlich dicke Fll. von schwachem Estergeruch, unl. in W., l. in A. und Ä. Zur Verseifung kocht man 10 Stdn. mit der doppelten theoretischen Menge alkoh. KOH am Rückfluß. — *Hendekamethylendicarbonsäure*, $C_{13}H_{22}O_4$ = I., weiße, fettähnliche Krystallmasse (aus Ä.), F. 75°; ll. in Ä., zll. in A., wl. in k., ll. in h. W. Addiert in der Kälte kein Br. Das K-Salz ist gelatinös, seifig l. in W. $Ag_2 \cdot C_{13}H_{20}O_4$, weißer, flockiger Nd. $Ca \cdot C_{13}H_{10}O_4$, aus dem K-Salz mit konz. $CaCl_2$-Lsg.; weißer, voluminöser Nd. Das Cu-Salz ist ein blaugrüner Nd., das Ferrisalz gelbbraun, das Ferrosalz schmutzigweiß, sich bräunend, Ba- und Zn-Salz weiß, Co-Salz rosa, Ni-Salz licht-

I. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ II. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$

grün. Das Mg-Salz fällt aus verd. Lsg. erst bei längeren Stehen. — Beim Erhitzen über den F. (130—150°) zers. sich die S. unter CO_2-Abspaltung u. B. von *Hendekamethylenmonocarbonsäure*, $C_{12}H_{22}O_2$ = II.; fast rein weiße, fettähnliche M., F. 94 bis 96°; swl. in k., ll. in h. W., l. in Ä. und A. Das K-Salz ist seifig l. in W., das Ag-*S*alz schwärzt sich rasch. — $Ca \cdot C_{12}H_{21}O_2$, weißer, voluminöser Nd. Die Fällungen mit Metallsalzen gleichen den obigen.

Dodekamethylentetracarbonsäure, $C_{16}H_{26}O_8 = CH(CO_2H_2)_2(CH_2)_{10} \cdot CH(CO_2H)_2$, Krystalle (aus W.), F. 128°; unl. in k., l. in h. W., k. Ä. u. A. Das K-Salz löst sich seifig in W. und gibt mit Schwermetallsalzlsgg. Ndd., die den bei der Hendekamethylendicarbonsäure erhaltenen gleichen. $Ag_4 \cdot C_{16}H_{22}O_8$, weißer, käsiger Nd. $Ca_2 \cdot C_{16}H_{22}O_8$, weißer, voluminöser Nd. — Beim Erhitzen der Säure über den F. (160—170°) entsteht unter CO_2-Abspaltung *Dodekamethylendicarbonsäure*, $C_{14}H_{26}O_4$; Krystalle (aus verd. A.), F. 123°; wl. in k., ll. in h. W., l. in Ä. u. A. $Ag_2 \cdot C_{14}H_{24}O_4$, $Ca \cdot C_{14}H_{24}O_4$ u. die übrigen Salze gleichen denen der Tetracarbonsäure. (Monatshefte f. Chemie **31**. 177—89. 14/5. [17/2.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

K. H. Böddener und **B. Tollens**, *Untersuchungen über die Arabonsäure.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 727—38. — C. **1910**. II. 146.) SCHMIDT.

H. Gault, *Bemerkung über die Acidität der Oxalessigesterderivate.* Die Acidität der Oxalessigesterderivate läßt sich in Ggw. von Phenolphthalein messen, während

Helianthin auf die sauren H-Atome nicht reagiert. Die Titration erfolgt in alkoh. oder Acetonlsg. in der Kälte; in gewissen Fällen, wo die Enolisation fortzuschreiten scheint, leistet die Rücktitration gute Dienste. In den Fällen, wo die Oxalessigesterderivate außer der Enolgruppe noch eine oder mehrere Säuregruppen enthalten, ist einmal in Ggw. von Phenolphthalein, ein zweites Mal in Ggw. von Helianthin zu titrieren. Untersucht wurden der Oxalessigester, Oxalbernsteinsäureester, Methyloxalbernsteinsäureester, α-Oxalglutarsäureester, α-Oxaltricarballylsäureester, Methylenbisoxalessigester (wasserfrei und Hydrat), Äthylidenbisoxalessigester (Hydrat), Propylidenbisoxalessigester (Hydrat), Önanthylidenbisoxalessigester (Hydrat), Cyclopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4, Cyclopentandion-2,3-tricarbonsäure-1,4,5, Cyclopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,5. Von diesen Verbb. gaben nur der *Methyloxalbernsteinsäureester* u. der *α-Oxaltricarballylsäurester* anormale Mol.-Geww. (176—183 anstatt 288, bezw. 264—269 anstatt 360). (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1608 bis 1610. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. S. Hudson, *Übersicht über die Entdeckungen betreffs der Mutarotation der Zuckerarten.* Vf. schildert die historische Entw. der Kenntnis der *Mutarotation* seit ihrer Entdeckung durch DUBRUNFAUT, 1846. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 889—94. Juli. Washington, D. C. U. S. Dept. of Agric., Bureau of Chem.) PINNER.

C. S. Hudson, *Stellt sich die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Säuren bei polarimetrischer Beobachtung als monomolekulare Reaktion dar?* Gegenüber den neueren Angaben von J. MEYER (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 117; C. **1910**. I. 1779) hält Vf. daran fest, daß die abweichenden Resultate dieses Autors auf Versuchsfehlern beruhen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 885—89. Juli. U. S. Dept. of Agric., Bureau of Chem.) PINNER.

Carl Neuberg, *Verschiedenes über Zuckerarten.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 583—630. — C. **1909**. II. 1637; **1910**. I. 1231. 1233. 1234. 1717. 1745.) FRANZ.

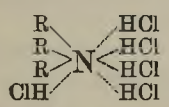
Armand Gautier, *Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenoxyd; Bildung von Wasser und Methan, Einwirkung von Wasser auf das gleiche Oxyd bei Rotglut. Anwendungen auf die vulkanischen Erscheinungen.* (Vgl. S. 292.) 1. Einwirkung von H auf CO. Der die Eruptionen der Lavas begleitende Wasserdampf kann nicht direkt aus dem glühenden Herd stammen, aus welchem erstere aufsteigen. In der Tat enthalten die Lavas stets Ferrosilicate, welche, indem sie das W. bei Rotglut zers., unter Entw. von H in die Ferriform übergehen. Weiter wird die CO_2 bei hoher Temp. durch den H unter B. von CO und W. reduziert, welch letzteres die Metallsilicate und -sulfide zers. Es fragte sich nun, ob die Reduktion der CO_2 an diesem Punkte stehen bleibt, und das CO an überschüssigen H seinen O in Ggw. oder Abwesenheit von Metallen ganz oder teilweise unter B. neuer Verbb. abgibt. Vf. studierte zunächst die Frage, ob CO durch H unter B. von W. reduziert wird, indem er reines CO, gemischt mit dem 3-fachen Volumen H, durch eine Porzellanröhre bei 300—1250° hindurchsandte. Die Resultate waren folgende. Die Reduktion des CO durch den H beginnt bei etwa 400°; hierbei wird W., CO_2 u. ein wenig Methan gebildet. Diese wechselseitigen Rkk. sind begrenzt; ihr Optimum liegt bei etwa 1000°. Die B. von Methan nimmt mit der relativen Menge an gleichzeitig vorhandenem H und mit der Schnelligkeit, mit welcher der gebildete KW-stoff der Wrkg. der Rotglut entzogen wird, zu. Zwischen 450 und 650° bildet das CO mit dem H eine Spur von Formol, welche bereits bei 950° vollständig verschwindet und von keiner Spur von Ameisensäure begleitet ist.

2. Einwirkung von Wasser auf CO bei hohen Temperaturen. Ein

Gemisch von CO u. überschüssigem Wasserdampf reagiert bei 1300° unter B. von H und CO_2; bei 550 und 800° entsteht außerdem eine Spur von Formol, aber keine Ameisensäure. — Ob man nun annimmt, daß CO_2 u. H direkt aus dem Erdinneren stammen, oder ob man vom CO und H ausgeht, in allen Fällen bilden diese Gase bei Rotglut W., CO_2 und Methan, und alle diese Körper, wie CO_2, CO, H, W. u. Methan, müssen sich zusammen in den vulkanischen Ausbrüchen vorfinden. In Berührung mit Metallchloriden, -nitriden etc. u. unter hohem Druck erleiden diese Prodd. notwendigerweise neue Umwandlungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1564—69. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Spilker, *Gehalt des Rohbenzols und des 90er Handelsbenzols an Schwefel.* Der durchschnittliche Gesamtschwefelgehalt des 90er Handelsbenzols wird 0,4 % nur selten überschreiten, während im Rohbenzol diese Zahl durchweg unter 0,8 % liegen dürfte. (Chem.-Ztg. **34**. 677. 28/6. [21/6.] Duisburg-Meiderich.) BLOCH.

A. v. Korczyński, *Über Addition von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur an substituierte Aniline.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4379; C. **1909**. I. 443.) Den Verbb. kommt die Formel $R_3N \ldots [HCl]_n$ zu. Das gelbe, saure Sulfat des p-Nitrosodimethylanilins addiert bei —75° noch 6 Mol. HCl u. wird dabei farblos. Das farblose Naphthochinolin absorbiert 5 Mol. HCl; das strohgelbe, saure Sulfat liefert ein farbloses Trishydrochlorid. Dabei wird das Verschwinden der Farbe erst durch Absorption hervorgerufen, nicht etwa ausschließlich durch die tiefe Temp. Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Addition bei 0° und —75° besteht nicht; Dimethylanilin liefert ein Bishydrochlorid bei 0°, p-Toluidin erst bei —75°. — Zur Erklärung muß man dem N-Atom eine höhere Koordinationszahl als 4 zuschreiben. Es zeigt sich folgende Regelmäßigkeit: Addiert eine Base n Mol. HCl, so scheint ihr saures Sulfat nur n —2 Mol. binden zu können. Maximal wurden 5 Mol. HCl gebunden; p-Nitrosodimethylanilin addiert 8 Mol. HCl, doch dürfte sich hier die Nitrosogruppe beteiligen. Die Verbb. mit 5 HCl-Mol. könnte man als koordinativ gesättigt betrachten (vgl. nebenstehende Formel).

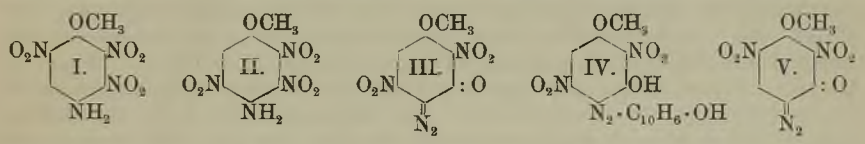


Monohalogenaniline addieren 2 Mol. HCl; der Eintritt eines zweiten Halogens kann eine Steigerung der Additionsfähigkeit hervorrufen; Tri- und Pentahalogensubstitution hebt beim Anilin die Additionsfähigkeit nicht auf. — Bei Eintritt einer zweiten NO_2-Gruppe in Nitroanilin zeigen sich dieselben Erscheinungen wie bei Halogen; Di-o-substitution beeinflußt die Addition ungünstiger, als 2,4- oder 3,5-Stellung der NO_2-Gruppen. Trinitranilin reagiert nicht mit HCl. Der Eintritt eines dritten, ungleichartigen Substituenten kann Steigerung wie Verminderung der Additionsfähigkeit hervorrufen. — Die bei —75° (Ä.-CO_2-Gemisch) erhaltenen Verbb. waren folgende: *Anilin 3 HCl.* — *p-Toluidin 2 HCl.* — *Diphenylamin 3 HCl.* — *o-Chloranilin 2 HCl.* — *m-Chloranilin 2 HCl.* — *p-Chloranilin 2 HCl.* — *o-, m- und p-Bromanilin 2 HCl.* — *p-Jodanilin 2 HCl.* — *2,4-Dichloranilin $2^1/_2$ HCl.* — *3,5-Dichloranilin 2 HCl.* — *3,5-Dibromanilin 2 HCl.* — *Dibrom-o-toluidin $2^1/_2$ HCl.* — *Dibrom-p-toluidin 2 HCl.* — *Trichloranilin $2^1/_2$ HCl.* — *3,5-Dichlor-2,4,6-tribromanilin 2 HCl.* — *2,4-Dinitroanilin 4 HCl.* — *3,5-Dinitroanilin 4 HCl.* — *2,6-Dinitroanilin $3^1/_2$ HCl.* — *2-Nitro-4,6-dibromanilin 4 HCl.* — *2-Nitro-4,6-dichloranilin 3 HCl.* — *4-Nitro-2,6-dichloranilin 3 HCl.* — *4-Nitro-2,6-dibromanilin 3 HCl.* — *2,4-Dinitro-6-bromanilin HCl.* — *2,6-Dinitro-4-bromanilin 2 HCl.* — *p-Nitrodimethylanilin 3 HCl.* — *m-Nitrodimethylanilin 5 HCl.* — *Harnstoff 2 HCl.* — *Sulfoharnstoff 2 HCl.* — *o-, m-, p-Aminobenzoesäure 3 HCl.* — *p-Nitrosoanilin 6 HCl.* — *p-Nitrosodimethylanilin 8 HCl.* — Saures Sulfat des p-Nitrosodimethylanilins

6HCl. — *Naphthochinolin 5 HCl.* — Das strohgelbe saure Sulfat absorbiert 3HCl (farblos). — *Saures Chinolinsulfat 3 HCl.* — NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ und Hydrazinsulfat addieren kein HCl. — Sämtliche genannten Verbb. sind farblos; nur die von 2,4-Dinitroanilin, 2,6-Dichlor-(brom)-4-nitroanilin und 2,4-Dichlor-6-nitroanilin sind gelblich; Nitrosoanilin ändert die Farbe bei der Absorption nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1820—24. 25/6. [10/6.].) JOST.

M. Busch, *Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Hantzsch: Über Homochromisomerie.* (Vgl. S. 198.) BUSCH, PUNGS haben (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 546; C. **1909**. II. 429) haben die beiden Formen des *Methylpikrylanilins* als solche erkannt und ihre gegenseitige Umwandlung durchgeführt. — Verschiedenfarbige Nitraniline wurden, ohne daß Mol.-Gew.-Best. vorlag, als Isomere bezeichnet, weil nach dem ganzen Verhalten dieser Verbb. Polymerie sehr unwahrscheinlich war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2070. 9/7. [23/6.].) JOST.

Raphael Meldola und **Frédéric Reverdin**, *Die Produkte der Diazotierung der Trinitro-p-anisidine.* Die beiden theoretisch möglichen Trinitro-p-anisidine (REVERDIN, S. 303) enthalten eine NO_2-Gruppe und das Methoxyl, letzteres gilt besonders für I., in solchen Stellungen, daß nach den bisherigen Erfahrungen (MELDOLA, HAY, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1378; C. **1909**. II. 1051) jede der beiden Gruppen bei der Diazotierung eliminiert werden könnte. Das Experiment



ergibt aber, daß in beiden Fällen die zwischen $\cdot NH_2$ und $\cdot NO_2$ stehende NO_2-Gruppe austritt. — *2,5-Dinitro-1-methoxy-3,4-chinondiazid*, $C_7H_4O_6N_4$ (III.), aus 2,3,5-Trinitro-1-methoxy-4-aminobenzol (II.) in konz. H_2SO_4 u. festem $NaNO_2$ bei 0° u. Eingießen des Prod. in W., gelbe Prismen aus Eg., F. 191—194° (Zers.); liefert mit alkal. β-Naphthol den *Azokörper* $C_{17}H_{12}O_7N_4$ (IV.), rote Nadeln aus Eg., F. 236°, unl. in k. A., swl. in sd. A.; l. in verd. wss. NaOH. — *2,6-Dinitro-1-methoxy-3,4-chinondiazid*, $C_7H_4O_6N_4$ (V.), aus 2,3,6-Trinitro-1-methoxy-4-aminobenzol (I.), orange Prismen aus Eg., F. 197—198°; liefert beim Kuppeln mit alkal. β-Naphthol einen amorphen Azofarbstoff. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1204—7. Juni. Finsbury Technical College. Genf. Univ. Organ.-chem. Lab.) FRANZ.

A. Arbusow, *Über Isomerisationsvorgänge bei einigen Phosphorverbindungen.* (1. Mitteilung.) Vf. hat früher festgestellt, daß Phosphorigsäureester vom Typus $P(OR)_3$ unter dem katalytischen Einfluß von Halogenalkylen in Verbb. vom Typus $R \cdot PO(OR)_2$ sich isomerisieren, was durch Annahme von additionsartigen Zwischenprodd. mit fünfwertigem Stickstoff erklärt werden kann. Neue Unterss. mit Estern vom Typus $RP(OR)_2$ u. $R_2P(OR)$ zeigen, daß auch hier eine ähnliche Isomerisation vor sich geht, und zwar um so leichter, je größer die Additionsfähigkeit des Typus ist, von dem man ausgeht. — Zur D. von *Phosphenylchlorid*, $C_6H_5 \cdot PCl_2$, aus C_6H_5 und PCl_3 verbesserte Vf. die Methode von MICHAELIS, indem er ein Glasrohr, mit unglasierten Tonstücken gefüllt, anwandte, wobei die Ausbeute 1,5 mal so groß war. Kp. 225°. $D.^0_4$ 1,3410. — *Diphenylphosphorchlorür*, $(C_6H_5)_2PCl$; $Kp._{14}$ 178°. $D.^{15}_0$ 1,2295; frisch destilliert fast ohne Geruch. — *Ester*, $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_2H_5)$, aus festem Natriumäthylat und $(C_6H_5)_2PCl$ in äth. Lsg.; $Kp._{14}$ 179°. $D.^0_0$ 1,0896. — $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_2H_5) \cdot CuJ$(?), Krystalle aus Chlf. F. 190—191°. — Als Nebenprod. wurde in

geringer Menge erhalten: *Diphenylphosphinsäure*, $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$, F. 195—196°; sie läßt sich aus h. HNO_3 umkrystallisieren.

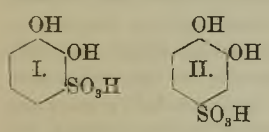
Beim Stehenlassen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von $(C_6H_5)_2P(OC_2H_5)$ und Jodäthyl isomerisierte sich der Ester vollständig in *Diphenyläthylphosphinoxyd*, $(C_2H_5)(C_6H_5)_2PO$; F. 120,5—121°. — *Ester*, $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_3H_7)$, aus 31,7 g $(C_6H_5)_2PCl$ und der entsprechenden Menge Natriumisopropylat wie oben; $Kp._{17}$ 185—189°; $Kp._8$ 160°; $D.^0_0$ 1,0925. — $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_3H_7) \cdot CuJ$(?); ll. in Bromäthyl; Nadeln aus Lg.; F. 114—115°. — Als Nebenprod. entstand *Diphenylphosphinsäureisopropylester*, $(C_6H_5)_2 \cdot PO(OC_3H_7)$; F. 95—96°; Nadeln aus Ä. — Der Ester $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_3H_7)$ isomerisiert sich beim Erwärmen mit Isopropyljodid auf 115° 5 Stdn. lang zu *Diphenylisopropylphosphinoxyd*, $(C_6H_5)_2(C_3H_7)PO$; Prismen aus A. F. 145—146°; wl. in W. — *Ester*, $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_4H_9)$, aus 24 g $(C_6H_5)_2PCl$ und Natriumisobutylat; $Kp._{11}$ 202—203°; $D.^{17}_0$ 1,0311;. Ausbeute: 10 g. — $(C_6H_5)_2 \cdot P(OC_4H_9) \cdot CuJ$(?), Krystalle aus Lg. — Als Nebenprod. entstanden *Diphenylphosphinsäureisobutylester*, $(C_6H_5)_2 \cdot PO(OC_4H_9)$; Skalenoeder aus A.; F. 77°; und *Diphenylphosphinsäure*, F. 195 bis 196°. — Der Ester $(C_6H_5)_2P(OC_4H_9)$ isomerisiert sich beim Erwärmen mit Isobutyljodid auf 120° 2 Stdn. lang zu *Isobutyldiphenylphoshinoxyd*, $(C_6H_5)_2(C_4H_9)PO$; Nadeln aus A.; F. 137,5—138°. — *Methyldiphenylphosphinoxyd*, $(C_6H_5)_2 \cdot (CH_3)PO$, aus 32 g $(C_6H_5)_2PCl$ und Natriummethylat; Nadeln aus Ä., F. 109—110°. Statt des Esters, wie bei obigen Rkk., entstand direkt das Oxyd durch Isomerisation. — Als Nebenprod. wurde *Methyldiphenylphosphin* nachgewiesen. — Analog bildet sich aus $(C_6H_5)_2PCl$ und Natriumbenzylat in Toluol das *Benzyldiphenylphosphinoxyd*, F. 192—193°. — Der Ester $C_6H_5P(OC_2H_5)_2$ isomerisiert sich beim Stehenlassen mit Jodäthyl zu *Äthylphenylphosphinsäureäthylester*, $(C_6H_5)(C_2H_5)PO(OC_2H_5)$; $Kp._{16}$ 162 bis 164°. — Beim Verseifen des Esters mit Salzsäure entstand *Äthylphenylphosphinsäure*, $(C_6H_5)(C_2H_5)PO \cdot OH$; F. 79—80°. Das Bariumsalz ist in k. W. löslicher als in h. W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 395—420. 15/4. [25/1.] Neu-Alexandrien.)
FRÖHLICH.

R. Kremann, *Über die Energieänderungen binärer Systeme. I. Zur Beständigkeit der Verbindung Phenol-Anilin im flüssigen Zustande.* (Nach experimentellen Verss. von **F. Kerschbaum** und **F. Pilch**.) (Vgl. KREMANN u. EHRLICH, Monatshefte f. Chemie **28**. 831; C. **1907**. II. 1290.) B. und Zerfall von Molekülverbb. im fl. Zustand muß stets mit Energieänderungen verknüpft sein und daher in erster Linie auch in einer Änderung des Wärmeinhalts zum Ausdruck kommen. Calorimetrische Messungen an einer äquimolekularen Mischung von Phenol und Anilin zeigen in der Tat, daß die *spezifische Wärme* mit der Temp. stark abnimmt (reine spezifische Wärme zwischen 99 und 75° 0,376; Bildungswärme der Verb. im Intervall 99 bis 33,7° etwa 2 cal.). Ebenso nimmt auch die *Mischungswärme* stark mit der Temp. ab (einer Zunahme der Temp. 53,7 auf 89,4° entspricht eine Abnahme der Mischungswärme von rund 1 cal.). (Monatshefte f. Chemie **31**. 203—9. 14/4. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. der Univ.)
GROSCHUFF.

G. Schultz und **Oskar Löw**, *Über das Verhalten von o-Nitro-p-kresol zu Schwefelsäure II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 577; C. **1909**. I. 915.) Verd. H_2SO_4 wirkt nicht auf o-Nitro-p-kresol, hingegen konz. englische Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Man trägt Nitrokresol in kleinen Anteilen in die auf dem Wasserbade erhitzte H_2SO_4 ein u. erhält so das gleiche Spaltprod., wie mit rauchender H_2SO_4 in der Kälte, nämlich *β-Acetylacrylsäure*, $C_5H_6O_3 = CH_3CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$; sie ist der aus der äth. Lsg. in W. leichter übergehende, spezifisch schwerere Bestandteil. — Ba-Salz; ll. amorph. — *Äthylester;* Kp. 206°. — *Phenylhydrazon;* F. 158°. — Der in geringerer Menge nebenbei entstehende, spezifisch leichtere Körper ist vielleicht *β-Acetyl-α-nitroacrylsäure*(?), $C_5H_5O_5N = CH_3CO \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2H$; ver-

filzte Nädelchen (aus h. W.); F. 206—207° unter Zers.; elektrisch; ll. in A., Eg., Essigester, Aceton und Ä., wl. in Chlf. u. CS_2; addiert Br. — $Ba(C_5H_4O_5N)_2$; rosa gefärbte, seidenglänzende Blättchen. — Im Rückstand der $BaCO_3$-Behandlung findet sich das *NH_4-Salz der 3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure*, $C_7H_{10}O_6N_2S = C_6H_2(CH_3)^1 \cdot (NO_2)^3(OH)^4(SO_3NH_4)^5$; gelbe, durchsichtige Nadeln (aus sd. A.); verknistert beim Erhitzen; ll. in Methylalkohol und h. A.; wl. in Ä., Aceton etc.; l. in Alkalien mit blutroter Farbe der Hydroxylsulfosalze, welche durch SS. leicht in die gelben Sulfosalze verwandelt werden; gibt mit $FeCl_3$ eine violettrote Färbung; gibt mit $SnCl_2$ und HCl weiße, zinnhaltige Nadeln der *3-Amino-4-kresol-5-sulfosäure*, $C_6H_2(CH_3) \cdot (NH_2)(OH)(SO_3H)$; Nadeln; färben sich an der Luft rötlich; die Diazoverb. gibt mit β-Naphthol einen orangegelben, mit Resorcin einen carminroten Azofarbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1899—1902. 25/6. [6/6.] Chem.-techn. Lab. Techn. Hochschule. München.) BLOCH.

Curt Gentsch, *Über Brenzcatechinmonosulfosäure.* Die von COUSIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 113; Journ. Pharm. et Chim. [6] **7**. 102; Ann. Chim. et Phys. [7] **13**. 508; C. **93**. II. 431; **98**. I. 617. 1023) beim Sulfieren von Brenzcatechin bei Tempp. bis 100° erhaltene Sulfosäure (I.) hat nicht diese Formel, sondern ist identisch mit der von BARTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1260) beschriebenen *Brenzcatechin-p-sulfosäure* (II.). Auch das Ba-Salz der BARTHschen S. krystallisiert mit $4H_2O$ in derben, zu Rosetten vereinigten rechtwinkligen Prismen oder Nadeln je nach der Konzentration. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. Beide SS. gehen beim Methylieren in die gleiche Dimethoxylbenzolsulfosäure, in die *Veratrolsulfosäure* über, welche als K-Salz, *Chlorid* (F. 74°) und *Amid* (F. 135°) charakterisiert wurde. Die S. von COUSIN ist danach aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2018—20. 9/7. [18/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.



H. v. Halban, *Über die leichte Bildung von Benzyläthern.* Die Mitteilung von v. BRAUN (S. 29) veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß er in einer früheren Veröffentlichung (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 130; C. **1909**. II. 1186) festgestellt hat, daß *Benzylhalogenide* mit *Alkoholen* direkt unter *Ätherbildung* reagieren, und auch *Allylhalogenide* dieses Verhalten zeigen. Die erwähnten Halogenverbb. reagieren auch mit *Phenolen* und *Carbonsäuren* in der gleichen Weise. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2071. 9/7. [23/6.].) SCHMIDT.

Ernst Späth, *Über den Einfluß der Orthosubstitution bei der Bildung der Aldehyddiacetate.* (Vgl. WEGSCHEIDER, SPÄTH, Monatshefte f. Chemie **30**. 825; C. **1910**. I. 1421.) Bei der B. der Aldehyddiacetate ist von der Verstärkung des negativen Charakters der Aldehydgruppe durch negativierende Substituenten eine Erschwerung zu erwarten. In der Tat lagert *2,4,6-Trinitrobenzaldehyd* weit schwerer Essigsäureanhydrid an als die früher untersuchten aromatischen Aldehyde. — 0,4 g 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd lieferten mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid u. 2 Tropfen konz. H_2SO_4 26% der Theorie an Diacetat, 2 g Aldehyd mit 10 ccm Acetanhydrid und 3 Tropfen H_2SO_4 bei 10-stdg. Stehen 1,1 g (39%) *2,4,6-Trinitrobenzaldehyddiacetat*, $C_{11}H_9O_{10}N_3 = C_6H_2(NO_2)_3CH(COCH_3)_2$; Nadeln (aus h. A. mit W.), F. 117—118°. (Monatshefte f. Chemie **31**. 191—94. 14/5. [3/3.*] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) HÖHN.

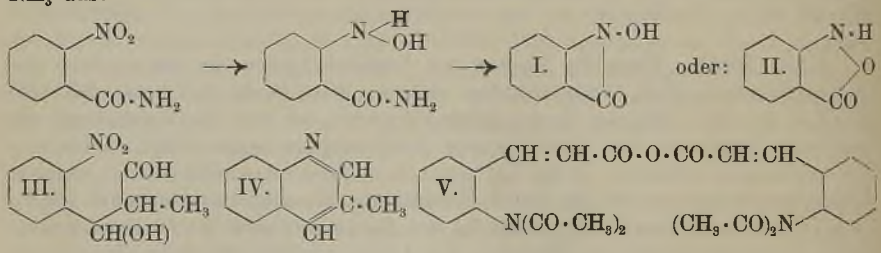
H. Pauly und **K. Lockemann**, *Über den o-Protocatechualdehyd (2,3-Dioxybenzaldehyd).* Durch Abspaltung des Methyls aus o-Vanillin, o-Oxy-m-methoxybenzaldehyd (vgl. auch NÖLTING, Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 476; C. **1910**. I. 1880,

BIBLIOTEKA GŁ. Katowice

durch dessen Mitteilung Vff. sich zu vorliegendem vorläufigen Bericht veranlaßt sehen) durch Kochen in Eg. mit starkem wss. HBr (vgl. STOERMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 321; C. **1908**. I. 821) haben Vff. den *o-Protocatechualdehyd* (*2,3-Dioxybenzaldehyd*) dargestellt; er bildet schwefelgelbe Nadeln, F. 108°, Kp. 235°, mit gelbgrünem Dampf fast unzers.; l. in W. mit grünlicher, in organ. Lösungsmitteln mit gelber Farbe, orangerot in Alkalien; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., gibt mit $FeCl_3$ tiefgrüne Färbung; ist in der Kälte geruchlos, riecht in der Hitze kratzend; ist schwer flüchtig mit Wasserdampf, färbt die Haut u. tierische Faser gelb, zieht zwar schwach, aber unverkennbar auf Metallbeizen, stellt also die denkbar einfachste Form eines *Beizenfarbstoffs* dar. Sein orangefarbenes Ba-Salz gibt mit Phosgen das *cyclische Carbonat* $C_6H_3(1)(CHO)<O_2(2,3)>CO$; farblose Krystalle, F. 105°; wird durch Kochen mit Holzgeist zu einem farblosen *Monokohlensäuremethylester des o-Protocatechualdehyds* aufgespalten, F. 115°. Die nämliche Verb. entsteht neben ihrem Isomeren auch bei der Umsetzung des gelben Mononatriumsalzes vom 2,3-Dioxybenzaldehyd mit Chlorkohlensäuremethylester, während man aus Natrium-o-Vanillin u. Chlorkohlensäuremethylester einen Monomethylester eines der beiden Isomeren erhalten kann, der bei 60° schmilzt.

Während das *Phenylhydrazon* (F. 176°) und das *Semicarbazon* (F. 226°) des o-Protocatechualdehyds völlig weiß sind, sind namentlich die mit primären Aminen entstehenden SCHIFFschen Basen sehr intensiv farbig; das *Anil* ist blaustichig scharlachrot (das blaßgelbe des gewöhnlichen *Protocatechualdehyds* bildet Blättchen vom F. 178°), ebenso die β-Naphthylamin- u. die Benzidinverb. — Beim Vergleich der Farbe der SCHIFFschen Basen aus o-Vanillin mit der vorliegender Verbb. kann man erkennen, daß freie OH-Gruppen stärker farbvertiefend wirken können, als methylierte; bei ersteren geht sie nicht über Orangerot oder Hellrot hinaus; im Gegensatz zu NÖLTING haben Vff. auch bei den Naphthylaminverbb. des o-Vanillins nur eine hellrote Färbung konstatieren können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1813 bis 1814. 25/6. [4/6.] Würzburg. Univ.-Lab.) BUSCH.

Gustav Heller, *Reduktion von Nitroverbb. mit Zinkstaub und Essigsäure. III.* (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2692; C. **1908**. II. 1257.) Bei der Reduktion von o-Nitrobenzamid erhält man neben Azoxy- und Azobenzamid als Hauptprod. Benzisoxazolon (vgl. BAMBERGER, PYMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2297; C. **1909**. II. 601). Es findet zunächst Reduktion zur Hydroxylaminstufe statt, dann tritt NH_3 aus:



Von den beiden möglichen Formeln I. und II. hat sich II. als richtig herausgestellt. Gegen I. spricht, daß die Verb. bei der Reduktion Anthranilsäure liefert. Zum Vergleich prüfte man ein Derivat einer echten N-Oxyverb. unter gleichen Bedingungen, das Acetyl-N-oxyoxindol; mit dem O wurde hier auch die Acetylgruppe abgespalten, und es entstand Oxindol. — Bei der Reduktion von o-Nitrobenzoesäure, o-Nitrobenzonitril und o-Nitrobenzoesäureäthylester mit Zinkstaub und Essigsäure konnte Benzisoxazolon nicht erhalten werden.

(Gemeinsam mit **Edmund Weidner.**) *N-Acetylbenzisoxazolon*, $C_9H_7O_3N$, man reduziert o-Nitrobenzamid mit Zinkstaub und Essigsäure und behandelt mit Acetanhydrid; nadelförmige Krystalle; aus Lg. umkrystallisierbar. Wird durch Erhitzen mit Eg. und Zinkstaub in *Acetylanthranilsäure* übergeführt. Durch Lösen der Acetylverb. in k. NaOH erfolgt Verseifung zu *Benzisoxazolon* (II.); Krystalle aus Ä. durch Lg.; wird von rauchender HCl leichter gelöst als von W.; l. in 60 Tln. 39%ig. HCl; wird aus der Lsg. durch W. zum Teil wieder abgeschieden. Die saure Lsg. ist haltbar und färbt sich in der Kälte nicht leicht. Wird durch Erhitzen mit verd. Alkali ziemlich glatt in *o-Azoxybenzoesäure* übergeführt. — Beim Behandeln mit Eg. und Zinkstaub, bezw. Zinn oder mit $FeSO_4$ und NH_3 entsteht *Anthranilsäure.* — *N-Benzoylisoxazolon*, durch Lösen von Benzisoxazolon in Natronlauge und Durchschütteln mit überschüssigem Na-Acetat u. Benzoylchlorid; NaOH wirkt verseifend. Erhitzen mit Eg. und Zinkstaub liefert *Benzoylanthranilsäure*; Krystalle aus Chlf.; F. 177°. — *N-Methylbenzisoxazolon*, $C_8H_7O_2N$; man nimmt Benzisoxazolon in Sodalsg. auf und schüttelt bei ca. 70° mit Dimethylsulfat; farblose, große, rhombische Tafeln aus Lg.; F. 49—50°; sll. in Bzl., Chlf., A.; wl. in h. W.; mit Wasserdämpfen etwas flüchtig (charakteristischer Geruch); FEHLINGsche Lsg. wird beim Erhitzen reduziert. Wird durch verd. Alkali zu *N-Methyl-o-hydroxylaminobenzoesäure* aufgespalten; F. 97°. — Durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure ergibt sich *Methylanthranilsäure*; Nadeln (aus Lg.); F. 179°. — Behandelt man Benzisoxazolon in HCl mit $NaNO_2$ u. gibt β-Naphthol in NaOH hinzu, so scheidet sich das Na-Salz der *β-Naphtholazobenzol-o-carbonsäure*, $Na \cdot C_{17}H_{11}O_3N_2$, ab, glänzende Blättchen aus W. Aus Eg. krystallisiert der freie Farbstoff; F. 272°.

N-Acetoxyoxindol gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure *Oxindol*; lange Nadeln aus Lg.; F. 126°. — Bei der Darst. des Acetylbenzisoxazolons werden als Nebenprodd. erhalten *o-Azoxybenzamid* u. o-Azobenzamid. Ersteres bildet hellgelbe Prismen aus A.; F. 242° unter Zers.; wl.; krystallisiert auch aus viel h. W. Durch Erwärmen mit HCl erfolgt Lsg. und bei längerem Erhitzen allmählich Verseifung unter B. von Azoxybenzoesäure; auch durch Kochen mit NaOH wird diese S. erhalten. Konz. H_2SO_4 löst gelb; die Lsg. wird allmählich rot. — *o-Azobenzamid*, $H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$; rotbraune Stäbchen aus Eg.; beginnt gegen 284° sich zu sers. und ist etwa 10° höher vollständig geschmolzen; wl.; nicht in einfacher Weise verseifbar. — Läßt man auf die k. Lsg. in konz. H_2SO_4 $NaNO_2$ einwirken, so bildet sich *Benzamid-o-azobenzolsäure*, $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; kurze, rotbraune Stäbchen; F. 215° unter Zers.; ll. in h. Essigester und A.; wl. in Ä. und Lg. — *o-Hydrazobenzamid*, $H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$, durch Reduktion von Azobenzamid mit Eg. und Zinkstaub; feine, farblose Nadeln aus Essigester; F. 233° unter Rotfärbung; wl. in Chlf., Essigester, A., Ä., leichter in Aceton und heißem Eg. Längeres Erhitzen mit verd. Essigsäure oder Zusatz von Oxydationsmitteln führt zum Azobenzamid zurück. Durch Erhitzen mit verd. HCl gibt die Hydrazoverb. ein über 300° schm., wl. Umlagerungsprod.

o-Azoxybenzoesäureäthylester, aus o-Nitrobenzoesäureäthylester durch Zinkstaub u. Essigsäure; gelbe Nadeln; F. 77°. — o-Nitrobenzylalkohol liefert bei der Reduktion *o-Azoxybenzylalkohol*; strohgelbe Nadeln; F. (nach dem Umkrystallisieren aus A. u. W.) 123°. — In geringer Menge entsteht nebenbei *o-Azobenzylalkohol*; Krystalle aus h. Essigester; F. 167°. — Reduktion des *o-Nitrophenylmilchsäurealdehyds.* (Mitbearbeitet von **Walter Tischner.**) Der Aldehyd wurde in Form seiner Molekularverb. mit Acetaldehyd verwandt. Der Aldehyd verhält sich wie der um 1 Mol. W. ärmere o-Nitrozimtaldehyd; er liefert *Chinolin* neben amorphen Prodd. Die Molekularverb. krystallisiert am besten aus Bzl., wenn man nur schwach erhitzt u. ein wenig Acetaldehyd zufügt. — *o-Nitro-β-phenyl-α-methylmilchsäurealdehyd* (III.) (W. T.) bildet sich, wenn man o-Nitrobenzaldehyd und Propionaldehyd entweder

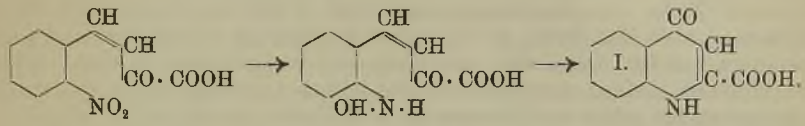
mit einem Überschuß von verdünnter Disulfitlsg. 2—3 Tage stehen läßt, oder wenn man unter Eiskühlung mit Barytwasser kondensiert; durch Verunreinigung schwach grün fluorescierendes Öl; zeigt gegen fuchsinschweflige S. und Ag-Lsg. aldehydische Eigenschaften, löst sich aber nicht in Disulfit; destilliert bei 4 mm nicht unzers. Liefert bei der Reduktion *β-Methylchinolin* (IV.); Ausbeute 25%. — Pikrat, aus der salzsauren Lsg. der Base durch wss. Pikrinsäure; Nadeln aus A.; F. 187°. Aus W. erhält man zweierlei Formen, eine nadelige (F. 187°) und eine körnig-prismatische (F. 190°), wl. in k. A.; aus h. A. umkrystallisiert, ergibt letztere Form wieder Nadeln vom F. 187°. — Salzsaures Salz, $C_{10}H_9N,HCl$, kleine, farblose Nadeln (aus A.-Ä.); F. 228—230°; ll. in W., Chlf., schwerer in A. — Das in wss.-salzsaurer Lsg. erhaltene Quecksilberchloriddoppelsalz, $3C_{10}H_9N, HCl + 2HgCl_2$, krystallisiert aus absol. A. in farblosen, verfilzten Nadeln vom F. 164—165°.

Reduktion der o-Nitrozimtsäure (W. T.). Die Verb. ist ähnlich wie die o-Nitrobenzoesäure schwer reduzierbar, aber der Verlauf der Rk. ist hier etwas anders; es ist auch hier zweckmäßig, in Ggw. von Na-Acetat zu arbeiten. Man erhält ca. 50% an Aminosäure und 10% o-Azoxyzimtsäure. Die *o-Aminozimtsäure* (Krystalle aus Toluol; F. 158°) wurde durch rauchende HCl als salzsaures Salz abgeschieden und durch die Benzoylverb. charakterisiert. Durch Schütteln der wss. salzsauren Lsg. der S. mit Acetanhydrid erhält man *o-Acetaminozimtsäure*, feine, sternförmig vereinigte, schwach gelbe Nadeln aus A.; F. 248—249° unter Aufschäumen; meist wl., etwas leichter in Essigester, Aceton und h. W.; zll. in sd. A. und Eg.; die alkoh. Lsg. fluoresciert schwach. Zerfällt beim Erhitzen unter B. von *Carbostyril;* konz. HCl verseift beim Kochen. Essigsäureanhydrid bewirkt beim Erhitzen nochmalige Acetylierung, zugleich tritt W. aus unter B. von *Bis-o,o-diacetaminozimtsäureanhydrid* (V.); farblose, quadratische Blättchen aus A. oder Chlf. und Lg.; schm. bei 156—157° zu einer trüben, zähen M., die bei 158° leichtflüssig und klar wird; zll. in Bzl. und Eg., schwerer in Ä., Lg. und W. Nicht leicht hydrolysierbar; W. löst selbst nach mehrstündigem Kochen nur Spuren; NaOH wirkt in der Wärme leicht ein, Sodalsg. schwieriger unter gleichzeitiger Abspaltung einer Acetylgruppe; beim Ansäuern fällt o-Acetaminozimtsäure (F. 248 bis 249°). Die freie *o-Diacetaminozimtsäure*, $(CO \cdot CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$, läßt sich durch Alkali nicht gewinnen, da immer gleichzeitig eine Acetylgruppe abgespalten wird. Dagegen erhält man die genannte S. leicht durch Kochen mit Na-Acetatlsg. und Essigsäure; kurze Prismen mit schwach gelbem Schimmer aus Bzl.; F. 158°; ll. in Chlf. und A., schwerer in Bzl.; fast unl. in W. und Lg. NaOH spaltet schon in der Kälte, auch bei starker Verdünnung, fast quantitativ eine Acetylgruppe ab; Soda wirkt erst bei höherer Temp. schnell ein. Durch Behandeln der S. mit Sodalsg. und Dimethylsulfat erhält man den Ester der Monoacetsäure. — *o-Acetaminozimtsäuremethylester* entsteht leicht durch Schütteln der S. in Sodalsg. mit Dimethylsulfat; farblose, seidenglänzende Nadeln vom F. 137°; wl. in W. und Lg., sonst ll.

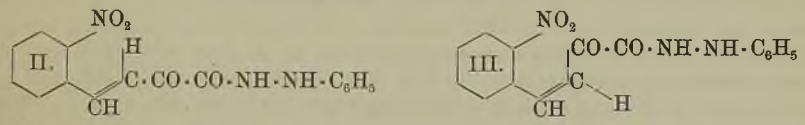
o,o-Azoxyzimtsäure. Die aus dem Na-Salz in Freiheit gesetzte S. ist außerordentlich wl.; am besten krystallisiert man aus sehr viel Eg. oder Amylalkohol um; mkr. feine, zu Büscheln vereinigte Prismen von intensiv orangegelber Farbe; F. 218° unter Zers. und vorheriger Dunkelfärbung. — *Na-Salz*, $Na_2 \cdot C_{18}H_{12}O_5N_2 + 14H_2O$, durch Umlösen der S. aus k. gesättigter Sodalsg.; dünne, orangerote, unregelmäßig sechsseitige Blättchen oder derbe, granatrote, blätterig-spießige Aggregate; verwittert allmählich an trockener Luft; das Krystallwasser entweicht im Vakuum über H_2SO_4 vollständig; die wasserfreie Verb. ist hygroskopisch. Das Salz ist ll. in W., schwerer in A. und k. Sodalsg. Die wasserhaltige Form schm. bei 86°, schäumt bei 165° auf und schwärzt sich gegen 200°, ohne wieder zu schm.;

die wasserfreie Substanz ist etwas heller und schm. nicht. — *o,o-Azoxyzimtsäuredimethylester*, aus dem Ag-Salz (orangegelber, krystallinischer Nd.) und Jodmethyl + Ä.; feine, flache, orange Nadeln, die Goldglanz zeigen, aus Amylalkohol; schm. nach vorherigem Sintern bei 186° zu einer tiefroten Fl. — Reduktion der *o-Nitrophenyldibrompropionsäure* (W. T.). Die S. wurde dargestellt durch Eintragen von o-Nitrozimtsäure in fl. Brom; Essigsäure + Zinkstaub wirkt schon bei 0° sehr energisch ein; neben wenig o-Azoxyzimtsäure gewinnt man o-Aminozimtsäure in einer Ausbeute von ca. 80%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1907—22. 25/6. [9/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch.) JOST.

Gustav Heller, *Über Reduktion und Derivate der o-Nitrocinnamoylameisensäure.* Die Reduktion der o-Nitrocinnamoylameisensäure mit $FeSO_4$ und NH_3 führt zu *γ-Ketohydrochinaldin-α-carbonsäure* (I.):



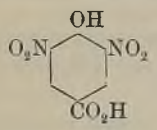
o-Nitrocinnamoylameisensäure reagiert mit Phenylhydrazin nicht unter Hydrazonbildung, sondern es entsteht ein Hydrazid, welches in zwei verschiedenen Formen erhalten wurde (II. u. III.). Interessant sind die beiden Verbb. dadurch, daß die cis-Form (II.) noch die charakteristische Rk. der Ausgangssäure zeigt, nämlich leicht in Indigo überzugehen; die isomere Substanz gibt diese Rk. nicht. Offenbar kann nur diejenige Form leicht Indigo geben, welche das seiner Stellung nach in beiden Verbb. verschiedene H-Atom den beiden anderen Gruppen zugewandt enthält, welche am Ringschluß bei der B. des Farbstoffs beteiligt sind.



Experimentelles (gemeinsam mit **Edmund Weidner**). Die durch Reduktion erhaltene p-Ketohydrochinaldin-α-carbonsäure (I.) bildet aus Lg. Krystalle vom F. 167°. — *o-Nitrocinnamoylameisensäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_5N$, durch Erhitzen der S. mit absol. A. und alkoh. HCl; goldgelbe Nadeln aus absol. A.; F. 71°; ll. in den gebräuchlichen Solvenzien; etwas schwerer in A.; verhält sich gegen Reduktionsmittel ziemlich indifferent. — *cis-o-Nitrocinnamoylameisensäurephenylhydrazid* (II.); man läßt die Komponenten in A. unter Eiskühlung stehen; schwach gelbe, feine Nadelbüschel aus Aceton durch PAe.; beginnt gegen 100° sich gelb zu färben, lagert sich dabei um und zeigt den F. des Isomeren; sll. in Aceton, mäßig schwer in w. Chlf.; wl. in Ä.; gibt die BÜLOWsche Hydrazidrk.; geht beim Umlösen aus 50%ig. Essigsäure in die *trans*-Form über. Bringt man die Substanz in feiner Suspension mit alkalisiertem W. in Berührung, so erfolgt glatte *Indigo*bildung. Beim Aufbewahren im Dunkeln verliert der Körper bald die Fähigkeit zur Farbstoffbildung. — *trans-Form* (III.), aus den Komponenten in h., 50%ig. Essigsäure; gelbe Nadeln aus Essigsäure und A.; schwach gefärbte Nadelbüschel aus Chlf. (Lsg. fast farblos) durch Lg.; F. 222° unter Zers., in Aceton schwerer l. als die *cis*-Form; löst sich weder in Alkali, noch in SS. und gibt die BÜLOWsche Rk.; alkoh. KOH zers. — *o-Nitrocinnamoylameisensäureesterphenylhydrazon*, $C_{18}H_{17}O_4N_3$, rote Nadeln; F. 143° (nach dem Umkrystallisieren aus A.); ll. Löst sich weder in Alkalien, noch in Säuren und zers. sich beim Kochen mit diesen Reagenzien. —

o-Nitrocinnamoylameisensäureoxim, flache, farblose Nadeln mit Krystallwasser; beginnt bei 110° zu sintern, wird bei 134° wieder fest und schm. dann bei ca. 157°; krystallisiert aus Essigester + Chlf. oder aus absol. Ä. wasserfrei (F. 157°). Gibt auch beim Erwärmen mit Alkali keinen Indigo; sd. HCl spaltet unvollständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1923—27. 25/6. [9/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) JOST.

Otto Morgenstern, *Über Verbindungen der 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen. 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure* (Formel nebenstehend) liefert in alkoh. Lsg. Additionsverb. mit *Acenaphthen*, *Anthracen*, *Naphthalin*, *Pyren*, *Fluoren*, *Reten*, *Diphenylenoxyd*, *Phenanthren*, auch mit *Chinolin*. Die Verbb. mit Acenaphthen, Naphthalin, Pyren u. Chinolin enthalten auf 1 Mol. S. 1 Mol. der anderen Komponente, während die mit Fluoren, Reten, Phenanthren und Diphenylenoxyd auf 1 Mol. 2 Mol. S. enthalten; es finden sich stets so viele Mol. Säure, als die andere Komponente vollständige, eigentliche Benzolringe enthält. Die Verbb. sind mehr oder weniger zersetzlich und werden zum Teil durch bloßes Umkrystallisieren aus 96%ig. A. zerlegt; durch Bzl. werden sie in kurzer Zeit schon bei Zimmertemp. in KW-stoff und die in Bzl. unl. S. gespalten. Sie sind durchweg gefärbt, während die Ausgangsmaterialien fast farblos sind. Reine 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure, F. 248,5—249,5°, ist deutlich gelbstichig weiß, in Lsg. gelb.

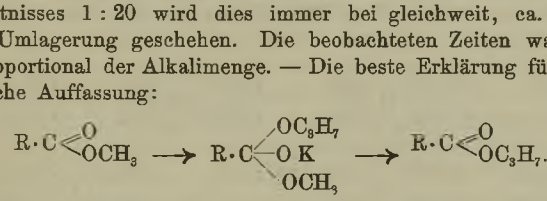


Zur Darst. der *3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure*, $C_7H_4O_7N_2$, nitriert man 90 g p-Oxybenzoesäure in ca. 500 ccm konz. H_2SO_4 mit 300 g HNO_3 (D. 1,4) + 300 g konz. H_2SO_4 unterhalb 20° (vgl. SALKOWSKI, LIEBIGS Ann. **367**. 348; C. **1909**. II. 1232); gelblichweißes Krystallpulver (aus A.). Ausbeute 77% der Theorie. — Das neutrale NH_4-Salz existiert in einer gelben und einer roten Modifikation, die stets nebeneinander krystallisieren; bis ca. 60° wird fast ausschließlich das gelbe Salz erhalten, bei höherer Temp. (ca. 80°) das rote. — Verb. $C_{12}H_{10} \cdot C_7H_4O_7N_2$, aus 2 g *Acenaphthen* und 3 g Dinitro-p-oxybenzoesäure in sd. A. beim Konzentrieren; rotorange Nädelchen, verfärbt sich bei 205°, F. 210—211° unter Zers. Sll. in w., ll. in k. A.; aus A. der etwas Dinitrooxybenzoesäure enthält, krystallisierbar. — Verb. mit *Naphthalin*, $C_{10}H_8 \cdot C_7H_4O_7N_2$, feine, gelbe Nadeln, ll. in h., wl. in k. A.; F. im zugeschm. Rohr 214—217°. — Verb. mit *Pyren*, $C_{16}H_{10} \cdot C_7H_4O_7N_2$, orangerote Nadeln (aus A.), verfärbt sich bei 250°, F. 251—252° unter langsamer Zers. — Die carmoisinrote Verb. mit *Anthracen* bildet sich nur mit einem großen Überschuß von S. und ist stets mit freier S. verunreinigt. — Verb. mit *Fluoren*, $C_{13}H_{10} \cdot 2\,C_7H_4O_7N_2$, schwach lichtgelbes Krystallpulver, F. im zugeschm. Rohr 218—221°, darüber Zers. — Verb. mit *Reten*, $C_{18}H_{18} \cdot 2\,C_7H_4O_7N_2$, lichtgelbe Blättchen, zers. sich bei 229—231°; leicht zersetzlich, nicht umkrystallisierbar. — Verb. mit *Diphenylenoxyd*, $C_{12}H_8O \cdot 2\,C_7H_4O_7N_2$, feine, lichtgelbe Nädelchen, zers. sich beim Umkrystallisieren aus reinem A. F. im offenen Rohr 226—232° unter langsamer Zers., im zugeschm. Rohr 220—226°. — Verb. mit *Phenanthren*, $C_{14}H_{10} \cdot 2\,C_7H_4O_7N_2$, feine, rötlichgelbe Nadeln (aus wenig A.), F. 218—222°. — Verb. mit *Chinolin*, $C_9H_7N \cdot C_7H_4O_7N_2$, citronengelbes Krystallpulver (aus viel sd. A.), schäumt bei 224,5—225° auf; spaltet bei gewöhnlicher Temp. langsam Chinolin ab. (Monatshefte f. Chemie **31**. 285—94. 30/5. [2/3.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Michael Pfannl, *Über den Austausch der Alkyle bei den Estern organischer Säuren.* Die Esterumsetzung durch alkoh. Alkalien (vgl. KREMANN, Monatshefte f. Chemie **29**. 23; C. **1908**. I. 1157) ist eine allgemeine Erscheinung und verläuft vollständig reversibel. Die *Methyl-*, *Äthyl-* und *Propylgruppen* in den *Estern der Terephthal-*, *Benzoe-* und *Oxalsäure* sind wechselseitig durcheinander ersetzbar,

lediglich dadurch, daß der umzuwandelnde Ester in mindestens der 10-fachen Menge jenes Alkohols, dessen Alkyl eingeführt werden soll, gelöst und die berechnete oder unzureichende Menge absolut alkoh. Kalis oder Natriumalkylats in der Kälte bestimmte Zeit darauf einwirken gelassen wird. Als berechnete Menge galt bei zweibaschen Estern die zur Verseifung einer Alkylgruppe, bei einbasischen die zur Gesamtverseifung nötige Menge Alkali. Die Umsetzungen verliefen fast quantitativ, außer bei Oxalsäure, wo die große Verseifungsgeschwindigkeit und Nebenrkk. stören.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional der zugefügten Alkalimenge; daraus folgt, daß die Rk., entgegen KREMANN, keine katalytische ist. Zur Best. der Reaktionsgeschwindigkeit wurde der Umstand benutzt, daß Diäthyl- und Dipropylester der Terephthalsäure sll., der Dimethylester zwl. (ca. 1 : 100) in absol. CH_3OH sind. Mißt man die Zeit zwischen dem Zufügen von Methylat zu einer methylalkoh. Lsg. von Diäthyl- oder Dipropylester und dem ersten Ausscheiden von Dimethylester, so gibt diese direkt an, wie lange die betreffende Alkalimenge braucht, um Übersättigung an Dimethylester zu bewirken; bei Einhaltung eines Lösungsverhältnisses 1 : 20 wird dies immer bei gleichweit, ca. bis 20%, vorgeschrittener Umlagerung geschehen. Die beobachteten Zeiten waren fast genau umgekehrt proportional der Alkalimenge. — Die beste Erklärung für die Rk. bietet die CLAISENsche Auffassung:

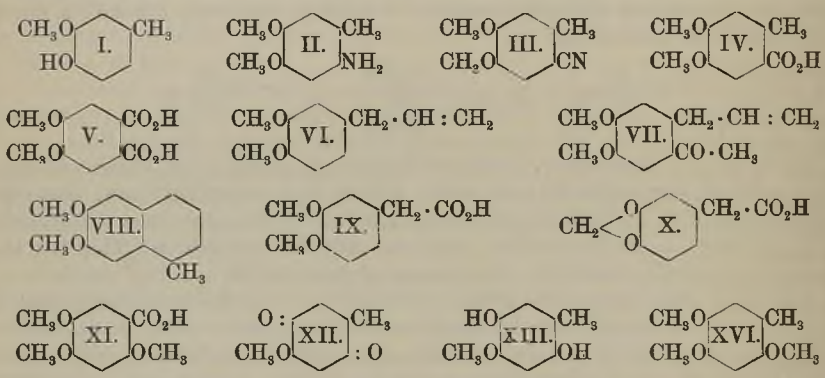


Diese ergibt unmittelbar, daß die Umsetzung gemäß dem Massenwirkungsgesetz erfolgt, also reversibel sein muß; daß sie nicht eintreten kann, wenn die Gelegenheit zur B. der additionellen Zwischenprodd. fehlt, also ohne Alkali, oder wenn die Verb., z. B. Phenoläther, nicht zur Addition von Alkylat fähig ist; daß ferner die Geschwindigkeit der Alkalimenge proportional ist.

Durch 10 Min. langes Schütteln von 16,23 g *Terephthalsäuredimethylester* in ca. $1^1/_2$ l absol. A. bei 40° mit der berechneten Menge absol. alkoh. Kalis und Ansäuern mit verd. H_2SO_4 wurden erhalten 10 g (54%) *Terephthalsäurediäthylester*, $C_{12}H_{14}O_4$ (Nadeln aus Lg. oder Prismen aus A., F. 44°), u. 4,8 g (30%) *Terephthalsäuremonoäthylester*, $C_{10}H_{10}O_4$; glänzende Blättchen (aus h. Bzl.), F. 171°. Daß Äthylestersäure und nicht Methylestersäure entsteht, beweist, daß die Umesterung rascher erfolgt als die Verseifung. — Bei Zimmertemp. wurden 81% Diäthylester und kein Monoäthylester erhalten, bei 15-stdg. Einw. von $^1/_{10}$ der berechneten Menge K-Äthylat 92% Dimethylester. — Die entsprechende Umlagerung des Terephthalsäurediäthylesters in *Dimethylester* ist unvollständig nach 2 Min. langer Einw. der berechneten Menge $KOCH_3$, vollständig bei 30 Min. langer Einw. derselben oder von $NaOCH_3$, ebenso bei 15-stdg. Einw. von $^1/_{10}$ der berechneten Menge $KOCH_3$. — Aus Diäthyl- und Dimethylester in Propylalkohol entsteht analog *Dipropylester*, $C_{14}H_{18}O_4$ (seideschimmernde Blättchen aus Bzl.), in 92—97%ig. Ausbeute. — 23,7 g *Benzoesäuremethylester* lieferten in ca. 250 ccm Propylalkohol mit $^1/_{10}$ der berechneten Menge K-Propylat nach 40 Stdn. ca. 8% *Propylester*, $C_{10}H_{12}O_2$. — Aus *Oxalsäurediäthylester* in CH_3OH erhält man mit $^1/_{10}$ Na-Methylat trotz rascher Verseifung 33% *Dimethylester*. — Anisol reagiert nicht mit K-Äthylat in absol. A. (Monatshefte f. Chemie **31**. 301—17. 30/5. [3/3.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Bernard Dunstan Wilkinson Luff, William Henry Perkin jun. und **Robert Robinson**, *m-Hemipinsäure und Asaronsäure.* Ergiebiger als die bisher bekannten,

aber immer noch recht langwierig ist eine neue Synthese der m-Hemipinsäure, die vom Kreosol (I.) ausgeht. Der Methyläther desselben kann durch Nitrieren und Reduzieren in 4,5-Dimethoxy-o-toluidin (II.) verwandelt werden, das nach SANDMEYER 4,5-Dimethoxy-o-tolunitril (III.) liefert; die hieraus gewonnene 4,5-Dimethoxy-o-toluylsäure (IV.) gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Hemipinsäure (V.). In einer zweiten Versuchsreihe, die keine präparative Bedeutung hat, wurde Eugenolmethyläther (VI.) mit Acetylchlorid kondensiert; an Stelle des erwarteten Ketons (VII.) entsteht hierbei 6,7-Dimethoxy-1-methylnaphthalin (VIII.) als ein sekundäres Produkt, das ebenfalls zu m-Hemipinsäure oxydiert werden kann. Die Oxydation von Eugenolmethyläther ergibt nur eine geringe Ausbeute an 4,5-Dimethoxyphenylessigsäure (IX.), da hauptsächlich Veratrumsäure entsteht; ebenso erhält man aus *Safrol* neben Piperonylsäure nur wenig *Piperonylessigsäure* (X.) — Zur Synthese der Asaronsäure (XI.) wurde 4,5-Dimethoxy-o-toluidin (II.) mit $FeCl_3$ zu 4-Methoxy-2,5-toluchinon (XII.) oxydiert, das bei der Reduktion mit SO_2 4-Methoxy-2,5-hydrotoluchinon (XIII.) liefert, dessen Dimethyläher (XIV.) durch $KMnO_4$ zu Asaronsäure (XI.) oxydiert wird. Diese Synthese ist ein Beweis für die Richtigkeit der von GATTERMANN u. EGGERS (Ber. Dtsch Chem. Ges. **32**. 289; C. **99**. I. 608) aufgestellten Formel.



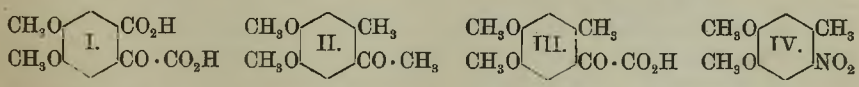
Experimentelles. *Kreosolmethyläther*, aus 50 g Kreosol (I.) in 100 ccm Methylalkohol und 90 g Methylsulfat, auf —10° abgekühlt, beim Schütteln mit 75 g KOH in 150 ccm W., Kp. 218°, erstarrt zu einer krystallinischen M., F. 24°. — *2-Nitrokreosolmethyläther-(1,4,5)*, aus 40 g Kreosolmethyläther in 200 ccm Eg. und 25 g konz. HNO_3 in 80 ccm Eg. unter Kühlung mit W.; man verd. nach einigen Minuten mit W., gelbe Nadeln aus A., F. 119°. — *4,5-Dimethoxy-o-toluidin*, $C_9H_{13}O_2N$ (II.), aus 50 g 2-Nitrokreosolmethyläther (1,4,5) in 100 ccm A. beim Erhitzen mit 70 g Sn, 150 ccm konz. HCl und 50 ccm W.; nach 1 Stde. stumpft man die S. ab, fällt mit H_2S und macht das Filtrat alkal.; Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 109°, ll. in Ä., A., h. W.; wl. in Chlf.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau, worauf goldgelbe Nadeln von 4-Methoxy-2,5-toluchinon auskrystallisieren. *Acetylderivat*, $C_{11}H_{15}O_3N$, Tafeln aus W., F. 141°. — *4,5-Dimethoxy-o-tolunitril*, $C_{10}H_{11}O_2N$ (III.), aus 10 g 4,5-Dimethoxy-o-toluidin, in 30 ccm HCl und 100 ccm W. gel., beim Diazotieren und Erwärmen der Diazolsg. mit Cuprokaliumcyanid aus 22 g KCN auf 80°, Nadeln aus W., F. 81°. — *4,5-Dimethoxy-o-toluylsäure* (IV.) aus rohem 4,5-Dimethoxy-o-tolunitril beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ und Ansäuern der Lsg., F. 145° (PERKIN, WEIZMANN, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1651; C. **1907**. I. 406). — *m-Hemipinsäure* (V.), aus 4,5-Dimethoxy-o-toluylsäure, in NaOH gel., beim Kochen mit so viel 5%ig. $KMnO_4$, daß die Farbe der Lsg. bestehen bleibt; man entfärbt die Lsg. mit A., filtriert, säuert mit HCl an,

dampft ein und extrahiert den mit Sand vermischten Rückstand mit Ä.; Nadeln aus W., F. je nach dem Erhitzen 175—188°.

4-Methoxy-2,5-toluchinon, $C_8H_8O_3$ (XII.), aus 4,5-Dimethoxy-o-toluidinchlorhydrat in W. und so viel konz. $FeCl_3$, daß bei weiterem Zusatz keine Blaufärbung mehr auftritt, goldene Nadeln aus A., F. 170—172° (Zers.) nach dem Erweichen bei ca. 165°, mit Wasserdampf flüchtig, l. in h. W., A., Bzl., swl. in PAe., Ä.; gibt mit CH_3MgJ blaugrüne Färbung. — *4-Methoxy-2,5-hydrotoluchinon*, $C_8H_{10}O_3$ (XIII.), aus 4-Methoxy-2,5-toluchinon beim Einleiten von SO_2 in seine wss. Suspension, farblose Nadeln, F. 124°, l. in h. W. und organischen Fll.; $FeCl_3$ oxydiert zum Chinon. — *2,4,5-Trimethoxytoluol*, $C_{10}H_{14}O_3$ (XIV.), aus 20 g 4-Methoxy-2,5-hydrotoluchinon in 75 ccm Methylalkohol und 70 g Methylsulfat, auf —10° abgekühlt, bei Einw. von 60 g KOH in 120 ccm W., Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 55°, ll. in Ä., A., PAe. — *Asaronsäure* (XI.), aus 2 g 2,4,5-Trimethoxytoluol, in 50 ccm W. suspendiert, beim Kochen mit 5%ig. $KMnO_4$, bis die Farbe 3 Min. bestehen bleibt; man entfärbt mit A., macht Filtrat mit HCl eben sauer, dampft ein und extrahiert den mit Sand vermischten Rückstand mit Ä.; Nadeln aus PAe. + Bzl., F. 143°.

Eugenolmethyläther und *Isoeugenolmethyläther* entstehen aus den Stammverbb. durch Methylierung mittels Methylsulfat und Alkali. — Eugenolmethyläther wird bei 0° durch $KMnO_4$ in Aceton hauptsächlich zu *Veratrumsäure*, in geringer Menge zu *4,5-Dimethoxyphenylessigsäure*, Krystalle aus W., F. 97°. — *6,7-Dimethoxy-1-methylnaphthalin*, $C_{13}H_{14}O_2$ (VIII.), aus 30 g Eugenolmethyläther in 50 ccm CS_2 u. 30 g $AlCl_3$ bei langsamem Zusatz von 16 g Acetylchlorid in 1 Vol. CS_2, 1-stdg. Erhitzen des Gemisches und Zers. des Prod. mit Eis, W. u. 15 ccm konz. HCl; man behandelt mit Wasserdampf, zieht Rückstand mit Ä. aus und destilliert Rückstand der äth. Lsg. unter vermindertem Druck; die aus dem Destillat sich abscheidenden Krystalle bilden Blättchen aus A., F. 114°; gibt nach Nitrieren, Reduzieren und Diazotieren mit β-Naphthol einen roten Azofarbstoff, der mit konz. H_2SO_4 blau wird; das durch HJ entmethylierte Prod. wird in A. durch $FeCl_3$ blau; bei der Oxydation mit Permanganat entsteht m-Hemipinsäure. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1131 bis 1141. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

Victor John Harding und **Charles Weizmann**, *Synthese der 6-Carboxy-3,4-dimethoxyphenylglyoxylsäure.* Bei dem oxydativen Abbau des Brasilins erhielt PERKIN jun. (Journ. Chem. Soc. London **81**. 1022; C. **1902**. II. 746) die 6-Carboxy-3,4-dimethoxyphenylglyoxylsäure (Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure) (I.), deren Synthese, ausgehend vom Homobrenzcatechindimethyläther, ausgeführt wurde. Dieser Äther kondensiert sich mit Acetylchlorid zu 4,5-Dimethoxy-o-methylacetophenon (II.), das erst zu 4,5-Dimethoxy-o-tolylglyoxylsäure (III.) und dann weiter zu I. oxydiert wird. Die Konstitution von I. folgt aus der Umwandlung in Hemipinsäure. In II. wird die Acetylgruppe bei Einw. von HNO_3 sehr leicht durch die NO_2-Gruppe ersetzt (vgl. hierzu SALWAY, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1155; C. **1909**. II. 810).



Experimentelles. *4,5-Dimethoxy-o-methylacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_3$ (II.), entsteht aus 30 g Acetylchlorid u. 50 g Homobrenzcatechindimethyläther in 200 ccm CS_2 bei Einwirkung von 100 $AlCl_3$; man erhitzt das Gemisch nach 24-stdg. Stehen 2 Stdn. auf dem Wasserbade, zers. das Prod. mit W. und treibt CS_2 mit Dampf ab; das in äth. Lsg. mit verd. KOH gewaschene Prod. wird destilliert; farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 68°, $Kp._{70}$ 204°. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, Krystalle aus Eg., zers. sich bei 170°, nach dem Sintern bei 168°. — *Semicarbazon* zers. sich bei 186°.

— *Piperonal-4,5-dimethoxy-o-methylacetophenon*, $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<(O)_2>CH_2$, aus molekularen Mengen 4,5-Dimethoxy-o-methylacetophenon und Piperonal in Methylalkohol bei kurzem Kochen mit einigen Tropfen 50%ig. wss. KOH, goldgelbe Nadeln aus A., F. 108—109°. — *4,5-Dimethoxy-o-tolylglyoxylsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$ (III.), aus 10 g 4,5-Dimethoxy-o-methylacetophenon, in einer Lsg. von 8 g Na_2CO_3 in 100 ccm W. gelöst, beim Erwärmen mit 60 g $KMnO_4$ in 600 ccm W.; die entfärbte Lsg. wird filtriert, eingeengt u. angesäuert; Nadeln aus W., F. 155°, unl. in k. Bzl.; die Lsg. in H_2SO_4 ist sherryrot. — *6-Carboxy-3,4-dimethoxyphenylglyoxylsäure* (I.), aus 20 g 4,5-Dimethoxy-o-methylacetophenon, in einer Lsg. von 15 g Na_2CO_3 in 100 ccm W. gelöst, beim Erhitzen mit 150 g $KMnO_4$ in 10%ig. Lsg. und Ansäuern des konz. Filtrates; bildet, über das Ca-Salz gereinigt (vgl. PERKIN, l. c.), braune Prismen, F. 148°. Bei der Dest. des Ag-Salzes entsteht m-Hemipinsäureanhydrid. Entgegen der Angabe PERKINS wurde ein normales *Oxim der 6-Carboxy-3,4-dimethoxyphenylglyoxylsäure*, $C_{11}H_{11}O_7N$, Nadeln aus W., die sich bei 134° unter schwacher Explosion in einen bei 220° noch nicht schm. festen Körper von gelber Farbe umwandeln, erhalten. — *Nitrohomobrenzcatechindimethyläther* (IV.), aus 4,5-Dimethoxy-o-methylacetophenon und HNO_3 in Eg. oder verd. wss. HNO_3, Nadeln aus A., F. 117°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1126 bis 1131. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

Emil Fischer, Helmuth Scheibler und **Reinhard Groh**, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V. Optisch aktive β-Amino-β-phenylpropionsäure.* (IV. vgl. FISCHER, SCHEIBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1219; C. **1909**. I. 1541.) Die racemische β-Amino-β-phenylpropionsäure (vgl. POSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4313; **38**. 2320; C. **1904**. I. 448; **1905**. II. 478) läßt sich als Formylverb. durch Chinidin und Chinin leicht in die optisch aktiven Formen spalten. Bei der Überführung in die Oxysäure mittels HNO_2 findet wie bei der Phenylaminoessigsäure eine starke Racemisierung statt, welche offenbar durch die unmittelbare Bindung des Phenyls an das asymmetrische C-Atom bedingt ist. Die d-β-Amino-β-phenylpropionsäure geht in l-β-Oxy-β-phenylpropionsäure über. Beim Äthylester ist die Racemisierung etwas geringer, u. die entstehende Oxysäure hat dieselbe Drehungsrichtung. Mithin ist hier bei der Wrkg. der salpetrigen S. eine WALDENsche Umkehrung vorläufig nicht nachweisbar und wohl auch nicht sehr wahrscheinlich.

Formyl-dl-β-amino-β-phenylpropionsäure, $C_{10}H_{11}O_3N$ (Mol.-Gew. 193,1) = $C_6H_5CH(NHCHO)\cdot CH_2CO_2H$; Formylierung wie bei der α-Verb. (vgl. E. FISCHER, SCHÖLLER, LIEBIGS Ann. **357**. 2; C. **1908**. I. 128); Prismen (aus $2^1/_2$ Tln. h. W.); schm. unscharf bei 128—129° (korr.); ll. in h. Methylalkohol, A., Essigester und Aceton, wl. in Ä. und Bzl. — *Chinidinsalz der Formyl-d-Verb.*; Nadeln (aus Methylalkohol). — *Formyl-d-β-amino-β-phenylpropionsäure;* kugelige Aggregate von mkr. Nadeln (aus 3 Tln. h. W.); F. 142—143° (korr.); Löslichkeit wie bei der Racemverb.; in W. etwas schwerer l.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,1217 g gel. zu 1,2118 g) = +116,4°. — Die Mutterlauge des Chinidinsalzes gibt über das *Chininsalz* der l-Verb. (Nadeln) die *Formyl-l-β-amino-β-phenylpropionsäure;* Krystalle (aus W.); F., Löslichkeit und Krystallform wie bei der d-Verb.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,1510 g gel. zu 1,5144 g) = —114,4°. — *d-β-Amino-β-phenylpropionsäure*, $C_9H_{11}O_2N$ (165,1); entsteht beim Kochen der Formylverb. mit 10%ig. HCl; ziemlich dicke Tafeln aus 40 Tln. sd. W. (optisch zweiachsig, pyroelektrisch, wahrscheinlich triklin-hemiedrisch nach R. NACKEN); schm. bei raschem Erhitzen gegen 234—235° (korr. unter Zers.; der Racemkörper bei 229° korr.); zwl. in k. W., wl. in h. A.; $[\alpha]_D^{20}$ in W. (0,0637 g gel. zu 5,8598 g) = +6,9°; $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_1$-n. HCl (0,1159 g gel. zu 1,2276 g) = —1,3°; $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_1$-n. NaOH (0,1278 g gel. zu 1,3719 g) = —9,1°. — Neutrales HCl-Salz; farblose Nadeln. — *l-β-Amino-β-phenylpropionsäure*; große Krystalle (aus

40 Tln. W.); F. und Löslichkeit wie bei der d-Verb.; die Unterschiede bei der optischen Unters. gegenüber der d-Verb. liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. — Cu-Salz; dargestellt mittels der h. wss. Lsg. der S. und Kupferacetat; tafel- oder spießförmige Krystalle. — *d-Amino-β-phenylpropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$ (193,1); man kocht die Formylverb. mit 10%ig. HCl und verestert mit 5 Tln. A. und HCl-Gas; dickflüssiges, schwach riechendes Öl; $Kp._{13}$ ungefähr 155° (korr.); $D._4^{24} = 1,063$; $[\alpha]_D^{24} = +13,74°$ (Minimalwert). — Esterhydrochlorid; zwl. in k. A.; Nadeln.

l-β-Oxy-β-phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_3$ (Mol.-Gew. 166,1) $= C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2H$; aus d-β-Amino-β-phenylpropionsäure in $^1/_1$-n. NaOH mit $^1/_1$-n. H_2SO_4 und $NaNO_2$ unter Eiskühlung, in gleicher Weise wurde die *d-Verb.* (F. 94—95° aus Bzl.) aus l-β-Amino-β-phenylpropionsäure erhalten. — Aus d-β-Amino-β-phenylpropionsäureäthylester mit H_2SO_4 und $NaNO_2$ entsteht ein Gemisch von l-β-Oxy-β-phenylpropionsäureester und Zimtsäureester, desgleichen aus der l-β-Aminoverb. der d-β-Oxyester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2020—30. 9/7. [24/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Hans Fischer, *Notiz zum Verhalten des d-Leucyl-l-tryptophans gegen autolytische Fermente.* Veranlaßt durch die Einwendungen ABDERHALDENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 907; C. **1910**. I. 1593) hat der Vf. nochmals festgestellt, daß *d-Leucyl-l-tryptophan* durch Hefeauszug unter B. von l-Tryptophan gespalten wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1963—64. 9/7. [16/6.] München. II. Med. Klinik.) SCHMIDT.

E. P. Kohler und **Gertrude L. Heritage**, *Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Zinkverbindungen.* (Vgl. KOHLER, BURNLEY, S. 157.) Verss. mit magnesiumorganischen Verbb. hatten gezeigt, daß die aromatischen Mg-Halogene mehr 1,2-Additionsprod. an ungesättigte Ketone liefern als die aliphatischen. Es sollte daher die Einw. anderer Mg-Verbb. untersucht werden, um den Einfluß der Konstitution auf den Verlauf der Rk. festzustellen. Vff. wählten die Verbb. der α-bromierten Ester, und da deren Mg-Additionsprodd. in Ä. und Bzl. so wl. waren, daß die Rk. nicht zu Ende gebracht werden konnte, ersetzten sie das Mg durch Zn. Es zeigte sich nun, daß eine Anzahl ungesättigter Ketone, die bei der Behandlung mit Alkyl- oder Arylmagnesiumhaloid nur gesättigte Verbb. liefern, bei Einw. von Zn u. Bromessigester in ungesättigte β-Hydroxyester übergehen. Ketone, mit wenig reaktionsfähiger Carbonylgruppe, wie Benzaldesoxybenzoin, reagieren nicht mit Zn und Bromester, während sie mit GRIGNARDS Reagens in guter Ausbeute 1,4-Additionsprodd. liefern. Die Anlagerung verläuft also in beiden Fällen verschieden:

$$\text{I.}\quad C_6H_5CH:CHCOC_6H_5 + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_2CHCH:C(OMgBr)C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5CH:CHCOC_6H_5 + BrZnCH_2CO_2CH_3 = C_6H_5CH:CHC(OZnBr)(CH_2CO_2CH_3)C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH:CHC(OH)(CH_2CO_2CH_3)C_6H_5.$$

Der Unterschied in der Anlagerung beruht nur auf der Verschiedenheit der Halogenverb., so konnte z. B. nachgewiesen werden, daß bei gleicher Arbeitsweise und Verwendung des gleichen Metalles (Mg) Brombenzol sich an Benzalpropiophenon nur in 1,4-Stellung, Bromessigester nur in 1,2-Stellung anlagert. Da die Zn-Verbb. sich nicht mit einem zweiten Mol. ungesättigten Ketons zu komplexen Verbb. vereinigen, so ist die sehr gute Ausbeuten liefernde Methode von praktischer Bedeutung zur Darst. ungesättigter Verbb.

Experimenteller Teil. I. Versuche mit Benzalacetophenon und Benzalpropiophenon. *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-benzalbuttersäuremethylester*,

$C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5CH:CHC(OH)(CH_2CO_2CH_3)C_6H_5$. Zur Darst. versetzt man eine benzolische Lsg. äquivalenter Mengen von Benzalacetophenon und Bromessigsäuremethylester mit Zn in geringem Überschuß, gießt nach beendeter Rk. in W., säuert an und fällt den Ester aus der Bzl.-Schicht mit Ä. Ausbeute 98%. Feine Nadeln. F. 126°, wl. in Lg., zl. in Ä. und A., ll. in Aceton und Chlf. Reduziert $KMnO_4$ in Aceton und gibt bei der Oxydation 2 Mol. Benzoesäure. Bei Einw. von Br in CS_2 entsteht ein Additionsprod., das sehr leicht Br verliert unter B. von *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-benzal-δ-brombuttersäuremethylester*, $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_5CBr:CHC(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, Nadeln (aus Chlf.), zers. sich bei ca. 200°, wl. in A. und Ä., zl. in Chlf. Die Verb. ist verschieden von dem aus α-Bromacetophenon erhaltenen Prod. $C_6H_5CH:CBrC(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, u. ist deshalb als δ-Bromprod. aufzufassen. — Bei Anwendung von Mg an Stelle von Zn bei der Rk. zwischen Benzalacetophenon und Bromessigester erhält man dasselbe Prod. in einer Ausbeute von ca. 80%, daneben komplexere Verbb. Addition in 1,4-Stellung findet aber nicht statt. — *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-methyl-γ-benzalbuttersäuremethylester*, $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5CH:C(CH_3)C(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, aus Benzalpropiophenon, glänzende Blätter (aus Methylalkohol + Lg.), F. 70°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Lg.

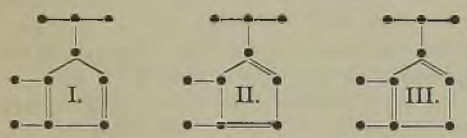
II. Versuche mit anderen ungesättigten Verbindungen. *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-äthylidenbuttersäuremethylester*, $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3CH:CHC(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, lange Nadeln (aus Lg.), F. 58°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Lg. Mit Br entsteht ein Dibromprod., das schon beim Umkrystallisieren HBr abspaltet unter B. von *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-äthyliden-δ-brombuttersäuremethylester*, $C_{13}H_{15}O_3Br = CH_3CBr:CHC(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, Prismen oder Platten (aus A.), F. (unter Zers.) ca. 175°. — *Cinnamalessigsäuremethylester*, $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5CH:CHCH:CHCO_2CH_3$, aus Zimtaldehyd. Das Rohprod. wurde im Vakuum destilliert u. verliert bei 160° W. Kp.$_{20}$ 185°. F. 71° (aus A.). — *β-Methyl-β-hydroxy-γ-benzalbuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5CH:CHC(OH)(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$, aus Benzalaceton und Bromessigsäureäthylester, farblose Fl., Kp.$_{20}$ 192°. Bei Einw. von starker KOH entsteht unter Abspaltung von W. und CO_2 *Methylphenylbutadien*, $C_{11}H_{12} = C_6H_5CH:CHC(CH_3):CH_2$, F. 37°. — *β-Methylcinnamalessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5CH:CHC(CH_3):CHCO_2H$, entsteht beim Kochen des ungesättigten Hydroxyesters mit HCl, Prismen oder Platten (aus Methylalkohol), F. 153°. — *β-Butylcinnamalessigsäuremethylester*, $C_{16}H_{20}O_2 = C_6H_5CH:CHC[C(CH_3)_3]:CHCO_2CH_3$, aus Benzalpicolin; das Zwischenprod. verliert bei der Dest. W. Farblose Fl., Kp.$_{20}$ 210°. — *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-brom-γ-benzalbuttersäuremethylester*, $C_{18}H_{17}O_3Br = C_6H_5CH:CBrC(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, aus α-Brombenzalacetophenon. Farblose Nadeln (aus A.). F. 79—80°. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton 2 Mol. Benzoesäure. — *β-Hydroxy-β-phenyl-γ-cinnamalbuttersäuremethylester*, $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5CH:CHCH:CHC(OH)(C_6H_5)CH_2CO_2CH_3$, aus Cinnamalacetophenon, Nadeln (aus Aceton + A.), F. 112°. — Benzaldesoxybenzoin und Benzalacetomesitylen, die mit GRIGNARDs Reagens leicht 1,4-Additionsprodd. liefern, reagieren nicht mit Zn und Bromessigester. (Amer. Chem. Journ. **43**. 475—89. Juni. [Febr.] BRYN MAWR College. Chem. Lab.) PINNER.

P. J. Tarbouriech, *Über das Methyl-1-äthanoyl-1-cyclohexan.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 862; C. **1910**. I. 101.) Das *Cyclohexanol-α-dimethylcarbinol-1*, $C_6H_{10}(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$, zerfällt unter der Einw. gewisser SS. in ein *Keton* $C_9H_{16}O$ und einen KW-stoff C_9H_{14}. Oxydiert man dieses Keton bei gewöhnlicher Temp. durch eine alkal., 3%ig. $KMnO_4$-Lsg., so entsteht als Hauptprod. eine *α-Ketosäure*, $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot COOH$, Kp.$_{20}$ 141°, neben einer geringeren Menge einer Verb. vom Kp.$_{25}$ gegen 220°. Diese S., $C_9H_{14}O_3$, bildet ein in Sodalsg. l.

Semicarbazon, Krystalle aus verd. A., F. 198°, welches in methylalkoh. Lsg. bei der Einw. von Na und Methylsulfat einen in Ä. und Bzl. swl. Methylester vom F. 158° liefert. Die S. $C_9H_{14}O_3$ bildet ferner ein aus Methylalkohol gut krystallisierendes Oxim, welches sich, ohne zu schm., bei 160° in CO_2, W. und das *Nitril*, $C_7H_{13}CN$, Kp. 180°, zers. Unter der Einw. von 30%ig., methylalkoh. Kalilauge geht dieses Nitril in die *Methyl-1-cyclohexylcarbonsäure* von ZELINSKY und GUTT, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot COOH$, F. 39°, $Kp._{23}$ 136°, über. *Chlorid*, $C_7H_{13}COCl$, sehr unangenehm riechende Fl., $Kp._{24}$ 85°. *Amid*, F. 66°. — Das Keton $C_9H_{16}O$ ist demnach das Methyl-1-äthanoyl-1-cyclohexan, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot CH_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1606—7. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

I. Kondakow und **W. Skworzow**, *Über einige Thujylderivate.* Das bisher nach verschiedenen Methoden erhaltene *Thujen* halten Vff. nicht für einheitlich. Das aus dem Xanthogenat erhaltene Thujen besteht wohl aus zwei Isomeren mit verschiedenen optischen Eigenschaften (die niedrig siedende Fraktion) und monocyclischen Terpinen nebst Isothujen (die höher siedenden Fraktionen). Das rechtsdrehende Thujen gab nach mehrfacher Behandlung mit 10%ig. $KMnO_4$-Lsg. ein Prod. von folgenden Eigenschaften: Kp. 147,5—149,5°; $D.^{16}$ 0,8220; n_D = 1,448 09; $[\alpha]_D$ = +109,09° — nach Ansicht der Vff. aber auch noch nicht rein. Der große Widerstand gegen $KMnO_4$ weist darauf hin, daß eine event. Doppelbindung nicht zwischen zwei sekundären Kohlenstoffatomen vorhanden sein kein — u. daß event. also eine tricyclische Verb. vorliegt. Der oxydierbare Anteil muß inaktiv oder linksdrehend sein und gibt bei der Oxydation früher beschriebene SS. — Bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Thujylchlorid oder -bromid entsteht neben KW-stoffen noch ein ungesättigter *Alkohol;* Kp. 205—208°; $D.^{17}_4$ 0,8947; n_D = 1,461 28; $[\alpha]_D$ = +23,22°; doch sind alle optischen Eigenschaften verschieden, je nach der Darst., weisen aber auf einen tertiären Alkohol einer Pentamethylenreihe hin.

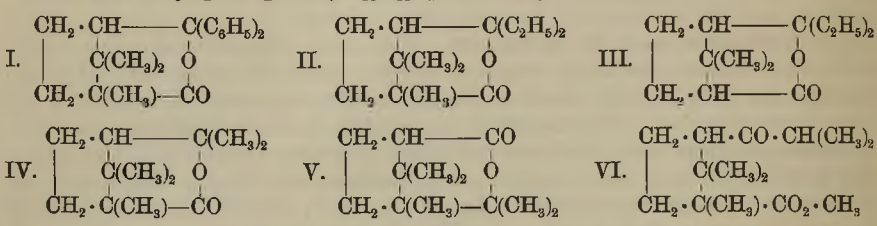
Isothujendichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, $Kp._{16}$ 121,5—125,5°; $D.^{20}$ 1,0697; n_D = 1,484 58; $[\alpha]_D$ = +1,86°. Dieses Chlorhydrat gibt mit Natriumacetat in alkoh. Lsg. bei 140° behandelt einen *KW-stoff*, $C_{10}H_{16}$, Kp. 176—180°; $D.^{18}$ 0,8540; n_D = 1,475 86; $[\alpha]_D$ = +3,11°. Die Struktur desselben könnte II. oder III. sein, bei Annahme von I. für Isothujen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 497—504. 15/4. 1910. [Dezember 1909.] Dorpat. Lab. des pharmazeut. Inst.) FRÖHLICH.



Yūji Shibata, *Die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Campher- und Isocamphersäureester.* Das Verhalten von *Campher-* und *Isocamphersäuremethylester* gegen GRIGNARDsche Verbb. bestätigt den früher (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1449; C. **1909**. II. 1232) gezogenen Schluß bzgl. des Einflusses der cis-trans-Stellung zweier Estergruppen auf den Verlauf der Kondensation, denn Camphersäuremethylester liefert als cis-Verb. Campholide, während Isocamphersäureester als trans-Verb. durch Phenylmagnesiumbromid in Diphenyloxyisocampholsäureester umgewandelt wird. Eine Ausnahme bildet die Rk. mit Isopropylmagnesiumjodid, die bei der B. eines Ketosäureesters stehen bleibt; hier dürfte ein weiteres Beispiel für die große sterische Wrkg. des Isopropyls vorliegen. — *Diphenylcampholid*, $C_{22}H_{24}O_2$ (I.), aus 4 Mol. Phenylmagnesiumbromid in Ä. und 1 Mol. *d-Camphersäuredimethylester*, $Kp._{10}$ 147—150°, $Kp._{29}$ 162—164°; man zers. das Prod. mit Eis und verd. H_2SO_4, behandelt mit Wasserdampf u. krystallisiert den Rückstand aus A.; farblose Nadeln

aus A., F. 154—155°, ll. in Ä., Bzl., CS_2, Chlf., wl. in k. A., PAe.; sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — *Diphenyloxycampholsäure* erhält man beim Ansäuern der Lsg. des Lactons in Alkali; sie geht leicht wieder in das Lacton über; $Ba(C_{22}H_{25}O_3)_2$. — *Dinitrodiphenylcampholid*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$, aus Diphenylcampholid beim Auflösen in rauchender HNO_3 und Fällen des Prod. mit W., gelbe Krystalle aus Chlf., F. 224—225°, unl. in A., Ä., PAe.

Diäthylcampholid, $C_{14}H_{24}O_2$ (II.), aus Magnesiumäthyljodid und d-Camphersäuredimethylester, Tafeln, F. 37—38°, $Kp._{6-7}$ 170—172°, $Kp._{16}$ 176—178°, l. in A., Ä., PAe., Chlf., Bzl.; liefert bei 5-stdg. Erhitzen mit einem Chromsäuregemisch wahrscheinlich *Diäthylapocampholid*, $C_{13}H_{22}O_2$ (III.), Krystalle aus verd. A., F. 60°, sll.



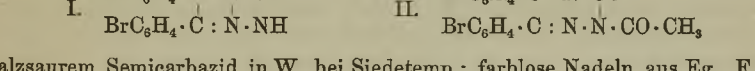
in A., Ä., Bzl., Chlf., PAe. — *Dimethylcampholid*, $C_{12}H_{20}O_2$ (IV.), aus CH_3MgJ und d-Camphersäuredimethylester, Öl, $Kp._{10}$ 145—147,5°, mit Wasserdampf flüchtig; ist mit dem Dimethylcampholid KOMPPAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1039; C. **1908**. I. 1693) isomer, das wahrscheinlich die Konstitution V. hat, während KOMPPA ihm die Formel IV. gab. Die ölige Verb. IV. hat nämlich KOMPPA sehr wahrscheinlich auch schon in der Hand gehabt; u. da sie aus Camphersäureanhydrid in erheblich größerer Menge entsteht als die krystallisierte Verb. V., so wird sie, aus sterischen Gründen, durch Veränderung desjenigen Carboxyls entstanden sein, das neben sich kein Methyl zu stehen hat (vgl. hierzu auch HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1580; C. **1908**. II. 56). Die freien SS. dieser Campholide sind nicht beständig.

1,2,2-Trimethyl-3-isobutyrylcyclopentan-1-carbonsäuremethylester, $C_{14}H_{24}O_3$ (VI.), aus Magnesiumisopropyljodid u. d-Camphersäuredimethylester, farbloses Öl, $Kp._7$ 140 bis 142°, $Kp._{20-21}$ 159—160°; liefert bei der Oxydation mit saurem $KMnO_4$ oder bei Einw. von alkoh. KOH Camphersäureanhydrid. — *Diphenyloxyisocampholsäuremethylester*, $C_{23}H_{28}O_3$ (VII.), aus *l-Isocamphersäuredimethylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, Öl, $Kp._{37-38}$ 165—170°, und Magnesiumphenylbromid, farblose Nadeln aus A., F. 105—106°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in A., Eg., unl. in PAe.; liefert beim Kochen mit alkoh. KOH u. Ansäuern der alkal. Lsg. *Diphenyloxyisocampholsäure*, $C_{22}H_{26}O_3$, Krystallschuppen aus verd. A., F. 214°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1239—46. Juni. Tokyo. Univ. Chem. Inst. of the College of Science.) FRANZ.

Samuel Shrowder Pickles, *Die Konstitution und Synthese des Kautschuks.* (Vgl. HARRIES, Chem.-Ztg. **34**. 316; C. **1910**. I. 2038.) Eine Probe *Isopren*, Kp. 35—37°, hat sich im Laufe von A. ein Koagulum abschied, das dem Prod. von jungen unreifen Gummibäumen ähnlich ist. Die Anwesenheit von *Kautschuk* in diesem Material wird durch die B. des Tetrabromids u. Nitrosits bewiesen. Den Verlauf der Polymerisation des Isoprens, $CH_2:C(CH_3)\cdot CH:CH_2$, kann man so deuten, daß lange Ketten $\ldots CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3):CH\ldots$ gebildet werden, wobei die Zahl der beteiligten C_5H_8 für die verschiedenen Kautschukarten charakeristisch sein kann; mindestens sind aber $8\,C_5H_8$ vorhanden. Die beiden Enden der Kette

müssen wegen des Verhaltens bei der Oxydation ringförmig verbunden sein, doch ist nur ein Ring in der Molekel anzunehmen. Diese Auffassung hat gegenüber der von HARRIES den Vorteil, daß sie auf den Unterschied von chemischer und physikalischer Polymerisation verzichten kann, der doch zweifellos gewisse Schwierigkeiten einschließt. So ist nicht einzusehen, warum bei Einw. von Ozon die physikalische Polymerisation aufgehoben wird, so daß ein Derivat des chemischen Polymeren, nämlich des Dimethylcyclooctadiens entstehen kann, während bei Einw. von Brom und anderen Rkk., besonders auch bei der Reduktion, Prodd. erhalten werden, die ebenso komplex wie der Kautschuk sind. Andererseits müßte aber bei chemischer Polymerisation des Dimethylcyclooctadiens der Kautschuk stärker gesättigt sein, als er wirklich ist. Die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ des Kautschukozonids kann so erklärt werden, daß die Anhäufung von Ozonidgruppen in langer Kette dem System eine Neigung zum Zerfall in $C_{10}H_{16}O_6$-Molekeln erteilt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1085—90. Juni. London. Imperial Institute.) FRANZ.

Heinrich Biltz, *p,p-Dibrombenzil.* (Bearbeitet in Gemeinschaft mit **H. Edlefsen** und **K. Seydel**.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1761; LIEBIGS Ann. **368**. 262; C. **1908**. II. 422; **1909**. II. 1567.) *p,p-Dibrombenzilmonoxim*, $C_{14}H_9O_2NBr_2$, Nadeln aus Eg. oder A., F. 159—160°. — *p,p-Dibrombenzilphenylhydrazon*, $C_{20}H_{14}ON_2Br_2$, sattgelbe Prismen aus Essigester, F. 189°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer in Lg. — *Bisbromphenyloxytriazin*, $C_{15}H_9ON_3Br_2$ (I.), B. aus Dibrombenzil und Eg.

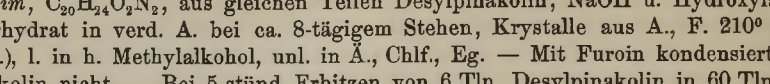


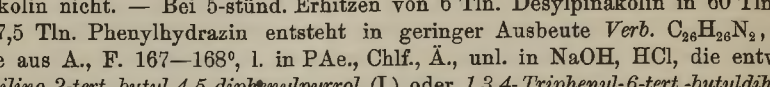
u. salzsaurem Semicarbazid in W. bei Siedetemp.; farblose Nadeln aus Eg., F. 253°; ll. in h. A., Eg., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Essigester, kaum l. in Lg. $C_{15}H_8ON_3Br_2 \cdot Na$: hellgelbe Prismen. — *Acetylverb. des Bisbromphenyloxytriazins*, $C_{17}H_{11}O_2N_3Br_2$ (II.), sechsseitige, farblose Täfelchen aus Essigsäureanhydrid, F. 282°; ist sehr empfindlich selbst gegen Spuren von W. und A.; unter Hydrolyse, bezw. Alkoholyse wird Bisbromphenyloxytriazin zurückgebildet.

p,p-Dibrombenzilsäure, $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = (Br \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot COOH$, B. aus Dibrombenzil mit Na in A. bei Zimmertemp.; Rosetten von Nädelchen oder Prismen mit einer oder zwei schrägen Endflächen, aus Chlf. + Lg., F. 108—110°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer in Lg. Gibt beim Kochen ihrer Lsg. in Eg. mit Harnstoff *5,5-Bisbromphenylhydantoin*, desgl. beim Verschmelzen mit Harnstoff im Ölbade bei ca. 220° neben einem sich erst bei 360° zers. Stoff. — *p,p-Dibrombenzophenon*, $C_{13}H_8OBr_2 = (BrC_6H_4)_2CO$, B. aus Dibrombenzilsäure bei 180° im Ölbade (3—4 Stdn.); flache, farblose Täfelchen aus A., F. 174—175°; l. in sd. A. etwa 1,7; ll. in Bzl., Chlf., Essigester, wl. in Eg., kaum l. in Lg.; l. in konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — *p,p-Bisbromphenylessigsäure*, $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = (BrC_6H_4)_2CH \cdot COOH$, B. aus Dibrombenzilsäure beim Kochen mit konz. HJ in Eg. mit rotem P am Rückfluß; Nädelchen aus A., F. 187—188°; ll. in A., Eg., Ä., wl. in W. — *Dibromdesoxybenzoin*, $C_{14}H_{10}OBr_2 = BrC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br$, B. aus Dibrombenzil, Eg. u. Zn-Staub bei Siedetemp.; farblose Krystallnadeln aus A., F. 141—142° (kurzes Therm.); sll. in Bzl., Eg., Essigsäureäthylester, Aceton, Chlf., Lg., ll. in A. u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1815—20. 25/6. [1/6.]. 2262. 23/7. [1/7.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Alfred Archibald Boon, *Die Einwirkung von Methyl-tert.-butylketon auf Ketole.* Teil I. *Desylpinakolin* (*α-tert.-Butyryl-β-benzoylphenyläthan; Trimethylacetyl-β-benzoylphenyläthan*), $C_{20}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht aus 50 g Benzoin und 25 g Pinakolin in 200 g W. und 200 g A. beim Kochen mit 10 g

KCN; nach B. einer Emulsion kühlt man ab, setzt 200 g A. hinzu u. kocht dann im ganzen ca. 20 Stdn.; kleine Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 110—111°, l. in organischen Fll. — *Monoxim*, $C_{20}H_{23}O_2N$, aus 4 Tln. Desylpinakolin, 1 Tl. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Tl. NaOH in verd. A. bei 2-tägigem Stehen, Krystalle aus A., F. 110—111°, sll. in Chlf., A., l. in h. PAe., Eg., unl. in Alkali. — *Dioxim*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, aus gleichen Teilen Desylpinakolin, NaOH u. Hydroxylaminchlorhydrat in verd. A. bei ca. 8-tägigem Stehen, Krystalle aus A., F. 210° (Gasentw.), l. in h. Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Eg. — Mit Furoin kondensiert sich Pinakolin nicht. — Bei 5-stünd. Erhitzen von 6 Tln. Desylpinakolin in 60 Tln. Eg. mit 7,5 Tln. Phenylhydrazin entsteht in geringer Ausbeute *Verb.* $C_{26}H_{26}N_2$, Krystalle aus A., F. 167—168°, l. in PAe., Chlf., Ä., unl. in NaOH, HCl, die entweder *1-Anilino-2-tert.-butyl-4,5-diphenylpyrrol* (I.) oder *1,3,4-Triphenyl-6-tert.-butyldihydropyridazin* (II.) ist. — *2-tert.-Butyl-4,5-diphenylfuran*, $C_{20}H_{20}O$ (III.), aus Desyl-





pinakolin beim Auflösen in konz. H_2SO_4; nach 2-stünd. Stehen gießt man die Lsg. in 20 Vol. W.; Krystallschuppen aus A., F. 68—69°, l. in Chlf., Ä., Eg., PAe. — *2-tert.-Butyl-4,5-diphenylpyrrol*, $C_{20}H_{21}N$ (IV.), aus Desylpinakolin beim Erhitzen mit 25 Tln. gesättigtem alkoh. NH_3 auf 160—200°; man verd. das Prod. mit viel W.; Krystalle aus A., F. 98—99°, l. in organischen Fll., NaOH, HCl. — *1,4,5-Triphenyl-2-tert.-butylpyrrol*, $C_{26}H_{25}N$ (V.), aus 3 Tln. Desylpinakolin in 20 Tln. Eg. bei 8-stünd. Erhitzen mit 1 Tl. Anilin, Krystalle aus A., F. 202—203°, wl. in Ä., l. in Bzl., PAe., Chlf. — Ein entsprechendes Thiophenderivat wurde nicht erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1256—61. Juni. Edinburgh. HERIOT-WATT College. Chem. Lab.) FRANZ.

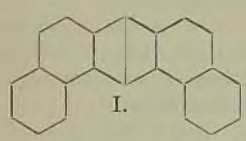
R. Kremann und **F. Hofmeier**, *Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und 2,4-Dinitrophenol.* (Vgl. KREMANN, Monatshefte f. Chemie **29**. 863; C. **1908**. II. 1920.) Das Schmelzdiagramm des Systems *Phenanthren* + *Dinitrophenol* enthält kein Anzeichen für das Auftreten einer Verb. Das eutektische Gemisch enthält ca. 52% Phenanthren, eutektische Temp. 61°. (Monatshefte f. Chemie **31**. 201—2. 14/5. [17/2.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

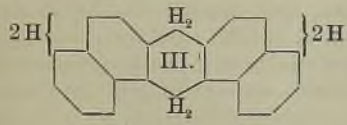
Annie Homer, *Die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Naphthalin. Die Einwirkung von Di-, Tri- und Tetrahalogenparaffinen. Darstellung von α,β,α',β'-Dinaphthanthracen.* Um die beim Naphthalin leicht eintretende Abspaltung von Wasserstoff (vgl. Journ. Chem. Soc. London **91**. 1103; C. **1907**. II. 600) möglichst zu vermeiden, muß man Kondensationen nach FRIEDEL-CRAFTS bei gewöhnlicher Temp. ausführen und die Prodd. unter vermindertem Druck destillieren. In vorliegender Arbeit wurde *Naphthalin* mit Halogenparaffinen in Ggw. von $AlCl_3$ 1—2 Tage stehen gelassen, das Prod. noch 1—1½ Stdn. erhitzt u. dann mit HCl und W. zers.; die mittels Bzl. isolierten Prodd. wurden dann A) unter gewöhnlichem, B) unter vermindertem Druck fraktioniert. Aus *asymm. Dichloräthan* und Naphthalin wurden so erhalten: A) Naphthalin, *β-Methylnaphthalin*, Kp. 243—245° (BODROUX, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 491; C. **1901**. I. 1321), u. *β,β-Dinaphthyl*, Krystalle aus Bzl., F. 180—182°; während der Dest. treten Zerss. ein. B) Naphthalin und eine kleine Menge eines Gemisches von Methylnaphthalinen (?) und als

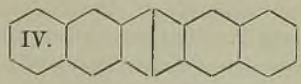
Hauptprod. ein fluorescierendes Öl, $C_{21}H_{16}$, Kp.$_{20}$ 250°, aus dem sich *Dinaphthylmethan*, $C_{21}H_{16}$, Nadeln aus A., F. 90,5°, abscheidet; dieser KW-stoff entsteht wahrscheinlich neben CH_4 durch Einw. von H auf primär gebildetes Dinaphthyläthan. — Bei der Rk. mit *Methylenchlorid* wurde nur β,β-Dinaphthyl erhalten. — Die von einer krystallinischen Abscheidung befreite Lsg. der Prodd. aus *Äthylenbromid* (-chlorid) und Naphthalin in Bzl. gibt nach B) etwas Naphthalin und 1,4-Dimethylnaphthalin (Pikrat, F. 139°), und als Hauptprod. ein Öl, Kp.$_{20}$ oberhalb 250°, aus dem *Picen*, Tafeln aus Bzl., F. 359°, auskrystallisiert, das so leicht zugänglich ist. Seine B. dürfte so zu erklären sein, daß aus dem zuerst gebildeten symm. Diphenyläthan, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$, durch $AlCl_3$ oder Hitze H abgespalten wird. Mit *Chloroform* verläuft die Rk. so heftig, daß man nach A) und B) dieselben Prodd. erhält, unter denen β,β-Dinaphthyl überwiegt; die auftretenden Methyl- u. Äthylnaphthaline dürften durch sekundäre Rkk. aus Trinaphthylmethan entstehen. HÖNIG und BERGERS (Monatshefte f. Chemie **3**. 668) *Synanthren* ist β,β-Dinaphthyl.

Aus Tetrabrom- oder -chloräthan und Naphthalin erhält man nach B) oberhalb Kp.$_{20}$ 300° ein dunkles Öl, aus dem ein KW-stoff, $C_{22}H_{14}$, krystallisiert, der orange Krystalle aus Bzl., F. 267,5°, bildet, unl. in Ä., A., Eg., swl. in h. Bzl.; derselbe entsteht auch aus Nickelcarbonyl und Naphthalin in Ggw. von $AlCl_3$ (DEWAR, JONES, Journ. Chem. Soc. London **85**. 212; C. **1904**. I. 939). Sein Pikrat bildet braune Nadeln aus Bzl., F. 223—224°; bei der Reduktion mit HJ und P liefert er ein *Hydrid* $C_{22}H_{20}$ oder $C_{22}H_{22}$, F. 178,5°, sll. in Bzl., Aceton, wl. in A. Seinen Bildungsweisen nach müßte $C_{22}H_{14}$ ein Dinaphthanthracen sein; da er dem Dinaphthanthracen von HARTENSTEIN (Dissertation, Jena 1892), das wahrscheinlich die $\beta,\beta,\beta',\beta'$-Verb. ist, isomer ist, so wird er als *$\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Dinaphthanthracen* anzusprechen sein. Diese Auffassung wird durch das optische Verhalten (vgl. das folg. Ref.) gestützt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1141—54. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Annie Homer und **John Edward Purvis**, *Die Absorptionsspektren des Dinaphthanthracens und seines Hydroderivats im Vergleich mit den Absorptionsspektren seiner Isomeren.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 1319; C. **1908**. II. 878.) Der Übergang des *$\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Dinaphthanthracens* (II.) (vgl. vorstehendes Ref.) in sein







Hydrid äußert sich optisch in der Ersetzung eines breiten Absorptionsstreifens durch zwei ultraviolette Streifen. Da nun das letztere Spektrum dem des *Picens* (II.) nahe steht, so ist anzunehmen, daß bei der Reduktion zum Hydrid (III.) die Anthracenbindung in I. vernichtet wird, da Picen eine solche nicht enthalten kann. HARTENSTEINS *$\beta,\beta,\beta',\beta'$-Dinaphthanthracen* (IV.) besitzt wie I. nur ein Absorptionsband; die Unterschiede in den Absorptionen der beiden Gruppen I. u. IV., bezw. II. und III. dürften durch die relative Lage der Ringe zueinander zu erklären sein. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1155—58. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

E. Léger, *Über die Aloinose oder den Aloinzucker.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 528—32. 1/6.; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 479—85. 5/6. — C. **1910**. I. 2019.) DÜSTERBEHN.

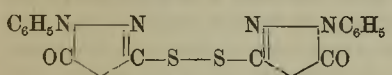
R. F. Brunel und **S. F. Acree**, *Über die Salze tautomerer Verbindungen: Reaktionen der Urazolsalze mit Alkylhaloiden (16. Mitteilung über Urazole).* (15. Mitteilung vgl. NIRDLINGER, ACREE, Amer. Chem. Journ. **43**. 358; C. **1910**. I. 1976.) Die theoretischen Darlegungen der vorliegenden Arbeit sind größtenteils schon früher mitgeteilt worden (vgl. ACREE, JOHNSON, BRUNEL, STADINGER, NIRDLINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3199; C. **1908**. II. 1690). Die neuen Verss. sprechen gleichfalls für die Annahme, daß zwischen den molekularen Formen der tautomeren Salze ein Gleichgewichtszustand besteht. Aus dieser Theorie läßt sich die Folgerung ableiten, daß die Gesamtalkylierung sowohl wie die B. des N-Esters u. des O-Esters mit der Geschwindigkeit einer Rk. zweiter Ordnung vor sich gehen muß. Die Richtigkeit dieser Folgerung wurde für das K-Salz experimentell bestätigt. Eine weitere Folge, nämlich daß das Verhältnis N-Ester : O-Ester während der ganzen Rk. konstant bleiben muß, wurde für das K-Salz und das Ag-Salz als den Tatsachen entsprechend erwiesen. Ferner wurde gezeigt, daß das Verhältnis N-Ester : O-Ester sich bei Anwendung verschiedener Salze ändert. Für das K-Salz beträgt es ca. 91 : 9 (60° in 40%ig., alkoh. Lsg.), für das Ag-Salz ca. 38 : 62 (60° in Ä.). — Ein Teil der Verss. ist an 2-Alkylurazolen angestellt worden. Bei einer größeren Reihe dieser Verbb. steigt der F. mit höherem Gewicht des Alkylrestes, falls dieser eine normale Struktur hat, dagegen liegt, bei den Derivaten mit verzweigter Kohlenstoffseitenkette der F. umso tiefer, je größer die substituierende Gruppe ist. Bei den Verss. mit 2-Alkylurazolen konnte meist der O-Ester nur qualitativ nachgewiesen werden, quantitative Resultate konnten bei der Unters. der 4-Alkylverbb. erhalten werden.

Aus dem experimentellen Teil sei folgendes mitgeteilt: *Phenylurazol*, F. 261—262°, praktisch unl. in Bzl., Lg., CCl_4, Chlf. (1 Tl. l. sich in 5000 Tln. Bzl.). Läßt sich bei Anwendung von Phenolphthalein mit KOH titrieren. — *1-Phenyl-2-äthylurazol*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, F. 119°, ll. in Ä., Chlf., h. A., h. W., wl. in k. A. und k. W. Ag-Salz, $C_{10}H_{10}O_2N_3Ag$, F. 239° unter Zers. — *1-Phenyl-2-n-propylurazol*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, F. 128°. Ag-Salz, $C_{11}H_{12}O_2N_3Ag$, F. 132—150°(!). — *1-Phenyl-2-n-butylurazol*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, F. 130°. — *1-Phenyl-2-isopropylurazol*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, F. 161°. — *1-Phenyl-2-isobutylurazol*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, F. 152,5°. Ag-Salz, $C_{12}H_{14}O_2N_3Ag$, hat keinen scharfen F. — *1-Phenyl-2-isoamylurazol*, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, F. 97—98°. Sämtliche Alkylderivate wurden in der Weise dargestellt, daß 1 Mol. Phenylurazol mit KOH titriert und mit etwas über 1 Mol. Alkyljodid 24 Stdn. erhitzt wurde. Spätere Verss. zeigten jedoch, daß die Rk. schon nach wenigen Stunden vollendet ist. Die 2-Allylverbb. sind ll. in Chlf., Bzl., wl. in W., etwas leichter in A. Die Löslichkeiten scheinen bei Vergrößerung des Alkyls abzunehmen. — Neben den N-Estern entstanden auch O-Ester, doch in zu geringer Menge, um untersucht werden zu können. — *1-Phenyl-2,4-diäthylurazol*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, gelbes Öl, wl. in Ä. Ist auf dem Wasserbade flüchtig. — *1-Phenyl-4-methylurazol* reagiert sauer auf Phenolphthalein, sein K-Salz aber alkal. auf Methylorange, so daß es mit starker S. und dem letzteren Indicator titriert werden kann. — *1-Phenyl-4-n-propylurazol*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, durch Alkylierung von 1-Phenyl-3-äthoxyurazol und nachfolgende Hydrolyse, Krystalle (aus A.), F. 120°. — *1-Phenyl-4-n-butylurazol*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, F. 149—150° (aus A.). — *1-Phenyl-2-äthyl-4-methylurazol*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, F. 52—53°, ll. in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, Lg., Toluol und Aceton. Wird (nur aus Methylalkohol) durch W. ausgefällt.

Die Alkylierungen wurden in einem *Thermostatwasserbade* ausgeführt, das im

wesentlichen aus einem Kasten aus geölten Brettern besteht, der durch eine Schicht von Kuhhaaren gegen Wärmeverlust isoliert ist. Die Heizung erfolgt durch eine Dampfschlange. Das Bad bleibt bei Tempp. bis 100° mit Schwankungen von 0,01—0,02° konstant. Nähere Beschreibung und Abbildung vergl. im Original. — Bei den Alkylierungsverss. wurden folgende Zahlen gefunden: K-Salz des 1-Phenyl-4-methylurazols bei 60° mit C_2H_5J : N-Ester 91% des Gesamtesters. Die Geschwindigkeit der Esterbildung entsprach einer bimolekularen Rk., $A \cdot K = 0{,}445$, wo A die Konzentration der beiden reagierenden Verbb. K-Salz bei 22° ergab 94,8%, bei 90° 89,7% N-Ester. Das Ag-Salz lieferte bei 60° 37,8%, bei 90° 33,6% N-Ester. Das Verhältnis von N-Ester : O-Ester scheint sich also mit der Temp. etwas zu ändern. — 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methylurazol lagert sich unter dem Einfluß von C_2H_5J nicht in das isomere 2-N-Äthylderivat um, so daß man eine intermediäre B. von O-Ester nicht annehmen kann.

Da möglicherweise die *Hydrolyse von Äthyljodid durch KOH* als Fehlerquelle bei den Beststt. in Betracht kommen konnte, haben Vff. die Spaltung von C_2H_5J durch 0,05-n. K_2CO_3 bei 60° untersucht. Für die Geschwindigkeit der Rk. ergab sich $(A - B) \cdot K' = 0{,}0538$, wo A und B die molekularen Konzentrationen sind. Auch durch A. + W. wird C_2H_5J zers. Die Rk. ist umkehrbar, daher zeigt die Geschwindigkeitskonstante starken Gang. — Ferner untersuchten Vff. die Alkylierung von *1-Phenyl-3-thiourazol.* Der bei der Einw. von C_2H_5J unverändert gebliebene Anteil des K-Salzes läßt sich mit J-Lsg. titrieren, da J das Salz unter B. von KJ und eines Disulfids (s. nebenst. Formel) zerlegt. Es wird fast ausschließlich S-Ester gebildet. Die Geschwindigkeitskonstante (bei 25°) ist 0,0033. — Näheres über die Ausführung der Versuche, sowie die experimentellen Daten sind aus dem Original zu ersehen. (Amer. Chem. Journ. **43**. 505—53. Juni. [1/5.] Johns Hopkins Univ.) Pinner.

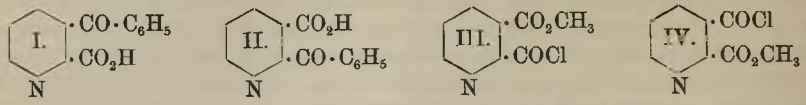


Zd. H. Skraup und **J. Priglinger**, *Eine Bildungsweise von Dimethylpyron.* Gelegentlich von Verss. der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Casein bei Ggw. von konz. H_2SO_4 (vgl. S. 396) entstand eine Verb. welche auch aus *Essigsäureanhydrid* und *konz. H_2SO_4* bei Ausschluß von Casein gebildet wird, welche aber im käuflichen Anhydrid nicht als Verunreinigung vorhanden ist. Die Verb., die aus dem Anhydrid zu etwa 4% roh u. zu 2% rein erhältlich ist, ist *2,6-Dimethylpyron*, $C_7H_8O_2$ (Formel nebenstehend). Sie bildet sich auch beim Erhitzen von Acetylchlorid, wasserfreier Essigsäure u. H_2SO_4 oder beim Erhitzen von Anhydrid mit P_2O_5. Mit NH_3 erhitzt, geht sie ebenso wie käufliches Dimethylpyron entgegen Feist (Liebigs Ann. **257**. 273; C. **90**. II. 47) in Lutidon über. — Ähnliche Krystalle werden beim Erhitzen von Isovaleriansäureanhydrid mit H_2SO_4 oder aus Isovaleriansäure, ihrem Chlorid u. H_2SO_4 erhalten. Wahrscheinlich treten intermediär andere Prodd. auf. (Monatshefte f. Chemie **31**. 363—70. Mai. 11/6. [3/3.*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) Bloch.

$$O\begin{matrix}<C(CH_3):CH\\<C(CH_3):CH\end{matrix}>CO$$

Alfred Kirpal, *Über den Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsäuren.* II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **30**. 355; C. **1909**. II. 280.) Während die Friedel-Craftssche Rk. bei Cinchomeronsäureanhydrid zu 2 isomeren Ketosäuren führt, ließ sich durch Einw. der 3-fachen Menge $AlCl_3$ in Bzl. auf *Chinolinsäureanhydrid* bei 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad nur *β-Benzoylpikolinsäure* (I.) isolieren; Ausbeute 92% der Theorie. Die Anlagerung von Bzl. an Chinolinsäureanhydrid mittels $AlCl_3$ scheint also nur

in einer Richtung zu erfolgen, und zwar an dem vom N entfernteren Carboxyl. Leicht erhältlich ist *α-Benzoylnikotinsäure*, $C_{13}H_9O_3N$ (II.), durch 3-stdg. Erwärmen von 1,5 g des *Chlorids des Chinolinsäure-β-methylesters* (III., aus Chinolinsäure-β-methylester beim Erwärmen mit Thionylchlorid; farblose Nadeln) mit der 3-fachen



Menge $AlCl_3$ in Bzl. auf dem Wasserbad; Krystalle (aus W.), F. 176°. — Unter denselben Bedingungen entsteht *β-Benzoylpikolinsäure* glatt aus *Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid* (IV.) mit $AlCl_3$ und Bzl. (Monatshefte f. Chemie **31**. 295—99. 30/5. [10/3.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutsch. Univ.) HÖHN.

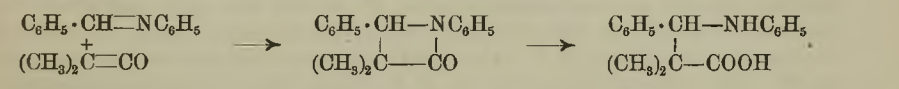
William Fraser Russell, *Amidoxime und Thioamide.* (Vgl. RABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 68; C. **1908**. I. 965.) Zur Darst. von Amidoximen scheint TIEMANNs Methode der Einw. von Hydroxylamin auf Thioamide (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1668) nur bei Thioamiden der Formel R·CS·NHR geeignet zu sein (Einw. in alkoh. Lsg.). Bei disubstituierten Thioamiden, R·CS·NR_2, dagegen verläuft die Einw. von Hydroxylamin nur zum geringen Grad, sie sind sehr widerstandsfähig dagegen, und hier ist die Methode von WERNER u. BUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2197) der Einw. von Oximchloriden auf Amine vorzuziehen. — *Thioacetylpiperidin*, $C_7H_{13}NS$ = $CH_3CS \cdot NC_5H_{10}$; aus Acetylpiperidin und P_2S_5; kleine, farblose Platten (aus h. A.); F. 60—61°; gibt mit $NH_2OH \cdot HCl$ und Na_2CO_3 *Acetenylpiperidyloxim*, $C_7H_{14}ON_2$ = $CH_3C(:NOH) \cdot NC_5H_{10}$; entsteht auch aus Acetoximchlorid in Ä. und Piperidin; Krystalle (aus h. W.); F. 91—92°; ll. in verd. SS. Das tiefblaue ölige Chlornitrosoäthan, das beim Chlorieren von Acetaldoxim entsteht, wandelt sich bei kurzem Stehen in äth. Lsg. entgegen PILOTY u. STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3113; C. **1902**. II. 1184) nicht spontan in das farblose, isomere Acetoximchlorid um, sondern nur teilweise. Das Acetenylpiperidyloxim liefert mit $NaNO_2$ Acetylpiperidin, $C_7H_{13}ON$. — *Thiobenzoylpiperidin*, $C_{12}H_{15}NS$ = $C_6H_5CS \cdot NC_5H_{10}$; aus Benzoylpiperidin und P_2S_5; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 65—66°; gibt mit $NH_2OH \cdot HCl$ und Na-Äthylat *Benzenylpiperidyloxim*, F. 150°; dieses liefert mit HNO_2 Benzoylpiperidin. — *Diphenylthiobenzamid*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_6H_5)_2$; aus Diphenylbenzamid und P_2S_5; tiefgelbe Krystalle; F. 155°; gibt mit NH_2OH in alkoh. Lsg. eine grauweiße Substanz, wahrscheinlich Benzenyldiphenylanilinooxim. — *Phenyläthylthiobenzamid*, $C_{15}H_{15}NS$ = $C_6H_5CS \cdot N(C_6H_5)(C_2H_5)$; aus Phenyläthylbenzamid und P_2S_5; hellgelbe, federförmige Krystalle (aus A.); F. 98°; gibt mit NH_2OH eine graue Substanz, wahrscheinlich Benzenylphenyläthylanilinooxim. — *Benzenylanilinooxim;* aus Thiobenzanilid u. NH_2OH; F. 139—140°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 953—57. Mai. Univ. Jena.) BLOCH.

H. Staudinger, H. W. Klever und **P. Kober**, *Zur Kenntnis der Ketene.* Zweite Abhandlung. *Über Dimethylketenbasen.* (Forts. von LIEBIGS Ann. **356**. 51; C. **1907**. II. 1700.) Wie früher mitgeteilt worden ist, vereinigen sich cyclische tertiäre Basen der Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Acridinreihe, nicht aber einfache offene tertiäre Basen, mit 2 Mol. eines Ketoketens zu den sogenannten *Ketenbasen.* Letztere lassen sich in zwei Klassen einteilen. Die erste Gruppe der *Diphenylketen-* und *Diphenylenketenbasen* zeigt ihrer Unbeständigkeit wegen im allgemeinen die Rkk. der freien Ketene. Die zweite Gruppe der *Dimethyl-* und *Diäthylketenbasen*, denen sich auch das *Phenylmethylketenchinolin* völlig anschließt, zeigt große Beständigkeit u. infolgedessen neue, eigentümliche Eigenschaften. Sie

gehen unter Aufnahme von 1 Mol. W. in SS. über, die sich titrieren u. verestern lassen. Die Ester und Anilide dieser SS. entstehen auch direkt durch Addition von A. oder Anilin aus den Ketenbasen. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren und Alkalien erleiden die SS. wie auch die ursprünglichen Ketenbasen den gleichen Zerfall, den die Ketenbasen der ersten Gruppe schon bei Berührung mit W. zeigen. Das *Dimethylketenchinolin* zerfällt so in 2 Mol. Isobuttersäure und 1 Mol. Chinolin. Beim Erhitzen werden die SS. der Ketenbasen zers., z. B. die des Dimethylketenchinolins in Chinolin und Isobuttersäureanhydrid. Die Beständigkeit der Ketenbasen hängt von der Natur der betreffenden Basen ab und nimmt vom Pyridin über das Chinolin zum Acridin zu.

Die früher (l. c.) angenommene Formulierung der Ketenbasen, nach der sich die beiden Ketenmoleküle mit dem tertiären Stickstoff der Base vereinigen sollten, und nach der das *Dimethylketenchinolin* die Formel I. besitzen würde, ist jetzt verlassen worden zugunsten einer Formulierung, nach der die Anlagerung der Ketenmoleküle an die C=N-Doppelbindung der cyclischen Base stattfindet. Das Dimethylketenchinolin hat danach die Formel II. Die Konstitutionsaufklärung gelang dadurch, daß aus gewissen SCHIFFschen Basen durch Anlagerung von 2 Mol. Keten an die C=N-Bindung analoge Ketenbasen erhalten werden konnten. Die neue Konstitutionsformel erklärt auch, warum nur solche tertiären Basen, die eine C=N-Doppelbindung enthalten, mit Dimethylketen reagieren. Beim Acridin erklärt sich die B. der Ketenbase durch Lösung der p-Bindung nach der Formel III. Der aus dem Dimethylketenchinolin durch W.-Aufnahme entstehenden S. (s. oben) kommt nach der neuen Formulierung die Konstitution IV. zu.

II. Einwirkung von Dimethylketen auf SCHIFFsche Basen. Dimethylketen lagert sich an SCHIFFsche Basen in der Regel unter B. von β-Lactamen an, die weiter zu β-Aminosäuren aufzuspalten sind, z. B.:



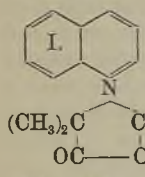
Eine Ausnahme macht das *Benzalbenzylamin.* Hier entstehen neben dem normalen β-Lactam zwei andere Körper von der Zus. der oben beschriebenen Ketenbasen, von denen der eine auch völlig die Eigenschaften derselben zeigt und wie diese unter Aufnahme von 1 Mol. W. eine S. liefert. Diese S. erwies sich als *Phenylisobutyrylbenzylaminopivalinsäure**) von der Formel V., denn ihr Ester konnte auch synthetisch aus Phenylbenzylaminopivalinester und Isobuttersäureanhydrid erhalten werden. Die S. zerfällt beim Erhitzen in Isobuttersäure u. das *β-Lactam der Phenylbenzylaminopivalinsäure* (VI.), das auch direkt aus Dimethylketen und Benzalbenzylamin als Nebenprod. entsteht. Es läßt sich zu der zugehörigen Aminosäure aufspalten und aus dieser regenerieren, wodurch zum ersten Male die Schließung eines β-Lactamringes ausgeführt werden konnte. Die aus Benzalbenzylamin und Dimethylketen entstandene Ketenbase ist demnach *n-Benzyl-β,β,β,β-tetramethyl-α-phenyl-γ,γ**)-diketopiperidin* von der Konstitution VII. Ebenso wie das Benzalbenzylamin reagiert auch das *Benzalmethylamin*, während *Benzalbenzhydrylamin* nur ein β-Lactam lieferte, *Benzaltriphenylmethylamin* aber garnicht mit dem Keten reagierte. Die Konstitution der beim Benzalbenzylamin u. Benzalmethylamin neben den Ketenbasen entstehenden isomeren Verbb. konnte noch nicht aufgeklärt werden, entspricht aber wahrscheinlich der Formel VIII.

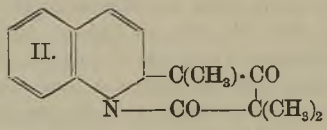
Experimenteller Teil. *Dimethylketen*, $(CH_3)_2C{=}CO$, wird in äth. Lsg. durch

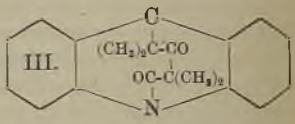
*) Im Original steht irrtümlich: *Phenylbenzoylbenzylaminopivalinsäure.* D. Ref.

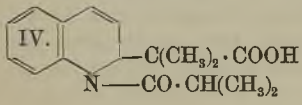
**) Muß wohl $\alpha\gamma$- heißen. D. Ref.

Einw. von 30 g Zinkspänen in einer CO_2-Atmosphäre auf 100 g Bromisobuttersäurebromid in 500 ccm absol. Ä. als Destillat erhalten. — *Dimethylketenchinolin*, $2C_4H_6O, C_9H_7N$ (II.). Aus Dimethylketen und Chinolin in Ä. bei mehrstündigem Stehen (s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1150; C. **1907**. I. 1260). Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 81—82°. Reagiert nicht mit den üblichen Ketonreagenzien. Addiert momentan 2 Atome Brom. Im Vakuum nur zum Teil unzers. destillierbar. Zers. sich bei 250° hauptsächlich in Chinolin und Tetramethyldiketocyclobutan. — *Säure des Dimethylketenchinolins*, $C_{17}H_{21}O_3N$ (IV.) (l. c. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 971; C. **1906**. I. 1232). Aus der Ketenbase u. verd. Salzsäure auf dem Wasserbad ($^1/_4$ Stde.). Derbe, farblose Krystalle, F. 152—153°, unl. in W. und PAe., ll. in den übrigen Lösungsmitteln. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. SS. und Alkalien in Isobuttersäure und Chinolin, beim Erhitzen für sich in Isobuttersäureanhydrid und Chinolin. Addiert 1 Mol. Brom. — *Äthylester*. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 60,5—61,5°. — *Methylester*, F. 58—59°. — *Anilid*. Aus 2 g Ketenbase u. 10 g Anilin mit 1 g Anilinchlorhydrat beim Erhitzen. Entsteht nicht aus der S. und Anilin. Filzige Nadeln aus verd. A., F. 109—110°. — *Dimethylketen-β-naphthochinolin*, $C_{21}H_{21}O_2N$, entsteht analog. Weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 163°. — *Säure des Dimethylketen-β-naphthochinolins*, $C_{21}H_{23}O_3N$. Aus vorstehender Ketenbase beim Erwärmen mit verd. Salzsäure. Weiße Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 171°. — *Dimethylketenisochinolin*, $C_{17}H_{19}O_2N$. Aus Dimethylketen u. Isochinolin beim Stehen in äth. Lsg. Blättchen oder Nadeln aus Methylalkohol, F. 105°. — *Säure des Dimethylketenisochinolins*, $C_{17}H_{21}O_3N$. Aus vorstehender Base beim Erhitzen mit verd. Salzsäure. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 138°. — *Dimethylketenpyridin* ist schon früher (l. c.) beschrieben worden. Destilliert bei 11 mm Druck teilweise unzers. bei 74°. — *Säure des Dimethylketenpyridins*, $C_{13}H_{19}O_3N$. Beim Schütteln der äth. Lsg. vorstehender Base mit verd. Salzsäure. Farblose Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 94—95°, unl. in W. und PAe. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Pyridin u. Isobuttersäure. — *Dimethylketenacridin*, $2C_4H_6O, C_{13}H_9N$ (III.) (l. c.). Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 127—128°, swl. in PAe. u. W., zll. in A. Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure nicht verändert.









V. $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C$ — CO
$HOOC$ — $CH(CH_3)_2$

VI. $C_6H_5 \cdot CH—NCH_2 \cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C$ — CO

VII. $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C$ — CO
OC — $C(CH_3)_2$

VIII. $C_6H_5 \cdot CH—N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
CO — CO
$(CH_3)_2C$ — $C(CH_3)_2$

IX. $C_6H_5 \cdot CH———N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C$ — CO
CO — O — $C(CH_3)_2$

X. $C_6H_5 \cdot CH—NCH_2 \cdot C_2H_5$
$(CH_3)_2C$ — CO

XI. $C_6H_5 \cdot CH—N(CH_3)—CO$
$(CH_3)_2C$ — CO — $C(CH_3)_2$

XII. $C_6H_5 \cdot CH—N \cdot CH_3$
$(CH_3)_2C$ — CO

II. Dimethylketen und SCHIFFsche Basen. *Dimethylketenbenzalbenzyl-*

amin (*n-Benzyl-β,β,β,β-tetramethyl-α-phenyl-γ,γ***)*-diketopiperidin*), $C_{14}H_{13}N, 2C_4H_6O$ (VII.). Aus Dimethylketen und Benzalbenzylamin in Ä. bei 4-tägigem Stehen. Konnte nicht rein erhalten werden. — *Säure des Dimethylketenbenzalbenzylamins* (*Phenylisobutyrylbenzylaminopivalinsäure*) *), $C_{22}H_{27}O_3N$ (V.). Aus Dimethylketenbenzalbenzylamin beim Kochen mit verd. Sodalsg. Krystalle aus Eg. oder Methylalkohol, F. 169,5° unter Zers. Liefert bei längerem Kochen mit starker Salzsäure Benzylamin, Isobuttersäure, Benzaldehyd, Isobuttersäurebenzylamid und Phenylbenzylaminopivalinsäure (s. unten). — $AgC_{22}H_{26}O_3N$. Kryst. weißes Pulver. [Bei der Oxydation mit Permanganat liefert die S. eine *Verb.* $C_{22}H_{25}O_3N$ (IX.?). Weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 195°, unl. in W., wl. in Ä. Das oben erwähnte *Isobuttersäurebenzylamid*, $C_{11}H_{15}ON$, bildet weiße Blättchen aus PAe., F. 92°.] — *Methylester* der Säure des Dimethylketenbenzalbenzylamins, $C_{23}H_{29}O_3N$ (analog V.). Aus der S. durch Veresterung oder direkt aus dem Dimethylketenbenzalbenzylamin beim Kochen mit Methylalkohol. Wasserhelle Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 109°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in PAe. Unzers. destillierbar. Reagiert nicht mit Ketonreagenzien. — *Äthylester*, $C_{24}H_{31}O_3N$. Analog dargestellt. Krystalle aus verd. A., F. 111—112°. — *Bromid.* Aus Dimethylketenbenzalbenzylamin in Ä. mit HBr. Pastöse M. Konnte nicht rein erhalten werden. — *Anilid*, $C_{28}H_{32}O_2N_2$. Aus dem Säurebromid oder direkt aus Dimethylketenbenzalbenzylamin mit Anilin. Kryst. weißes Pulver aus Methylalkohol, F. 138°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer PAe. — *Phenylhydrazid*, $C_{28}H_{24}O_2N_3$. Analog dem Anilid dargestellt. Farbloser Krystallfilz aus Aceton, F. 155°, ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. — *Lactam der Phenylbenzylaminopivalinsäure*, $C_{18}H_{19}ON$ (X.). Als Nebenprod. bei der Darst. des Dimethylketenbenzalbenzylamins oder aus der S. des Dimethylketenbenzalbenzylamins bei 180° neben Isobuttersäure oder aus der zugehörigen S. mit Isobutyrylchlorid oder Acetylchlorid, $Kp._{13}$ 199°. Weißes Krystallpulver aus PAe., F. 36°, ll. in allen Lösungsmitteln. — *Phenylbenzylaminopivalinsäure*, $C_{18}H_{21}O_2N$ $(+ H_2O) = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$. Aus dem Lactam beim Kochen mit methylalkoh. KOH. Wird über das Acetat gereinigt. Weiße Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus W., F. 138—142° (wasserhaltig). Wasserfreie Krystalle aus Chlf. oder Bzl., F. 145—148°, l. in SS. und Alkalien, sowie in warmer Sodalsg. Zerfällt bei 180° in Benzalbenzylamin u. Isobuttersäure. Liefert mit Isobutyrylchlorid oder Acetylchlorid das Lactam. — $AgC_{18}H_{20}O_2N$. — $C_{18}H_{21}O_2N, HCl$. Krystallwarzen, F. 142°, ll. in W., wl. in Kochsalzlsg. — Acetat, $C_{18}H_{21}O_2N, C_2H_4O_2$. Krystallpulver aus h. W., F. 190—191°, wl. in h. W. — *Äthylester*, $C_{20}H_{25}O_2N$. Aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J. Krystalle aus PAe., F. 62—64°. Entsteht auch aus Phenylbenzylaminopivalinsäureester und Isobuttersäureanhydrid. — *Isomeres Dimethylketenbenzalbenzylamin*, $C_{22}H_{25}O_2N$ (VIII. ?). Als Nebenprod. bei der Darst. der Ketenbase. Krystalle aus Methylalkohol, F. 117°.

Dimethylketenbenzalmethylamin (XI.). Aus Dimethylketen u. Benzalmethylamin. Ließ sich nicht reinigen. Liefert beim Kochen mit Sodalsg. die *Säure des Dimethylketenbenzalmethylamins*, $C_{16}H_{23}O_3N$. Weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 142° unter Zers. — *Methylester*, $C_{17}H_{25}O_3N$. Aus der Ketenbase beim Kochen mit Methylalkohol. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 78°. — *Bromid.* Aus der Ketenbase mit HBr. Konnte nicht gereinigt werden. — *Lactam der Phenylmethylaminopivalinsäure*, $C_{12}H_{15}ON$ (XII.). Aus vorstehender S. bei 150°, $Kp._{13}$ 139,5°. Dünnflüssiges Öl. — *Phenylmethylaminopivalinsäure*, $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$. Aus dem Lactam beim Kochen mit methylalkoh. KOH. Krystalle aus Methylalkohol, F. 260° unter Zers., ll. in W. und Methylalkohol, swl. in Bzl.

---

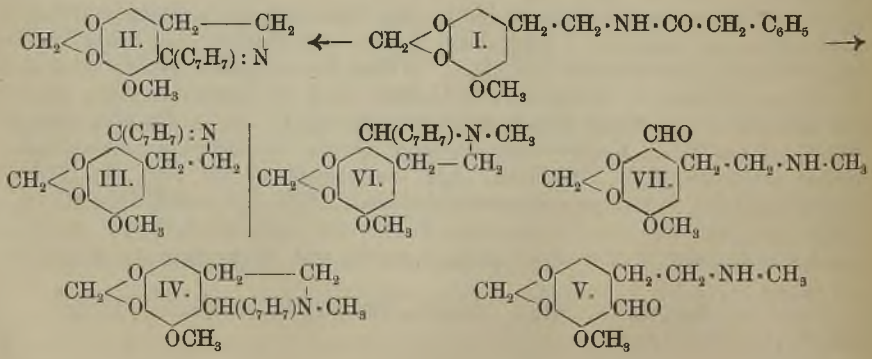
*) Im Original steht irrtümlich: *Phenylbenzoylbenzylaminopivalinsäure.* D. Ref.

**) Muß wohl *αγ*- heißen. D. Ref.

— *Isomeres des Dimethylketenbenzalmethylamins*, $C_{16}H_{21}O_2N$. Als Nebenprod. bei der Darst. der Säure des Dimethylketenbenzalmethylamins. Krystalle aus Methylalkohol, F. 115°. (LIEBIGS Ann. **374**. 1—39. 21/6. [11/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

John Jacob Fox, *Die Salze des 8-Oxychinolins.* Das für sich farblose *8-Oxychinolin* bildet mit SS. und Basen gelb bis braun gefärbte Salze, deren Farbe nach spektrometrischen Unterss. nur dadurch entsteht, daß die beiden ultravioletten Absorptionsstreifen des 8-Oxychinolins zum sichtbaren Teil des Spektrums hin verschoben werden, so daß die Annahme einer Konstitutionsänderung nicht nötig ist. Die Absorption des *5,7-Dibrom-8-oxychinolins* und *8-Äthoxychinolins* ist der des 8-Oxychinolins sehr ähnlich, doch bringt die Reduktion zum *8-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* eines der beiden Bänder zum Verschwinden, während das bleibende bei der B. des Chlorhydrats nach rechts verschoben wird. 8-Oxychinolin ist als Base etwas schwächer als Anilin, als S. beträchtlich schwächer als Phenol; denn, wie nach der von FLÜRSCHEIM (Journ. Chem. Soc. London **97**. 95; C. **1910**. I. 2047) modifizierten Verteilungsmethode gefunden wurde, bei 18° beträgt in 0,01-n. Lsg. die Hydrolyse des Chlorhydrats 4,2%, die der Na-Verb. 11,6%. Folgende Salze wurden durch Fällungen dargestellt und analysiert: $Ag \cdot C_9H_6ON$; $Pb(C_9H_6ON)_2 + 1^1/_2 H_2O$; $Cd(C_9H_6ON)_2$; $Zn(C_9H_6ON)_2 + 1^1/_2 H_2O$; $Mg(C_9H_6ON)_2$; $Co(C_9H_6ON)_2 + 1^1/_2 H_2O$; $Mn(C_9H_6ON)_2 + H_2O$; $Ca(C_9H_6ON)_2$ und $Ba(C_9H_6ON)_2$; der Wassergehalt der beiden letzteren Salze schwankt je nach der Fällungstemp. zwischen 3 und 4. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1119—25. Juni. East London College.) FRANZ.

Arthur Henry Salway, *Synthese des Kotarnins.* β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenylpropionsäure, $CH_2<(O)_2>C_6H_2(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1204; C. **1909**. II. 812), wurde über ihr Amid zu β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenyläthylamin, $CH_2<(O)_2>C_6H_2(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, abgebaut, dessen Phenylacetylderivat (I.) beim Erhitzen mit P_2O_5 in Xylol zu einem Gemisch von 8-Methoxy-6,7-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin (II.) und 6-Methoxy-7,8-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin (III.) kondensiert wird. Die Konstitution von II. folgt daraus, daß sein Chlormethylat bei der Reduktion 1-Benzylhydrokotarnin (IV.) liefert, das zu Kotarnin (V.) oxydiert werden kann. Analog erhält man aus III. 6-Methoxy-7,8-methylendioxy-1-benzyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (VI.), das zu einem Isomeren des Kotarnins, Neokotarnin (VII.), oxydiert wird. Durch diese Synthese des Kotarnins ist die des Narkotins (PERKIN, ROBINSON, Proceedings Chem. Soc. **26**. 131) zu einer totalen gemacht.

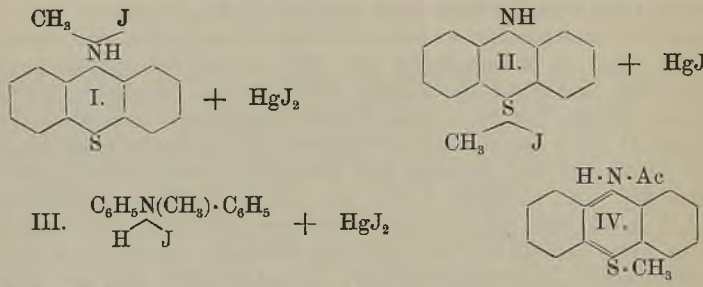


Experimentelles. *β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenylpropionsäureamid*, $C_{11}H_{13}O_4N = CH_2<(O)_2>C_6H_2(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$, aus β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenylpropionsäure (l. c.), F. 99—100°, beim Erwärmen mit 1 Mol. PCl_5 in Bzl. u. Schütteln des in Bzl. gel., vom $POCl_3$ durch Eindampfen befreiten Chlorids mit überschüssigem, konz., wss. NH_3, Nadeln aus A., F. 129—130°, ll. in Chlf., A., wl. in Ä., Bzl. — *β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenyläthylamin*, $C_{10}H_{13}O_3N$, aus 90 g β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenylpropionsäureamid beim Schütteln mit 1400 ccm alkal. Hypochlorit (77 g aktives Cl) und Erhitzen der entstandenen Lsg. während 15 Min., hellbraunes Öl; $C_{10}H_{13}O_3N\cdot HCl$, farblose Nadeln aus A. + Essigester, F. 165°; *Benzoylderivat*, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 90—91°. — *Phenylacetyl-β-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyläthylamin*, $C_{18}H_{19}O_4N$ (I.), aus β-3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenyläthylaminchlorhydrat in W. beim Schütteln mit Phenylacetylchlorid und Alkali, farblose Nadeln aus A., F. 103—104°, ll. in Chlf., A., wl. in W., k. Bzl.; seine Kondensation durch Erhitzen mit P_2O_5 in Xylol (PICTET, KAY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1973; C. **1909**. II. 453) führt zu einem Gemisch von II. und III., das durch fraktionierte Krystallisation der Chlorhydrate aus A. + Essigester zerlegt wird. — *8-Methoxy-6,7-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin* (IV.) ist ein farbloses, zähes Öl; $C_{18}H_{17}O_3N\cdot HCl$, farblose Prismen aus A. + Essigester, F. 192° (Zers.), oder gelbliche Blättchen mit $2H_2O$ aus W., schmeckt bitter; Pikrat, gelbe Blättchen aus A., F. 154°, wl. in h. W. — *6-Methoxy-7,8-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin* (III.), gelbliches, zähes Öl; $C_{18}H_{17}O_3N\cdot HCl$, gelbliche Nadeln aus A. + Essigester, F. 174° (Zers.), ll. in A., W., schmeckt nicht bitter; Pikrat, gelbe Nadeln aus W., F. 204°.

8-Methoxy-6,7-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin wird durch 1-stdg. Erhitzen mit CH_3J in Methylalkohol auf 100° in das Jodmethylat verwandelt, dessen wss. Lsg. mit AgCl geschüttelt wird. Das so erhaltene Chlormethylat reduziert man 48 Stdn. mit Sn u. konz. HCl in Ggw. von A., macht das 1-Benzylhydrokotarnin (IV.) aus dem sich beim Verdünnen mit W. abscheidenden Sn-Doppelsalz durch Alkali frei und oxydiert das rohe Prod. nach PYMAN (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1751; C. **1910**. I. 185) mit 10%ig. H_2SO_4 und Braunstein; die erkaltete Lsg. zieht man mit Bzl. aus, macht sie sodaalkal., zieht mit Bzl. aus, schüttelt die letzte benzolische Lsg. mit verd. HCl und dampft die saure Fl. ein; hierbei krystallisiert *Kotarnin*chlorhydrat, $C_{12}H_{13}O_3N\cdot HCl$, farblose Nadeln mit $2H_2O$, F. ca. 197° (Zers.); $C_{12}H_{13}O_3N\cdot HAuCl_4$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 136 bis 137°; Pikrat, gelbe Nadeln aus W., F. 143° (nach dem Sintern bei 133°), die freie Base bildet prismatische Nadeln aus Bzl., F. 130° (Zers.). Das analog dargestellte *Neokotarnin* (VII.), bildet farblose Prismen aus Bzl., F. 124° (Zers.), ll. in A., Chlf., Essigester, wl. in Ä.; l. sich in h. W. mit gelber Farbe. $C_{12}H_{13}O_3N\cdot HCl$, gelbe Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ aus A. + Essigester, F. 185° (Zers.), die bei 110° unter Austritt von W. rot werden und dann aus der Luft wieder W. aufnehmen unter Rückbildung der gelben Farbe; über H_2SO_4 im Vakuum erfolgt das Trocknen ohne Farbwechsel. $C_{12}H_{13}O_3N\cdot HAuCl_4$, braune Prismen aus Methylalkohol, F. 127° (Zers.), wl. in W. Pikrat, gelbe Nadeln aus W., F. 100° (nach dem Sintern bei 90°), ll. in A. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1208—19. Juni. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

Edward de Barry Barnett und **Samuel Smiles**, *Derivate von S-Alkylphenazothionium.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **97**. 362; C. **1910**. I. 2023.) Da die Reaktivität von aromat. Sulfiden mit Alkyljodiden eine sehr langsame ist, so verwerteten die Vff. zur Darst. von S-Methyldiphenylaminsulfoniumjodid (II.) die frühere Beobachtung (vgl. HILDITCH, SMILES, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1393; C. **1907**. II. 1322), daß die Addition von Alkyljodiden an die aliphatischen Sulfide sehr erleichtert wird

durch die Anwesenheit von Mercurijodid. Die *Addition von Alkylhaloiden an Thiodiphenylamin* kann am dreiwertigen N (nach I.) oder am zweiwertigen Schwefel erfolgen (nach II.). Die Verb. I. wäre ein Doppelsalz des Jodhydrats des N-Methylthiodiphenylamins mit HgJ_2; aber der Körper läßt sich aus diesen Komponenten nicht darstellen. Eine solche Verb. müßte sich auch analog dem HJ-Salz des N-Methylthiodiphenylamins beim Kochen mit W. leicht zers. unter B. von HJ, mit Alkali oder Na_2S aber N-Methylthiodiphenylamin u. mit letzterem noch H_2S liefern. Das eigens geprüfte HJ-Salz des N-Methyldiphenylamins (III.) von ähnlicher Struktur zers. sich leicht mit sd. W. unter B. von HJ und mit Na_2S unter B. von H_2S. Dagegen liefert die obige Verb. mit kochendem W. nicht eine Spur von freier HJ, und mit Na_2S entsteht leicht Thiodiphenylamin u. Methylsulfid. Dieses Verhalten spricht für ein Sulfoniumdoppelsalz II. Diese selektive Wrkg. des Alkylhaloids ist augenscheinlich auf das HgJ_2 zurückzuführen, welches die Reaktionsfähigkeit des zweiwertigen S steigert. Bei Verss. mit Diphenylamin, HgJ_2 u. CH_3J war dagegen die Reaktionsfähigkeit des dreiwertigen N nicht besonders gehoben. — Mit *N-Methylthiodiphenylamin* tritt die gleiche Rk. auf, aber langsamer und mit geringerer Ausbeute; das bestätigt die Beobachtung, daß die Reaktionsfähigkeit des zweiwertigen Schwefels im N-Methylthiodiphenylamin kleiner ist als in Thiodiphenylamin. — Es besteht also in diesen Substanzen eine Beziehung zwischen dem dreiwertigen N und dem zweiwertigen S, welche sich jedoch durch die übliche Formulierung nicht ausdrücken läßt. Mit überschüssigem Ag_2O geben die erwähnten Sulfoniumsalze S-Methylphenazothioniumderivate (IV.).

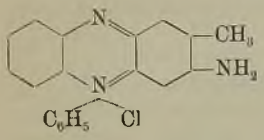


Thiodiphenylamin bildet ein *Doppelsalz mit HgJ_2*. — *S-Methyldiphenylamin-o-sulfoniumjodid; HgJ_2-Verb.*, $C_{13}H_{12}NJS \cdot HgJ_2$ (II.); hellgelbe Prismen (aus Aceton) mit 2 Mol. Krystallaceton, welches sie bei 100° verlieren; schm. unter Zers. bei 145°. — *N-Methyldiphenylaminhydrojodid; HgJ_2-Verb.*, $C_{13}H_{12}NJ \cdot HgJ_2$ (III.); aus Diphenylamin, CH_3J und HgJ_2; durchsichtige, gelbe Prismen (aus Aceton); F. 145°. — *N-S-Dimethyldiphenylamin-o-sulfoniumjodid; HgJ_2-Verb.*, $C_{14}H_{14}NJS \cdot HgJ_2$; aus N-Methylthiodiphenylamin in Aceton mit HgJ_2 und CH_3J; durchsichtige, gelbe Prismen (aus h. Aceton); F. 164°; zers. sich mit Na_2S in Methylsulfid u. N-Methylthiodiphenylamin. — *N-Methylthiodiphenylamin; HgJ_2-Verb.*, $2\,C_9H_{11}NS \cdot HgJ_2$; gelbe Flitter; schm. bei raschem Erhitzen bei 150—153°; zers. sich bei langsamem Erhitzen in die Komponenten. — *S-Methylphenazothionium;* HCl-Salz; Pt-Verb., $(C_{13}H_{12}NClS)_2PtCl_4$; rötlichbraune, hochschmelzende Nadeln; unl. in W. und A. — Das HCl-Salz gibt mit Alkalihydroxyd oder -carbonat die freie Base, ein rotes, unbeständiges Öl. Die Salze sind rot, daher wahrscheinlich nicht wahre Sulfoniumsalze, sondern o-chinoid (IV.). (Journ. Chem. Soc. London **97**. 980—87. Mai. Organ.-chem. Lab. Univ. Coll.) BLOCH.

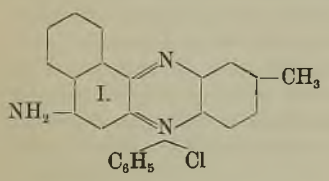
W. Schaposchnikow, *Synthesen der Safranine.* I. Theoretischer Teil. Vf. bespricht die chemischen Vorgänge bei Bildung von Safraninen und diskutiert

die Strukturformel für dieselben. Es muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 505—12. 15/4. Kiew. Färber-Lab. d. Polyt. Inst.) FRÖHLICH.

W. Schaposchnikow und **N. Orlow**, *Synthese des einfachsten Safranins.* Das einfachste Safranin, *Phen-2-methyl-3,6-aminophenazoniumchlorid*, wurde dargestellt aus Dichlorchinondiimin (1 Mol.) und Phenyl-m-toluylendiamin (2 Mol.) in alkoh. Lsg. durch 1-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach Zusatz von W. und Vertreiben des Alkohols wird der Farbstoff ausgesalzen. Ausbeute bis 93,2 %. Gelbgrüne Krystalle aus A.; ll. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe. — Das Chromsalz ist wl. in Wasser, $(C_{19}H_{17}N_4)_2Cr_2O_7$. — Das *Diacetylderivat*, $C_{23}H_{21}N_4O_2Cl$, krystallisiert als A. in gelbgrünen Krystallen. — $(C_{23}H_{21}N_4O_2)_2Cr_2O_7$. — Durch Eliminieren einer Aminogruppe über die Diazoverb. entsteht *Monomethylaposafranin* von nebenstehender Struktur. — $(C_{19}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. — Durch Eliminieren beider Aminogruppen — *Phenotoluphenazonium.* — Durch Diazotieren u. Kuppeln obigen Safranins mit β-Naphthol entsteht ein blauer *Farbstoff.* — $(C_{29}H_{22}N_5O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 512—22. 15/4. Kiew. Färber-Lab. d. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.



N. Orlow, *Synthese eines Safranins mit Naphthalinkern* (vgl. vorsteh. Referat). Das in Betracht kommende Safranin, *2-Methyl-3,6-aminophennaphthazoniumchlorid*, wurde dargestellt aus Naphthochinondichlordiimin und Phenyl-m-toluylendiamin; gelbgrüne Krystalle aus A. — $(C_{23}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$. — Durch Eliminierung einer Aminogruppe entsteht die *Monoaminoverb.* $(C_{23}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ (I.). — Das *Acetylderivat* der Monoaminoverb. krystallisiert in glänzenden, grünen Krystallen. — Durch Eliminieren der Aminogruppe entsteht das Chromogen — *Phenomethylphennaphthazonium* — das als Doppelsalz isoliert wird. — $C_{23}H_{17}N_2Cl_4 \cdot Fe$; F. 205°. Das Doppelsalz geht in NH_3-Lsg. zurück in die Aminoverb. — Durch Diazotieren und Kuppeln des Safranins mit β-Naphthol entsteht ein blauer Farbstoff. — $(C_{33}H_{24}N_5O_2)_2Cr_2O_7$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 522—30. 14/4. Kiew. Färber-Lab. d. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.



W. E. Ringer, *Eiweißstoffe als Elektrolyte.* Besprechung der im Lauf der letzten Jahre ausgeführten Unterss. physikalisch-chemischer Natur über Eiweißstoffe. (Chemisch Weekblad **7**. 493—515. 4/6. Utrecht.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Brocq-Rousseu und **Edmond Gain**, *Über die Ausscheidungen der Wurzeln.* Vff. haben an Bohnen u. Roßkastanien festgestellt, daß die Pflanzen in der ersten Zeit ihrer Entw. durch die absorbierenden Wurzelhaare *Peroxydiastasen* ausscheiden, wodurch die Hypothese von der osmotischen Ausscheidung durch die absorbierenden Wurzelhaare experimentell bestätigt worden ist. Eine Abblätterung der Wurzelhaube oder eine Verletzung der Wurzel oder Wurzelhaare war ausgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1610—11. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Pringsheim, *Über die chemischen Vorgänge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels.* Zu einer Kritik EHRLICHS (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 289; C. **1909**. II. 720) an den Arbeiten des Vfs. über Umwandlung des *Leucins* in *Amylalkohol* und über Mitwrkg. von Bakterien bei der *Fuselöl*bildung macht Vf. einige richtigstellende Bemerkungen. (Landw. Jahrbb. **39**. 461—62. 6/6.) MACH.

Ewert, *Parthenokarpie bei der Stachelbeere.* Aus der vorwiegend botanischen Arbeit ist zu erwähnen, daß kernlose Stachelbeeren, deren Ausbildung durch künstliche Verhinderung der Befruchtung und Ringelung der Fruchtzweige herbeigeführt wurde, früher reifen und nicht allein mehr Zucker, sondern auch mehr S. enthalten wie die kernhaltigen Vergleichsfrüchte, auch wenn letztere ihre volle Reife erlangt haben. Die nichtreifen Jungfernfrüchte waren saftärmer, die reifen dagegen (wenigstens bei einer Sorte) saftreicher als die kernhaltigen. (Landw. Jahrbb. **39**. 463—70. 6/6. Proskau.) MACH.

Ewert, *Die korrelativen Einflüsse des Kerns beim Reifeprozeß der Früchte.* Bei der Unters. von kernlosen und kernhaltigen *Birnen* wurde gefunden, daß bei beiden die Stärke im Fruchtfleisch annähernd zu gleicher Zeit vor der Reife verschwindet, und daß die Reife bei den Jungfernfrüchten in der Regel etwas früher, wenn auch nur um wenige Tage eintritt. Der Gehalt des Fruchtsaftes an Gesamtzucker überwog bei den kernhaltigen Früchten (mit einer Ausnahme), wenn beide Fruchtarten an demselben Baum gewachsen waren, dagegen bei den Jungfernfrüchten (auch mit einer Ausnahme) dann, wenn jede sich an einem besonderen Baum ausbildete. Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Säuregehalt des Fruchtsaftes; hier gilt wie bei den Traubenbeeren der Satz, je mehr Kerne, desto mehr S. Die Unterschiede im Zucker u. Säuregehalt treten bei beiden Fruchtarten erst im letzten Reifungsstadium hervor. Der Saftreichtum schwankte wie bei den Stachelbeeren (s. vorst. Ref.) ziemlich regellos. Die Unterss. einiger *Äpfel*, die noch zu ergänzen sind, ergaben Ähnliches. Vf. ist der Ansicht, daß dem Kern ein deutlicher Einfluß auf die Stoffwechselvorgänge beizumessen ist, wobei wahrscheinlich auch die durch den Kern herbeigelockten N-Verbb. eine Rolle spielen. (Landw. Jahrbb. **39**. 471—86. 6/6. Proskau.) MACH.

R. Otto und **W. D. Kooper**, *Untersuchungen über den Einfluß giftiger alkaloidführender Lösungen auf Boden und Pflanzen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Landw. Jahrbb. **25**. 1007; C. **97**. I. 194) haben Vff. das Verhalten von *Nicotin*, wenn es in $3^0/_{00}$ig. Lsg. neben W. auf Boden gegossen wurde, u. seine Einw. auf wachsende Pflanzen geprüft. Die Verss. ergaben: Das Nicotin wird von Humus-, wie von Sandboden absorbiert. Es findet nur eine physikalische Anziehung statt, da das Nicotin seine chemischen Eigenschaften behauptet. Das Nicotin wird z. T. zers. (B. von NH_3 in N-freiem Boden), z. T. verflüchtigt. Beide Vorgänge werden durch Wärme und Feuchtigkeit beschleunigt. Es beeinflußte in $3^0/_{00}$ig. wss. Lsg. gegeben das Wachstum von *Tabak* in allen Fällen sehr günstig, das von Kartoffeln günstig. Der Alkaloidgehalt von Nicotiana Tabacum wurde durch Zufuhr von Nicotin, wie auch von anderen N-haltigen Stoffen ($NaNO_3$) gesteigert. Die Zus. der anderen Bestandteile wurde nicht nennenswert beeinflußt. (Landw. Jahrbb. **39**. 397—407. 6/6. Proskau. Vers.-Stat. d. pomol. Inst.) MACH.

E. Wechsler, *Über einen Eiweißkörper aus dem Pankreassekret.* Aus dem aus einer Pankreasfistel fließenden Sekret wurde durch verd. H_2SO_4 ein phosphorfreies Protein abgeschieden, das bei der Hydrolyse keine Lävulinsäure und keine Pentose lieferte und positive Millons- u. Biuretreaktion gab. N-Gehalt 13,2%. Der Gehalt

an Arginin betrug 6,44%, an Histidin 1,99%, an Lysin 0,89% und an NH_3 = 0,05%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 284—86. 13/6. [4/5.] Heidelberg. Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

C. Gessard, *Über das Fibrinferment.* Das *Fibrinferment* des Blutes zeigt ähnliche Adhäsionserscheinungen wie die Katalase. Es wird vom Fibrin adsorbiert. Aus Fibrinlsgg. + $CaCl_2$ geht es nach Zusatz von Na_2HPO_4 in den Calciumphosphatniederschlag, aus dem es durch Serum, nicht aber durch physiologische NaCl-Lsg. wieder aufgenommen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1617—18. [13/6.*].) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Florentin Medigreceanu**, *Zur Kenntnis der peptolytischen Fermente verschiedener Krebse und anderer Tumorarten. III. Mitteilung.* (II. Mitteilung: ABDERHALDEN, KOELKER, MEDIGRECEANU, Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 145; C. **1909**. II. 1576.) Vff. untersuchten das peptolytische Verhalten von Tumorpreßsäften, welche durch Auspressen der blutfreien Gewebe unter Anwendung stets gleicher Gewichtsmengen Sand (1/2 des Gewebsgewichtes) und Kieselgur (1/7 des Gewebsgewichtes) bei 300 Atmosphären ausgepreßt worden waren. Bei Anwendung von gleichviel N enthaltenden Preßsaftmengen wurden die peptolytischen Eigenschaften durch Beobachtung des optischen Drehungsvermögens von Lösungen von Dipeptiden (*dl-Leucylglycin*, *Glycyl-l-tyrosin*) und *Seidenpeptone* verfolgt. Es ergaben sich folgende Resultate. Die verschiedenartigen Tumorzellen der verschiedenen Tierarten besitzen ohne Ausnahme peptolytische Fermente. Bei der Vergleichung der Wrkg. des Preßsaftes von Geweben (Leber) normaler Tiere derselben Tierart mit derjenigen des Preßsaftes aus den entsprechenden Geweben tumortragender Tiere ergaben sich im allgemeinen keine typischen Unterschiede. Nur gegen Seidenpepton wurde ein atypisches Verhalten der Preßsäfte von Mäusetumoren konstatiert. Dies deutet nach Ansicht der Vff. auf eine Abgabe atypischer Fermente in den Tumoren. Regelmäßige Befunde ließen sich jedoch nicht konstatieren. Der Preßsaft der Tumoren zeigte selbst innerhalb des gleichen Tumorstammes kein konstantes Verhalten. Bald war die Peptolyse beschleunigt, bald n. oder verlangsamt.

In einzelnen Fällen wurde bei der Spaltung des Glycyl-l-tyrosins nach erfolgtem Abbau ein Verhalten des Drehungsvermögens beobachtet, das einen Wiederaufbau des Dipeptids aus den Bausteinen wahrscheinlich macht. — Das Blutserum von normalen Ratten spaltet Glycyl-l-tyrosin u. dl-Leucylglycin. Letzteres wird auch vom Mäuseserum gespalten. Einige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß im *Blutserum* von Hunden, das normalerweise keine peptolytischen Fermente aufweist, solche auftreten, wenn ein Tumor vorhanden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 265—76. 13/6. [3/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ludwig Pincussohn**, *Zur Kenntnis der peptolytischen Fermente verschiedenartiger Krebse und anderer Tumorarten. IV. Mitteilung.* Das in der III. Mitteilung (vgl. vorstehendes Referat) an Preßsäften von Mäusetumoren festgestellte atypische peptolytische Verhalten gegenüber Seidenpepton, ließ sich auch an Preßsäften von Menschencarcinomen gegenüber *d-Alanylglycylglycin* ($[\alpha]_D = +31^0$) beobachten. Gemäß einer Spaltung in d-Alanin und Glycylglycin zeigt sich die peptolytische Wrkg. der Fermente normaler Gewebe in einer konstanten allmählichen Drehungsabnahme. Die *Fermente des Carcinomgewebes* jedoch bedingen zunächst ein Ansteigen des Drehungsvermögens, dann wieder ein Absinken. Dies deutet auf eine Spaltung des Tripeptids in d-Alanylglycin, $[\alpha]_D = +50^0$, und Glycin unter Drehungszunahme, der eine weitere Hydrolyse des d-Alanylglycins in Alanin und Glycin unter Drehungsabnahme nachfolgt. (Ztschr. f.

physiol. Ch. **66**. 277—83. 13/6. [10/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Otto Warburg, *Über die Oxydationen in lebenden Zellen nach Versuchen am Seeigelei.* Beobachtungen der Oxydationsvorgänge an befruchteten und unbefruchteten Eiern von Strongylocentrotus lividus ergeben den Nachweis, daß die *Plasmahaut* als solche, nicht deshalb, weil Stoffe durch sie ein- oder austreten, durch physikalische oder chemische (elektrochemische) Zustandsänderungen, eine wichtige Rolle im *oxydativen Stoffwechsel der Zelle* spielt. Diese Auffassung ergab sich namentlich aus der Art der Beeinflussung der Oxydationsvorgänge durch verschiedene Agenzien. Letztere werden auf Grund ihres Verhaltens zu befruchteten Eiern und mit Berücksichtigung ihres die Entwicklung des Eies erregenden Charakters in zwei Gruppen geteilt. Die erste — hypertonische Lsgg., Alkalien, Metallspuren — kann die Oxydationsvorgänge beschleunigen; indem sie primär auf die Oxydationen wirken. Die Folge davon ist eine Veränderung der Oberfläche. Die Folge der veränderten Oberfläche ist eine veränderte Atmung. Die zweite Gruppe — SS., lipoidlösende Stoffe — kann die Oxydation verlangsamen. Sie verändert primär die Oberfläche und nur dadurch die Oxydationen.

Die Oxydationsprozesse sind den Entwicklungsvorgängen übergeordnet, sie sind eine Bedingung derselben, jedoch nicht unbedingt mit ihnen verknüpft. Hierfür sprechen Verss., bei denen Oxydationsprozesse regulär erfolgen, die Entw. aber ausbleibt (Narkose mit Phenylisocyanat, Wrkg. von NH_3, Entw. mit künstlichen Membranen), ferner die *atmungshemmende Wrkg. der H-Ionen,* und die *atmungsfördernde Wrkg. der OH-Ionen und Metall-* (Cu, Ag, Au) *Spuren,* die keine entsprechende Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit, sondern Stillstand der Entw. zur Folge hat. — Die *Giftwrkg. hypertonischer NaCl-Lsgg.* läßt sich durch die, durch sie übermäßig gesteigerten Oxydationen hinreichend erklären. Durch eine Spur *Natriumcyanid,* welches gleichzeitig entwicklungs- und atmungshemmend wirkt, können die künstlich gesteigerten Oxydationsvorgänge gehemmt werden. Bei der Hemmung der Wrkg. der Metallspuren, kann neben einer direkten Wrkg. des Cyanids ein Entionisierungsprozeß (Komplexsalzbildung) mitspielen.

Die bei den Oxydationen gebildete CO_2-Menge ist von derselben Größenordnung wie die verbrauchte O-Menge. Auf die Verwertung der bei den Oxydationen freiwerdenden Energie für die Entwicklungsvorgänge, lassen sich keine Schlüsse ziehen. — Die lipolytische Tätigkeit (Verseifung von Buttersäureäthylester) befruchteter und unbefruchteter Zellen ist annähernd dieselbe. Es ergab sich somit keine experimentelle Grundlage für die *Bedeutung intracellulärer Fermente bei der Entwicklungserregung.*

Experimentelles: Infolge des die Verss. störenden $NaHCO_3$-Gehaltes des Seewassers arbeitete Vf. mit einer künstlichen Lsg. (Mischung von 100 Mol. NaCl, 22 Mol. KCl und 20 Mol. $CaCl_2$, alle $^6/_{10}$-n.) — Die *O-Bestimmung im Seewasser* erfolgte mit Hydrosulfit und Indigo in bicarbonathaltiger Fl., die etwas Na_2CO_3 enthält. — Die *Best. kleiner Buttersäuremengen* erfolgte durch Titration mit $^1/_{80}$-n. BaOH gegen Phenolphthalein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 305—40. 13/6. [29/4.] Neapel. Zoolog. Station.) GUGGENHEIM.

V. Pachon und **Em. Perrot**, *Über die Herzgefäßwirkung des grünen Kaffees verglichen mit derjenigen entsprechender Kaffeindosen.* Ein *„physiologischer Kaffeeextrakt“*, welcher die unveränderten Prinzipien der frischen Pflanzen enthält, hat eine blutdrucksenkende Wrkg. auf das Herzgefäßsystem normaler und atropinisierter Hunde. Die Wrkg. ist deutlich bei Extraktmengen, die 25 mg *Kaffein* enthalten, und ist bedingt durch eine spezielle chemische Substanz, denn entsprechende

Dosen reinen Kaffeins üben keine derartigen Wrkgg. aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1703—5. [20/6.*].) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Feuerstein, *Die Hefereinzucht im Kleinen.* Vorschriften über Hefereinzucht zu technischen Zwecken. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 301—2. 18/6. Lützschena.) PINNER.

Eduard Buchner und **Hugo Haehn**, *Über eine Antiprotease im Hefepreßsaft.* Frühere Verss. der Vff. (Biochem. Ztschr. **19**. 191; C. **1909**. II. 1882) hatten ergeben, daß Kochsaft die Zymase vor der Zerstörung durch Endotryptase schützt. Die vorliegende Unters. zeigt, daß dieser Schutz auch auf die gerinnbaren Eiweißkörper des Preßsaftes, auf Gelatine und auf das Casein der Milch ausgeübt wird. (Daraus ergibt sich, daß die Zymase, da sie sich ähnlich wie Gelatine und Casein verhält, wahrscheinlich der Klasse der Proteinstoffe angehört.) Weitere Verss. ergaben, daß der Hefekochsaft Gelatine auch vor der Verflüssigung durch Pepsinase und Tryptase, also allgemein vor dem Angriff proteolytischer Enzyme schützt. Demgemäß läßt sich die Wrkg. des Kochsaftes nicht mehr dem Ko-Enzym zuschreiben, Vff. nehmen daher einen besonderen Schutzstoff gegen Verdauungsenzyme an, den sie als *Antiprotease* bezeichnen.

Besondere Verss. zeigten, daß man das Ko-Enzym des Kochsaftes zerstören kann (durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß, durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4, durch Behandeln mit K_2CO_3), ohne die Antiprotease zu vernichten. So behandelter Kochsaft vermag ausgegorenen Preßsaft nicht mehr zu regenerieren, während die Schutzwrkg. gegen Proteolyse erhalten bleibt. — Trennungsverss. der Antiprotease vom Ko-Enzym durch Auskochen mit CH_3OH waren erfolglos, da beide Stoffe in diesem Lösungsmittel unl. sind. — Die Hemmung der Gelatineverflüssigung beruht nicht auf der sauren Rk. des Kochsaftes, da der Saft nach der Neutralisation die gleiche Wrkg. zeigt. — Da in der Kochsaftfällung Aminosäuren nachgewiesen werden konnten, wurde die Einw. von Alanin, Leucin u. Tyrosin auf die Verdauung durch proteolytische Enzyme untersucht. Diese Aminosäuren hemmen jedoch weder die Verflüssigung der Gelatine durch Endotryptase, noch die Zerstörung der Zymase im lagernden Preßsaft. Da die wirksamen Stoffe durch Glühen oder Erhitzen mit W. zerstört und durch Ricinuslipase gespalten werden, scheint es sich um einen organischen, verseifbaren, esterähnlichen Stoff zu handeln. — Die Antiprotease entsteht nicht erst beim Kochen, sondern findet sich auch in dem im Vakuum eingedampften wss. Auszug von Acetondauerhefe, demnach auch in der lebenden Hefe. — Die schützende Wrkg. der Antiprotease scheint durch eine Bindung mit der Gelatine zustande zu kommen. Dafür spricht, daß sie auch gegen Pepsinase und Tryptase schützt. Auch konnten durch Aufschichten auf Kochsaftgelatine der Endotryptaselsg. nachweisbare Anteile des proteolytischen Agens nicht entzogen werden, so daß eine Bindung zwischen Endotryptase und Antiprotease unwahrscheinlich erscheint.

Die Verss. wurden zum Teil als Gärkraftbestst. angestellt (Regenerationswrkg.), die Verss. über Gelatineverflüssigung in graduierten Zylindern, an denen die Menge der fl. Gelatine direkt abgelesen werden konnte. (Biochem. Ztschr. **26**. 171—98. 30/6. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) PINNER.

G. Seliber, *Über den Pigmentumschlag zweier Pilze.* Das rote Fusarium Heidelbergianum und das violette Cephalosporium subsessile geben in Stärkekulturen nach Zusatz von verd. S. ($^1/_{100}$—$^1/_{40}$-n.) einen Farbumschlag ins Gelbe, bezw. ins

Rote. Durch Zusatz von Alkali erfolgt ein entgegengesetzter Umschlag. Enthalten die Kulturböden KNO_3, so zeigen sich dieselben Farben wie im alkal. Milieu. Bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ weisen die Färbungen auf eine saure Rk. hin. Diese Tatsachen werden durch einen Assimilationsprozeß erklärt, der im ersteren Falle Alkali, im letzteren Säure in Freiheit setzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1707—9. [20/6.*].) GUGGENHEIM.

H. Will, *Die Gattung Mycoderma.* (Vortrag, gehalten bei der 23. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker.) Aus den Ausführungen des Vfs. über *Kahmpilze* sei hier mitgeteilt, daß keine der untersuchten Mycodermaarten Gärungsvermögen besitzt, während die Torulaarten Glucose, Fructose, Galaktose und Rohrzucker, einige auch Maltose und Milchzucker vergären. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 309—13. 18/6. München.) PINNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Baroni, *Das „Seiffenol" und seine Desinfektionswirkung.* Seiffenol wird hergestellt durch Verseifen von 13 Tln. Kolophonium mit 7 Tln. 30%ig. NaOH, Lösen dieser Seife in 20 Tln. rohem Phenol und Verdünnen dieser Lsg. mit 10 Tln. denaturiertem A. Es ist eine rötlichbraune Fl., $D.^{15}$ 1,03, die sich mit W. in jedem Verhältnis mischt. Seine Desinfektionskraft steht derjenigen des Phenols und Kreolins nicht nach. (Giorn. Farm. Chim. **59**. 197—99. Mai.) HEIDUSCHKA.

M. Siegfeld, *Chemie der Milch und der Molkereiprodukte.* Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. **34**. 617—19. 14/6. 628—30. 16/6.) BLOCH.

Hermann Dold und **Alan Stewart**, *Über käufliche kondensierte Milch.* Es werden die Resultate der chemischen u. bakteriologischen Unters. von 21 Mustern kondensierter Milch mitgeteilt. Dieselben zeigen, daß käufliche kondensierte Milch keineswegs als keimfrei zu bezeichnen ist, doch können die untersuchten Muster als befriedigend betrachtet werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 225—31. Mai. London.) HENLE.

Carlo Formenti, *Systematische Untersuchungen über die Zunahme der fettfreien Trockensubstanz in der Milch bei Entrahmung.* Die Ergebnisse der Unterss. sind: Unabhängig von der Art, sei es freiwillig durch Stehenlassen oder durch Zentrifugieren und dem Grade der Entrahmung, ist in den meisten Fällen eine mitunter beträchtliche Zunahme der fettfreien Trockensubstanz nach der Entrahmung zu beobachten, für die allerdings eine Gesetzmäßigkeit oder ein festes Verhältnis zwischen dem Grade der Entrahmung u. der Zunahme nicht aufzufinden war. Die Zunahme der fettfreien Trockensubstanz ist konstanter bei unverfälschten Stallmilchproben, als bei Handelsproben, die fast immer schon eine Entrahmung erfahren haben. Es ist möglich, daß entrahmte Milch mit 5-, selbst 10% W. verfälscht sein kann, ohne daß infolge der besprochenen Zunahme die fettfreie Trockensubstanz unter 9% (den in Mailand niedrigst zulässigen Wert dafür) sinkt. Es wurden bei zahlreichen Verss. Zunahmen bis zur 1,04%, im Mittel um 0,21—0,42% beobachtet. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 616—25. 1/6. [10/3.] Mailand. Städt. Chem. Unters.-Amt.) RÜHLE.

K. Fischer und **K. Alpers**, *Über „Neutroxyd", ein neues Mittel zum Aufarbeiten verdorbener Butter und Margarine.* Den Vff. standen 2 Proben, „leichtes"

und „schweres", Neutroxyd zur Verfügung; beide bestanden im wesentlichen aus kohlensaurer und kieselsaurer MgO und aus MgO. Es gelang, bei zwei völlig verdorbenen Proben Margarine und Butter den Säuregrad auf 0,2—0,8 ccm n. Lauge für 100 g Fett herabzusetzen und den üblen Geruch zu beseitigen. Bei gleichfalls völlig verdorbenem Talg u. Schmalz versagte das Mittel jedoch. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 651—53. 1/6. [26/4.] Bentheim. Chem. Lab. der Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Pouchet, *Aus Öltrestern extrahierte Öle.* Aus Oliventrestern mittels CS_2 oder PAe. extrahiertes Fett kann als genießbar betrachtet werden. Beschluß des französischen höchsten Rates für öffentliche Gesundheitspflege, 3. Sektion, am 12/6. 1909. (Ann. des Falsifications **3**. 188. Mai.) HEIDUSCHKA.

A. Bonn, *Das Bier des Nordens.* Es wird über die Produktion, Fabrikation und Zus. der nordfranzösischen Biere berichtet. Die mittleren Analysenresultate von 22 Schankbieren (I.), 3 Weißbieren (II.) und 4 Lagerbieren (III.) sind folgende: $D.^{15}$ I. 1011,6; II. 1010,8; III. 1002,0. Ursprünglich gefundene D. 3° 80; 3° 39; 4° 51. A. in Volumprozenten 3,02; 2,43; 4,78. Trockenextrakt bei 100° in 1 l 43,28 g; 41,61 g; 21,95 g. Asche 1,34; 0,84; 1,69. Maltose 11,33; 14,56; 3,15. Dextrin 21,38; 14,34; 8,04. Albuminoide 2,019; 1,788; 3,091. Gesamtsäure als Milchsäure 1,564; 1,491; 5,982. Nichtflüchtige SS. als Milchsäure 1,315; 1,338; 3,851. Flüchtige SS. als Essigsäure 0,166; 0,102; 1,42. Phosphorsäure 0,361; 0,315; 0,427. SO_2 0,017; 0,01; 0,017. Ursprünglicher Extraktgehalt 102,38; 89,23; 112,49. Vergärungsgrad 57°; 53°; 80°. Polarimetrische Abweichung +10,18; +8,52; +2,27. Verhältnis der Maltose zu den Albuminoiden 28; 29; 26. (Ann. des Falsifications **3**. 190—99. Mai. Lille.) HEIDUSCHKA.

L. Roos und **E. Hugues**, *Zusammensetzung des Zuckers der Trauben.* Vff. untersuchten die Zus. des Zuckers von ca. 30 verschiedenen Säften reifer Trauben (amerikanische, fränkische, franko-amerikanische Bastarde und französische). Bei den meisten amerikanischen Sorten überwiegt die Lävulose, bei den französischen dagegen die Glucose. Bei Riparia, Rupestris, Riparia-Rupestris konnte während der Vorreife eine wesentlich schnellere B. von Lävulose als von Glucose festgestellt werden. (Ann. des Falsifications **3**. 202—4. Mai. Montpellier.) HEIDUSCHKA.

E. Voisenet, *Bildung von Acrolein beim Bitterwerden der Weine.* Das Eiweiß-Nitritreagens (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 879; C. **1910**. I. 1993) erzeugt mit Acroleinlsg. 1 : 500—1 : 2000 eine grüne, mit verdünnteren Lsgg. eine blaugrüne Färbung, die aber im ersten Augenblick auch grün erscheint. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 1 : 1000000; in dem letzteren Falle ist die Färbung erst nach einer halben Stde. und auch nur in der Richtung der Röhrenachse sichtbar. Keiner der übrigen Aldehyde gibt diese Färbung. Unterwirft man 100 ccm Wein nach Zusatz von 10 Tropfen H_2SO_4 einer langsamen Dest. und fängt das Destillat in Fraktionen von 5 ccm auf, so erhält man bei bitteren Weinen deutlich die obige Rk. Auf organoleptischem, chemischem und physiologischem Wege wurde darauf vom Vf. festgestellt, daß es sich bei den bitteren Weinen tatsächlich um eine B. von Acrolein handelt, die auf Kosten des im Wein enthaltenen Glycerins vor sich gegangen war. Die Verwendung von bitteren Weinen zur Darst. von A. zu Genußzwecken ist daher unzweckmäßig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1614—16. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

Garino Garibaldi, *Unverträglichkeit des Kirschlorbeer- und Bittermandelwassers mit einigen Basen und deren Salzen.* Echtes Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser

geben mit Antispasmin Merck (Narceinnatrium + Natriumsalicylat 1 : 3) einen in 6%ig. NaOH l. Nd.: $C_{23}H_{26}NO_8Na + HCN = NaCN + C_{23}H_{27}NO_8$. Mit künstlichen Prodd. tritt infolge der vorhandenen alkal. Rk. kein Nd. ein. — *Stovain* bleibt dagegen mit den echten Wässern klar, wird aber von den künstlichen gefällt. Beide Stoffe können daher als Reagens in bezug auf die Echtheit des Kirschlorbeer- u. Bittermandelwassers dienen. (Giorn. Farm. Chim. **59**. 193—96. Mai.)
HEIDUSCHKA.

A. J. J. Vandevelde und **H. P. Wijsman**, *Über Konservierungsmittel.* Es werden die zum Konservieren von Nahrungsmitteln gebräuchlichen Methoden besprochen, und es wird auf die Gefahren gesundheitlicher Natur hingewiesen, welche die Verwendung von Antisepticis zur Konservierung von Nahrungs- u. Genußmitteln mit sich bringt. (Chemisch Weekblad **7**. 573—87. 25/6.; Pharmaceutisch Weekblad **47**. 691—705. 25/6.)
HENLE.

R. H. Saltet, *Über Konservierungsmittel.* Im Gegensatz zu VANDEVELDE und WIJSMAN (vorst. Ref.) hält Vf. die Antiseptica als Konservierungsmittel für unentbehrlich. (Chemisch Weekblad **7**. 587—93. 25/6.; Pharmaceutisch Weekblad **47**. 705—11. 25/6.)
HENLE.

Bordas, *Über das Hinzufügen von Kaliumcarbonat zu Kakao.* Vf. teilt den Inhalt einer polemischen Entgegnung verschiedener holländischer, deutscher und schweizerischer Schokoladefabrikanten auf seinen Bericht über die sogenannten l. Kakaos (Ann. des Falsifications **3**. 61; C. **1910**. I. 1891) mit, der er kritische Bemerkungen hinzufügt. In ihrer Schlußfolgerung wenden sich die Fabrikanten gegen die Forderung, Kakaosorten, denen Salze der Alkalien zugefügt wurden, als mit Alkalien versetzt (alkalisiert) zu bezeichnen. (Ann. des Falsifications **3**. 177 bis 188. Mai.)
HEIDUSCHKA.

C. Reese, **Gg. Ritzmann** und **Fr. Isernhagen**, *Über schleswig-holsteinische Honige.* Es sollte eine größere Anzahl zuverlässig echte Honige untersucht und dabei insbesondere die FIEHEsche Rk. nachgeprüft werden. Die 81 sämtlich in Schleswig-Holstein im Jahre 1908 geernteten Proben waren 6 Rapshonige, 10 Obstblütenhonige, 31 Kleehonige, 7 Lindenhonige, 4 Buchweizenhonige, 2 Heidehonige, 30 gemischte Honige und außerdem 2 Zuckerfütterungshonige. Die Unters. erstreckte sich auf die Best. von W., Asche, Polarisation vor und nach der Inversion, Invertzucker, Saccharose, Nichtzucker u. Säure, sowie auf die Rkk. nach LEY u. FIEHE. Die Ergebnisse sind in Tabellen geordnet, auf die verwiesen wird. Der Aschengehalt schwankte zwischen folgenden Werten bei:

	Höchster Wert %	Niedrigster Wert %	im Mittel %
Rapshonig	0,09	0,06	0,07
Kleehonig	0,14	0,04	0,08
Lindenhonig	0,66	0,11	0,25
Buchweizenhonig	0,11	0,09	0,10
Heidehonig	0,52	0,48	0,50
Gemischtem Honig . . .	0,22	0,05	0,11

38 der 81 Honige besitzen einen Aschengehalt unter 0,1%. Der LEYschen Rk. kann für die Beurteilung kein Wert beigemessen werden, da sie bei einem Teile dieser echten Honige völlig versagte. (Vgl. SCHWARZ, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 403; C. **1908**. I. 1741.) Die FIEHEsche Rk. gab bei

keiner der Proben auch nur die geringste Rotfärbung. Die in den „Vereinbarungen" für den Gehalt an Saccharose angegebene Grenze von 10% erscheint sehr hoch gegriffen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 625—32. 1/6. [15/4.] Kiel. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Prov. Schleswig-Holstein.) RÜHLE.

Henri Gautier und **André Kling**, *Die Vanille von Tahiti.* In mehreren einwandfreien Proben Tahitivanille wurde die Menge des Vanillins bestimmt. Es zeigte sich, daß diese Vanille in feuchtem Zustande weniger als 1% enthält, und man kann daher Vanillen nur wegen eines geringeren als einem 1%ig. Vanillingehalt nicht beanstanden. Die Herkunft der Proben ist bei der Beurteilung immer mit zu berücksichtigen. (Ann. des Falsifications **3**. 200—1. Mai.) HEIDUSCHKA.

Pouchet, *Zusatz von saponinhaltigen Substanzen zu Brauselimonaden.* Die Verwendung von *Saponinen* jeder Herkunft für Nahrungsmittel ist streng zu vermeiden. Beschluß des französischen höchsten Rates für öffentliche Gesundheitspflege, 3. Sektion, 11/4. (Ann. des Falsifications **3**. 189. Mai.) HEIDUSCHKA.

Pouchet, *Gebrauch von Mirbanöl bei der Herstellung von für die Ernährung bestimmten Produkten.* Der Zusatz von Mirbanöl nicht nur zu Nahrungsmitteln, sondern auch zu Bonbons, Gebäck, Fruchtpasten etc. ist streng zu untersagen. Beschluß des französischen höchsten Rates für öffentliche Gesundheitspflege, 3. Sektion, 11/4. (Ann. des Falsifications **3**. 189—90. Mai.) HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

M. Takemura, *Über den nichtkoagulablen Stickstoff des Serums von normalen Menschen, von Geschwulstkranken und Syphilitikern.* Der Gesamt-N ist bei den Geschwulstkranken nicht vermehrt. Der inkoagulable N ist bei Carcinomkranken schon vor der Autolyse etwas reichlicher vorhanden als bei den Normalen. Bei den Sarkomkranken ist die Menge die gleiche wie bei den Gesunden. — Durch die Autolyse tritt überall eine leichte Vermehrung ein, die ca. 20% beträgt. Die Sera der Carcinomkranken zeigen auch hier etwas größere Zahlen als die der Normalen u. der Sarkomkranken. (Biochem. Ztschr. **25**. 505—7. 1/6. [6/4.] Heidelberg. Biol.-chem. Abt. des Inst. für Krebsforschung.) RONA.

M. Takemura, *Über Phosphorgehalt der Sera bei Gesunden, Syphilitikern und Carcinomkranken.* Sera Syphilitiker wie Carcinomkranker enthalten im Mittel etwas mehr P als die normalen. Die Schwankungen sind aber geringer als die individuellen Unterschiede. (Biochem. Ztschr. **25**. 508—9. 1/6. [6/4.] Heidelberg. Biol.-chem. Abt. des Inst. für Krebsforschung.) RONA.

Max Kaufmann, *Über das angebliche Vorkommen von Cholin in pathologischer Lumbalflüssigkeit.* Normale wie pathologische Lumbalflüssigkeit enthält in der Regel Spuren einer Base, die nach den mikrochemischen Eigenschaften ihres Pt-Doppelsalzes sicher nicht *Cholin* ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 343—44. 13/6. [10/5.] Halle. Chem.-Inst.) GUGGENHEIM.

L. Fortineau, *Über die kurative Behandlung des Rauschbrandes durch Pyocyanase.* Vf. gelangte zu folgenden Resultaten. Gemischte Kulturen von *Bac. carbonis und pyocyaneus*, besitzen eine verminderte Virulenz. Die in diesem Gemische entwickelten Bakteridien von Bac. carbonis zeigen morphologische Veränderungen.

Die Toxine der verschiedenen Rassen des Bac. pyoc. haben eine günstige Wrkg. auf die rauschbrandkranken Kaninchen und Meerschweinchen, wenn die Injektion derselben innerhalb 24 Stdn. nach der Impfung mit virulenten Rauschbrandkulturen erfolgt. Diese Heilwrkg. genügt selten gegen die Impfung mit rauschbrandigem Blut oder mit Kulturen, die direkt vom Tiere stammen. Erfolgt die Pyocyanasebehandlung mehr als 2 Tage vor der Impfung mit Bac. carbonis, so wird die Krankheit am Meerschweinchen und Kaninchen nicht gehemmt. Die gegen den Bac. pyocyan. geimpften Kaninchen zeigen sich noch nach einigen Monaten gegen Bac. carbonis widerstandsfähig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1454—56. [30/5.*].) GUGGENHEIM.

Stadlmayr, *Über das Narkosechloroform.* Zuerst berichtet Vf. über die Zersetzungsvorgänge des reinen Chlf. und über die Konservierung desselben mit A. und anderen Substanzen. — Bei der Unters. des Chlf. auf seine Brauchbarkeit für Narkosezwecke wird man zu prüfen haben: 1. auf Verunreinigungen, welche das Chlf. aus der Fabrik mitbringen kann, die sogenannten „organischen Verunreinigungen". 2. hat man auf die Zersetzungsprodd. des Chlf. zu achten. Der Nachweis der organischen Verunreinigungen gelingt mit Hilfe der einfachen Schwefelsäureprobe in vielen Fällen ebenso wie mit der Formaldehydschwefelsäure. Allerdings braucht man im ersteren Falle, um eine Färbung der H_2SO_4 konstatieren zu können, häufig 4, 5, manchmal aber auch 12 Stdn., während im letzteren Falle meist schon nach wenigen Minuten und viel intensiver die Ggw. der Verunreinigung angezeigt wird. (Pharm. Post **43**. 418—20. 27/5. Darmstadt. Vortrag v. d. 23. Hauptvers. d. Ver. deutscher Chemiker in München.) HEIDUSCHKA.

H. Barth, *Zur Herstellung und Beurteilung von Verbandwatte.* Zu den Angaben HELFRITZ (Pharm. Zentralhalle **51**. 101; C. **1910**. I. 1163) bemerkt Vf. folgendes: Nicht nur die Qualität des W., sondern auch die Quantität, mit welcher die Baumwolle während der Verarbeitung gewaschen wird, ist sehr wichtig. Bei der Analyse der verschiedensten Verbandwatten, wurden nie mehr als 0,1—0,2% Asche gefunden, wofern natürlich die Watte nicht künstlich beschwert war. Der Zusatz von Stearinseife gestattet aus sehr geringen Sorten von Spinnereiabfällen eine noch ordentlich aussehende Verbandwatte herzustellen. Ob eine Watte nachträglich mit Seife behandelt wurde, läßt sich folgendermaßen leicht nachweisen: 5 g Watte werden im SOXHLETschen App. mit Ä. extrahiert u. der Ä. verdunstet. Der Rückstand bei 103° getrocknet bildet das freie Fett. Die so entfettete Watte wird vom Ä. befreit u. mindestens 2 Stdn. mit ca. 50 ccm 2%ig. Essigsäure durchtränkt, dann die S. ausgewaschen, die Watte bei gelinder Wärme getrocknet und wieder mit Ä. extrahiert. Der wie vorher behandelte Rückstand dieser 2. Extraktion gibt die Fettsäuremenge an, die vorher an Basen (Stearinseife) gebunden war, das sog. gebundene Fett. Freies Fett fand Vf. gewöhnlich 0,1—0,25% und gebundenes Fett jeweils etwas weniger. Übertrifft jedoch die Menge des gebundenen Fettes diejenige des freien, so ist sicherlich die Watte geseift oder nicht genügend ausgewaschen. Zur schnellen Erkennung von zu großem Fettgehalt genügt auch schon die Rk. der Pharm. helv. IV. mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 321—23. Neuhausen-Schaffhausen. Lab. d. Intern. Verbandstoff-Fabrik.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

H. Kappen, *Agrikulturchemie.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Fortschr. der Chemie, Physik. u. phys. Chemie **2**. 307—19. 15/6.) BLOCH.

Paul Rohland, *Die Kolloidstoffe in den Tonen und die Adsorptionsphänomene.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner ausgedehnten Studien (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 108; C. **1910**. I. 326 und dort zitierte Literatur), soweit sie für den *Ackerboden* und die Erklärung der im *Boden* sich abspielenden Vorgänge Bedeutung haben, kurz zusammen und weist die Behauptungen EHRENBERGS (Landw. Jahrbb. **38**. 857; C. **1909**. II. 1888) hinsichtlich der *Ionenadsorption*, für die eine Erklärung noch aussteht, als unzutreffend zurück. (Landw. Jahrbb. **39**. 369—72. 6/6. Stuttgart. Inst. f. techn. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) MACH.

I. Pouget und **D. Chouchak**, *Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der Fruchtbarkeit des Bodens und der in Wasser löslichen Phosphorsäure.* An 17 *Ackerböden*, deren sehr verschiedene Rk. auf *Phosphorsäure*düngung durch Topfverss. bestimmt wurde, haben Vff. mit Hilfe ihres Verf. zur Best. kleiner Mengen P_2O_5 (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 104; C. **1909**. I. 1040) die mit 1%ig. Citronensäure nach DYER und die mit calciumdicarbonathaltigem W. ausziehbare P_2O_5-Menge bestimmt. Nach den Versuchsergebnissen ist anzunehmen, daß die P_2O_5-Verbb. im *Boden* in einer ll. Form, die zum größten Teil in organischer Bindung vorhanden zu sein scheint, und in einer weniger l. Form enthalten sind. Beide Formen sind assimilierbar, da die Absorption der P_2O_5 durch die Pflanzen nur von der Konzentration der Bodenlsg. abhängt, die wieder von dem Verhältnis beider Formen zueinander und von der Menge der begleitenden mineralischen Bodenelemente abhängig ist. Bei den weniger fruchtbaren Böden ist die 1. Form nur in geringer Menge vorhanden und lange vor der vollen Entw. der Pflanzen erschöpft. P_2O_5-Düngung vermehrt die in der 1. Form vorhandene P_2O_5-Menge und wirkt aus diesem Grunde günstig.

Bei fortgesetztem Ausziehen der Böden im Verhältnis von Erde : W. = 1 : 10, bezw. = 1 : 20 wurde gefunden, daß in beiden Fällen nach der gleichen Zahl der Auszüge nahezu konstante Werte erreicht werden. Die Summe der ausziehbaren P_2O_5-Mengen steht jedoch nicht im direkten Verhältnis zur Rk. der Böden auf P_2O_5-Düngung. Besser wird das P_2O_5-Düngebedürfnis eines Bodens wahrscheinlich aus der anfänglichen Konzentration der Bodenlsg. (Ci; dargestellt durch die beim Ausziehen von 100 g Boden mit 100 g W. gel. P_2O_5-Menge) und aus der Menge, die nach einmaliger Erschöpfung des Bodens (Erde : W. = 1 : 500) bei einer 2. Erschöpfung im gleichen Verhältnis gel. wird (P_2). Ist $Ci \leq 1$ und $P_2 < 52$ (mg auf 1 kg Boden), so wird eine P_2O_5-Düngung wirksam sein.

Die Konzentration der Bodenlsg. spielt zweifellos eine wesentliche Rolle bei der P_2O_5-Versorgung der Kulturpflanzen. Die Theorie von WHITNEY, nach der die Konzentration bei allen Böden gleich ist, und die Wrkg. der Düngung auf anderen Ursachen (z. B. Beseitigung der toxischen Wurzelausscheidungen) beruht, ist nicht haltbar. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 157—78. 15/5. u. 198—201. 29/5. Alger.) MACH.

I. Pouget und **D. Chouchak**, *Über die Absorption der Phosphorsäure in Lösung durch die Pflanzen.* Bei Wasserkulturen, bei denen P_2O_5 in sehr verd. Lsgg. geboten wurde, ergab sich, daß bei Konzentrationen zwischen 4 und 0,14 mg P_2O_5 in 1 l P_2O_5-Absorption eintrat, die jedoch in keiner Beziehung zum verdunsteten W. steht und viel schneller vor sich geht. Ist die Konzentration größer als 1 mg, so ist sie direkt der Absorption proportional, wird sie kleiner als 1 mg, so nimmt die Absorption viel schneller ab als die Konzentration.

Ist in 1 l weniger als 0,1 mg P_2O_5 enthalten, so wird P_2O_5 nicht mehr absorbiert; die gel. P_2O_5-Menge nimmt vielmehr zu. Nach einiger Zeit ist die gesamte P_2O_5 in organischer Bindung vorhanden, da die Rk. mit Strychninnitro-

molybdat erst nach dem Eindampfen der Lsg. und Glühen des Rückstandes eintritt. Die Wurzeln liefern also organische Ausscheidungen. Die Absorption der gel. P_2O_5 hängt somit nur von dem Bedarf der Pflanzen und von der Konzentration der Lsg. (s. vorst. Ref.) ab. An der Erhöhung der Konzentration der Bodenlsgg. können auch die Wurzelausscheidungen und die ausgeatmete CO_2 mitwirken. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 219—22. 12/6. Alger.) MACH.

Oscar Loew, *Über angebliche Widerlegung der Lehre vom Kalkfaktor.* Vf. polemisiert gegen Arbeiten von HAGER (Kulturverss. mit höheren Pflanzen über die Aufnahme und organische Verteilung von Sr, Ba und Mg neben und in Vertretung von Ca: BORNA-Leipzig 1909), GÖSSEL (Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte **1903**. II. 1. Hft. 101; C. **1904**. II. 1157) und DOJARENKO (Journ. exp. Landwirtsch. **1903**. 186) und kommt zu dem Schluß, daß die Lehre vom Kalkfaktor durch sie nicht widerlegt ist. (Vgl. auch C. **1904**. I. 296 u. **1905**. I. 895.) (Landw. Jahrbb. **39**. 335—43. 6/6.) MACH.

H. D. Gibbs und **F. Agcaoili**, *Speck von wilden und einheimischen philippinischen Schweinen und die durch Verfütterung von Cocosnußkuchen bedingten Änderungen seiner Konstanten.* Schweine, die mit Mais, und solche, die mit Cocosnußkuchen gefüttert worden waren, wurden geschlachtet, und die physikalischen Konstanten ihres Fettes bestimmt. Das Fett der mit Cocosnußkuchen gefütterten Tiere hatte niedrigere Jodzahlen und höhere Verseifungszahlen als das Fett der in normaler Weise gefütterten. Das Fett von wilden Schweinen besaß annähernd die gleiche VZ. wie, und eine etwas höhere Jodzahl als, das Fett der mit Mais gefütterten Tiere. (The Philippine Journ. of Science **5**. Section A. 33—43. Januar.) HENLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter und **H. Sirk**, *Beitrag zur Radioaktivität der Minerale.* Die Vff. untersuchten hauptsächlich die *Radioaktivität* von *Mineralien*, in denen analytisch kein Gehalt an Thor, Uran oder Radium nachweisbar ist. Angewandt wurde die Methode von MEYER und SCHWEIDLER (EXNERsches Elektroskop). Von den untersuchten *Zirkon*varietäten zeigte sich grüner, reiner Zirkon radioaktiv, reiner roter und brauner nicht. Unreiner roter Zirkonsand aus Chile war aktiv, ebenso brauner Zirkonsand aus Lauterbach (Böhmen). Chemisch reines *Zirkonoxyd* (MERCK) wurde als inaktiv befunden. *Rutil* (Malonitz, Böhmen), *Zinnstein* (Banca), *Titanit* (Pfitsch) zeigten keine Aktivität. Ob die undurchsichtigen braunen Zirkone wie die grünen ihre Aktivität einer isomorphen Beimengung von Thoriumoxyd verdanken oder einer Verunreinigung, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. *Monazit* ist möglicherweise selbst inaktiv; die beobachtete Aktivität ist vielleicht auf Beimengungen von Thorit zurückzuführen. *Baryte* von Rabenstein (Tirol) etc. erwiesen sich als inaktiv. Von *Flußspäten* war grönländischer sowie Stinkflußspat aus Wölsendorf aktiv, dunkel gefärbter Flußspat aus Schlaggenwald dagegen nicht. *Magnetkies* (Loben) erwies sich als nicht aktiv. (Monatshefte f. Chemie **31**. 319—28. April. [3/3.*] Wien. II. phys. Inst. der techn. Hochschule.) BUGGE.

S. Kusnezow, *Über Mineralien im Transbaikal: I. Fundorte von Worobjewit und Lepidolith. II. Fundorte von Wismut und Wismutglanz.* Beschreibung dieser Fundorte. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1910**. 711—18. 15/5. [17/3.].) FRÖHLICH.

Waldemar T. Schaller, *Chemische Zusammensetzung des Hulsits und Paigeits.* Die chemische Unters. der bereits kurz beschriebenen Minerale (Amer. Journ.

Science, SILLIMAN [4] **25**. 323; C. **1908**. II. 345) wird weitergeführt, doch konnten wegen der Spärlichkeit des Materials und dessen Verunreinigung auch jetzt noch nicht völlig befriedigende Resultate gewonnen werden. Aus je drei mehr oder minder vollständigen Analysen werden folgende Formeln hergeleitet: $12(Fe, Mg)O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 1SnO_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ für den Hulsit u. $30FeO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 1SnO_2 \cdot 6B_2O_3 \cdot 5H_2O$ für den Paigeit. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 543—49. Juni. Chem. Lab. U. St. Geol. Survey.) ETZOLD.

Pierre Termier und **Jacques de Lapparent**, *Über den Monzonit von Fontaine-du-Génie bei Cherchel (Algerien) und über die Mikromonzonite der Nachbarschaft.* Kurze Beschreibung der Gesteine unter Beifügung einer Analyse, von einer eingehenden Unters. der Gegend wird erwartet, daß dieselbe alle Übergänge von basischem Monzonit (oder vielleicht Diorit) zu sehr quarzreichen Tonaliten auffinden lassen würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1484—88. [6/6.*].) ETZOLD.

Clifford Richardson und **Kenneth Gerard Mackenzie**, *Eine natürliche Naphtha aus der Provinz Santa Clara auf Cuba.* Die Vff. untersuchten ein von Sr. MANUEL CUETO im Jahre 1881 entdecktes, natürliches V. von weißer Naphtha, das sich in 1560 Fuß Tiefe in schwarzem Quarz u. grünem Serpentin mit W. und einer Emulsion von Öl, W. u. rhyolitischem Ton findet. Die Naphtha enthält praktisch keine ungesättigten KW-stoffe, sondern ein Gemisch von Paraffinen u. Naphthenen. Über 50% destilliert zwischen 100 und 125°, sehr wenig über 150°; $D.^{15,6}$ 0,732; $n_D^{25} = 1,4092$; Flammpunkt unter 0°; gefunden u. a. n-Hexan, wenig Methylpentamethylen, Cyclohexan. Die niedriger sd. KW-stoffe gehören der Paraffinreihe an, je höher die Siedetemp., desto mehr steigt der Gehalt an Naphthenen, bis schließlich etwa gleiche Anteile vorhanden sind. Das Öl wurde zweifellos gebildet durch Aufwärtsfiltration eines schwereren Petroleums durch die Tonschichten, ähnlich den Fullererdenfiltrationen von GILPIN und CRAM, und die leichte Naphtha im oberen Teil wurde nachher teilweise verdrängt durch Salzwasser, während das im Ton verbleibende Öl mit W. die Emulsion bildete. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 439—46. Mai. [31/1.] New York Testing Lab.) BLOCH.

Gudzent, *Die Bestimmung der Radioaktivität von Mineral- und Thermalquellen.* Vf. bespricht die Methoden *radioaktiver Messungen* mittels des Fontaktoskops von ENGLER und SIEVEKING. (Ztschr. f. prakt. Geologie **18**. 147—49. April.) BUGGE.

Max Bamberger und **Karl Krüse**, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **29**. 317; C. **1908**. II. 538.) Die früheren Unterss. werden fortgesetzt. Es wurde außer der Radioaktivität der Mineralquellen auch die von gewöhnlichen Trinkwässern gemessen. Zur Best. diente das ENGLERsche Fontaktoskop. Die Stärke der Radioaktivität ist nach MACHE in elektrostatischen Einheiten angegeben. Am stärksten aktiv erwiesen sich die Eisenquellen von Gstamerhof ($i \cdot 10^3 = 39,4$—$43,3$). In den letzteren sowie in der Magenquelle von Bad Froy wurde Restaktivität festgestellt. Die Abklingungskurven der induzierten Aktivitäten deuten auf *Radium.* Um über den Ursprung der Radioaktivität einiger Mineralwässer Auskunft zu erhalten, wurden zahlreiche Gesteinsproben und Quellsedimente auf ihre Aktivität geprüft. Hohe Aktivität zeigen u. a. Phyllit (Bad Froy), Porphyr vom Mitterbad etc., ferner die Sinter der oben erwähnten Quellen. (Monatshefte f. Chemie **31**. 221—44. April. [20/1.*] Wien. anorg. Lab. der Techn. Hochschule. Bozen. Physik. Kabinett der Staatsrealschule.) BUGGE.

E. Přiwoznik, *Über tellurisches Eisen.* Beschreibung und Unters. eines in Shotly Bridge gefundenen, höchstwahrscheinlich terrestrischen Eisens, das sich von den bisher untersuchten terrestrischen und meteorischen Eisensorten durch einen beträchtlichen Gehalt an *Mangan* (0,61%) und *Silicium* (0,21%) unterscheidet. Das Prod. ist sehr luftunbeständig, anscheinend wegen eines relativ hohen Schwefeleisengehaltes. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58**. 327—30. 11/6.) HÖHN.

Analytische Chemie.

G. Lippmann, *Hemmungsvorrichtung für Wagen in Form eines Senkbleis.* Um die Schwingungen einer Wage abzukürzen, benutzt Vf. ein aus einem durch ein Gewicht von etwa 2 g beschwerten Seidenfaden bestehendes Senkblei, welches im Wagekasten hängt, ohne den Wagebalken zu berühren. Durch einen Druck auf einen kleinen Hebel kann man den Druckpunkt des Senkbleis einige mm in horizontaler Richtung verschieben, derart, daß der Faden den Wagebalken leicht berührt. Es entsteht dadurch eine Reibung und Hemmung. Eine Bewegung des Hebels im umgekehrten Sinne entfernt den Faden wieder vom Wagebalken und gibt diesem seine Freiheit zurück. Man wiederholt diese doppelte Hebelbewegung einige Male, bis die Wage nahezu im Gleichgewicht ist und beendigt dann die Wägung bei freiem Wagebalken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1563—64. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

L. L. de Koninck, *Modifikation der Winkler-Hempelschen Gasbürette.* Die Bürette besitzt einen Hahn u. kommuniziert mit der Gaspipette durch ein Ansatzrohr mittels eines rechtwinklig gebogenen Capillarrohres. Sie ist im wesentlichen identisch mit dem von GWIGGNER (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 642; C. **1910**. I. 1635) beschriebenen Instrument, dessen Beschreibung dem Vf. erst nach Fertigstellung seiner Veröffentlichung zu Gesicht gekommen ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 231—32. Mai. Lüttich.) HENLE.

L. L. de Koninck, *Modifikation der Nowickischen Pipette zur Bestimmung von Gasen durch Absorption.* Die von NOWICKI (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **53**. 337; C. **1905**. II. 919) beschriebene Gaspipette ist in der Weise abgeändert worden, daß der ganze App. niedriger und weiter gemacht, der Durchmesser des Spiralrohres verkleinert, und etwa in der Mitte des Spiralrohres ein kleines, nach unten gerichtetes Ansatzrohr angebracht worden ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 233—34. Mai. Lüttich.) HENLE.

E. Bosshard und **K. Zwicky**, *Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Waschmitteln, die Perborat enthalten.* Die beiden Verff. von FUHRMANN (Seifensieder-Ztg. **36**. 122; C. **1909**. I. 876), nämlich Titration mit Permanganat u. Reduktion mit Ferrosulfat, deren Ausführung angegeben wird, erscheinen für genaue Beststt. nicht geeignet. Viel bessere Werte erhielten Vff. durch Messung des aus einer gewogenen Menge Perborat oder Waschmittel entwickelten Raumteiles Sauerstoff, der durch Einw. von $KMnO_4$ oder MnO_2 bei Ggw. verd. H_2SO_4 entwickelt wird nach:

$$NaBO_3 + H_2O = NaBO_2 + H_2O_2 \quad \text{oder} \quad Na_2B_4O_8 + H_2O = Na_2B_4O_7 + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Der zur Messung des entwickelten O benutzte App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Nach vergleichenden Verss. erscheint dieses gasvolumetrische Verf. als zurzeit zuverlässigstes Verf. für

vorliegenden Zweck. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1153—55. 24/6. [23/4.] Zürich. Techn. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) RÜHLE.

J. Cibulka, *Bestimmung des verbrennbaren Schwefels im Graphit.* Der Schwefel findet sich im Graphit hauptsächlich als Pyrit, ferner als Sulfat des Fe, Al, bezw. Ca. — Zur Best. des verbrennbaren S schiebt man die in einem Platinschiffchen abgewogene Graphitmenge, etwa 0,5 g, in ein Glasrohr von 18 mm Durchmesser u. 30 cm Länge, dessen beide Enden durch einen einmal durchbohrten Asbestpfropfen hermetisch verschlossen sind. Das eine Ende des Rohres ist mit einem $CaCl_2$-Rohr verbunden, das andere mit einem Zehnkugelapp. nach LUNGE, welcher 20 ccm H_2O_2 von 3% u. 20 ccm W. enthält. Man saugt einen O- oder Luftstrom durch (in einer Sekunde 1—2 Blasen durch den Absorptionsapp.) und erhitzt die Stelle, wo sich das Schiffchen befindet, langsam bis zur Rotglut. Nach 1—2 Stdn. ist der Pyrit zers. u. die SO_2 oxydiert. Man spült den Inhalt des Absorptionsapp. aus, setzt einige Tropfen Methylorangelsg. (1 : 1000) zu und titriert mit $^1/_{10}$-n. NaOH bis zur hellgelben Farbe. Von der Endsumme bringt man die besonders bestimmte Acidität des H_2O_2 in Abzug. 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH entspricht 0,0016029 g S. (Chem.-Ztg. **34**. 757. 16/7. Schwarzbach in Böhmen.) BLOCH.

P. Desvignes, *Notiz über die Prüfung der Jodtinktur.* (Vgl. C. COURTOT, Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 297; C. **1910**. I. 1847.) Durch die Titration mittels Na-Hyposulfit wird nur das freie Jod, nicht aber das gebundene bestimmt. Vf. schlägt daher vor, 10 g Jodtinktur nach und nach mit der zur völligen Entfärbung genügenden Menge alkoh. Kalilauge zu versetzen, die Fl. dann in einer Platinschale einzudampfen, den Rückstand vorsichtig zu veraschen, in 10 g W. zu lösen und in einem Teil der Lsg. das Jodid nach Personne zu bestimmen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 545—47. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Eilhard Alfred Mitscherlich und **Ernst Merres**, *Der Fehler der Bestimmung des Stickstoffs im Boden.* (7. Mitteilung.) Die Anwendung des Verf. zur Best. geringer N-Mengen (vgl. Landw. Jahrbb. **38**. 279 u. 533; C. **1909**. I. 1195 u. 2014) auf die Unters. des *Bodens* haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Bodenextrakte sind unter CO_2 zu konservieren. — 2. Der Fehler der Probenahme aus einem Glase überschreitet kaum den Analysenfehler. — 3. Der durch das Lufttrockenmachen des Bodens bedingte Fehler kann, sofern es nicht auf die Best. des assimilierbaren N ankommt, nach PFEIFFER durch Weinsäurezusatz vermieden werden; in der Regel dürfte er nicht sehr hoch zu veranschlagen sein. — 4. Die Bodenprobenahme auf dem Felde zum Studium von N-Umsetzungen muß allersorgfältigst geschehen. Vff. empfehlen, auf jedem qm eine Probe mittels Bohrstockes zu entnehmen. Der Fehler wird dann je nach dem Boden nicht mehr als ± 4 bis 6% der gemessenen Größe betragen. — 5. Die Anzahl der zu entnehmenden Durchschnittsproben ist ferner derartig zu vermehren, daß man auf die Resultate der N-Analyse die Gesetze der Wahrscheinlichkeitslehre anwenden kann. — 6. N-Umsetzungen im Boden lassen sich sodann sehr gut nachweisen, wenn man die Beobachtungen auf den assimilierbaren N beschränkt. (Landw. Jahrbb. **39**. 345—67. 6/6. Königsberg i. P. Landw. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.) MACH.

Ach. Grégoire, *Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.* Diese geschieht fast stets durch Auffangen des entwickelten NH_3 in überschüssiger titrierter S. u. Best. des Säureüberschusses mittels einer $^1/_{10}$-n. Alkalilsg. Empfehlenswerter ist es, das entwickelte NH_3 direkt mit $^1/_{10}$-n. Säurelsg. zu titrieren, wobei, wenn ein

wirksamer Kühler für die Dest. verwandt wird, keine Verluste zu befürchten sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 221—23. Mai; Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 259—60. 15/7. Gembloux.) HENLE.

I. Pouget, *Bestimmung der Nitrite und Nitrate durch das Phenolsulfosäurereagens.* Durch das Reagens von GRANDVAL und LAJOUX (12 g Phenol auf 144 g H_2SO_4) lassen sich nicht nur die Nitrate, sondern auch die Nitrite genau bestimmen, wenn man in Rechnung zieht, daß die salpetrige S. durch die überschüssige H_2SO_4 im Sinne der Gleichung: $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$ zers. wird, daß von dem N der HNO_2 also nur ein Drittel mit der Phenolsulfosäure reagiert. Ermittelt man in einem Gemisch von Nitrat und Nitrit zuvor den Nitritgehalt, so ergibt sich bei der Best. der Nitrate durch das erwähnte Reagens die Menge an Nitrat-N zu $N - n/3$, wobei n die Menge an Nitrit-N u. N die durch das Reagens im Vergleich mit einer Nitratlsg. von bekanntem Gehalt ermittelte Menge an Nitrat-N bedeutet. Zu einer genauen Best. ist die Benutzung eines Colorimeters mit Eintauchprismen notwendig. — Vorhandene Chloride sind am besten durch Umsetzung mit Silbersulfat unschädlich zu machen. Dunkel gefärbte, humusreiche Bodenauszüge können, wenn sie nicht zu stark gefärbt sind, durch Benutzung eines blauen Glases direkt verglichen werden, andernfalls sind sie zuvor durch gefälltes Bleioxyd zu reinigen. Die colorimetrische Best. ist am schärfsten, wenn die Nitratmenge der Probe zwischen 0,03 und 0,3 mg Nitrat-N liegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 449 bis 452. 5/6. Algier. Lab. f. angew. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Max. R. Trembour, *Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl.* Das zu analysierende Material wird mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge Fe_2O_3 und nötigenfalls mit etwas pulverisiertem Fe gemischt, in ein Porzellanschiffchen gebracht, im O-Strom verbrannt und das entwickelte CO_2 in Kalilauge aufgefangen und gewogen. (Chem. News **101**. 266—67. 10/6.) HENLE.

H. Grossmann, *Zur Kenntnis der maßanalytischen Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts.* (Vortrag in der Abt. f. theoret. Hüttenwesen des Internat. Kongresses für Berg- u. Hüttenwesen in Düsseldorf am 20/6. 1910.) Es sollten eingehend die Grenzen der Anwendungsgebiete der maßanalytischen Bestimmungsverff. für beide Elemente, bei gleichzeitiger Ggw. geprüft werden, und es wurden zu dem Zwecke das volumetrische Cyanverf., auch bei Ggw. von Co, sowie die jodometrische Best. des Co_2O_3, auch bei Ggw. von Ni, studiert. Nach ersterem Verf. erhält man bei gemeinsamer Titration von Ni und Co Werte, die nicht allzuweit von den tatsächlichen entfernt liegen, wenn der Gehalt an Co nicht mehr als 7—8% von dem des Ni beträgt; auch die Anwendbarkeit des zweiten Verf. ist nur auf bestimmte Fälle beschränkt. (Chem.-Ztg. **34**. 673—74. 28/6. Berlin.) RÜHLE.

F. H. Van der Laan und **H. Tijdens**, *Quantitative Bestimmung von Benzoesäure in Nahrungsmitteln.* Diese geschieht am zweckmäßigsten durch Versetzen der zu untersuchenden Substanz mit Alkali, Ausziehen mit w. W., Ansäuern und 5-stdg. Extraktion der sauren Lsg. mit Bzl. unter Verwendung des Perforationsapp. von VAN LEDDEN HULSEBOSCH; die Benzollsg. wird sodann mit wenig W. ausgeschüttelt (zwecks Entfernung anderer saurer Bestandteile) und mit $^1/_{10}$-n. NaOH und Phenolphthalein titriert. Ist neben Benzoesäure auch Salicylsäure anwesend, so kann man letztere durch Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. zerstören. (Chemisch Weekblad **7**. 603—15. 2/7. Groningen.) HENLE.

Noel C. Cassal, *Die Bestimmung der Salicylsäure durch Destillation ihrer verdünnten wässerigen Lösungen.* A., sowie Weinsäure, Citronensäure, Zucker und

Glycerin vermögen das Überdestillieren der Salicylsäure aus wss. Lsg. in weitgehendem Maße zu hindern. Handelt es sich dagegen um reine, verd. wss. Lsgg., die keine solche störenden Stoffe enthalten, so ist die Menge der überdestillierten Salicylsäure proportional dem Gehalte der ursprünglichen Lsg. daran, wenn ein gewisses empirisches Verhältnis zwischen dem Volumen des Destillates und der ursprünglichen Lsg. eingehalten wird. Werden von 200 ccm der letzteren 180 ccm, bezw. von 100 ccm 90 ccm überdestilliert, so gibt die durch Titration gefundene Menge Salicylsäure im Destillat × 5,5 die in der ursprünglichen Lsg. vorhandene Gesamtmenge Salicylsäure an. Form des Destillationsgefäßes u. Art des Kühlens sind ohne Einfluß. Als Vergleichslsg. zur *colorimetrischen Best.* dient eine Lsg. 0,1 : 1000; als Eisenlsg. eine solche von 0,25 g Eisenalaun in 100 ccm W.; 10 ccm hiervon sind für jede Best. zu verwenden. (Chem. News **101**. 289—90. 24/6.) RÜHLE.

Josef Hetper, *Die Zuckerpolarisation in praktischer Anwendung.* Vf. hat den Einfluß der verschiedenen die Polarisation beeinflussenden Faktoren (Konzentration der Lsg., Lösungsmittel, Temp., Wellenlänge des angewendeten Lichtstrahles u. a.) durch Ableitung von Einheiten der Ablenkung des polarisierten Lichtes durch einzelne Zuckerarten bestimmt und durch Aufstellung übersichtlicher Tafeln auf Grund dieser Einheiten die Verrechnung der Ergebnisse aller Analysen auf die einfachsten Rechenverff. zurückgeführt. Berücksichtigt sind die Kreisgradskala u. die Skala von VENTZKE, an Zuckerarten: Saccharose, Invertzucker, Glucose, Fructose, Lactose, Maltose, sowie Stärkedextrin. Über die Grundlagen der Berechnung, die Ableitung der Formeln und Tabellen vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel **19**. 633—44. 1/6. [25/4.] Krakau. Lebensmittelunters.-Anst.) RÜHLE.

Vl. Stanèk, *Über die Korrektion für die Temperatur bei der Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerfabriksprodukten mit dem Eintauchrefraktometer.* Vf. hat eine Korrektionstabelle für die Ablesungen am Eintauchrefraktometer auf 17,5° aufgestellt, um bei Verwendung dieses App. die Einstellung auf diese Temp. zu vermeiden, für die die HÜBNERschen Trockensubstanztabellen gelten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 501—8. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) FRANZ.

A. Goske, *Über die Bestimmung des Schalengehaltes im Kakao.* Die früheren Unterss. des Vfs. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 154; C. **1910**. I. 1186) u. die daraus gezogenen Schlüsse sind durch Unters. zweier weiterer Kakaobohnenmarken (Accra und Kamerun) weiter gestützt worden. Zur *Herst. der $CaCl_2$-Lsg.* werden am besten 267,75 g $CaCl_2$ in einen Maßkolben von 250 ccm nach und nach unter jedesmaligem Zusatz von W. eingetragen, mit h. W. auf etwa 230 ccm ergänzt und zum Sieden erhitzt; dann wird bei 50° mit W. gleicher Temp. aufgefüllt und gemischt. Die D. wird bei 30° bestimmt. Zum Aufbewahren der Lsg. dient am besten eine Cu-Flasche, da Glaskolben beim Anwärmen häufig springen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 653—54. 1/6. [1/5.] Mühlheim a. d. Ruhr. Chem. Unters.-Amt.) RÜHLE.

H. Weller, *Die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch.* Gegenüber FENDLER und KUHN (Ztschr. f. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 13; C. **1910**. I. 869) hält Vf. die Brauchbarkeit seines Verf. auf Grund erneuter eingehender Nachprüfung für durchaus erwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 654—55. 1/6. [15/5.] Darmstadt.) RÜHLE.

August Auzinger, *Erwiderung auf die Antwort von Dr. E. Ackermann-Genf auf meine Veröffentlichung: Über die Trockensubstanzberechnungen der Milch und der*

Rechenautomat nach Dr. Ackermann. (Vgl. ACKERMANN, S. 337.) Durch den Hinweis auf einen Mangel des Rechenautomaten sollte nur zu einer Verbesserung in der Handhabung angeregt werden, die durch die in Aussicht gestellte Ergänzung der Gebrauchsanweisung erreicht werden wird. (Milch-Ztg. **39**. 294. 18/6. Polling [Oberbayern]. Gut Berghof.) RÜHLE.

E. Glimm, *Vereinfachtes Verfahren zur Butter- und Margarineuntersuchung.* Es beruht darauf, daß in einem becherförmig gestalteten Trichter (filtrierende Schicht: Glaswolle bedeckt mit Asbest), der auf einem Erlenmeyerkolben ruht, etwa 5 g Butter zunächst 2 Stdn. im Vakuumtrockenschrank bei 95—98° getrocknet werden (Wasser) und dann das noch nicht abgelaufene Fett mit w. CCl_4 gel. wird (Fett u. Nichtfett). Der Filterrückstand wird mit w. W. ausgewaschen (NaCl + Milchzucker, Eiweißstoffe); im Filtrat wird der Gehalt an NaCl titriert und somit auch der Milchzucker bestimmt. Andererseits kann auch die auf dem Trichter befindliche Butter sofort mit w. CCl_4 gel. u. im Filtrat der Fettgehalt in üblicher Weise bestimmt werden. Durch Wägen des getrockneten Trichters erhält man das wasserfreie Nichtfett. Das W. ist zu berechnen aus der Differenz von 100 — (Nichtfett + Fett). Weniger vorteilhaft kann auch die Butter im Erlenmeyerkolben mit CCl_4 gel. u. diese Lsg. durch den Trichter filtriert werden. Am bequemsten dürfte die zweite Ausführungsart sein. Bei vergleichenden Unterss. nach den 3 Ausführungsarten seines Verf. und nach dem Verf. von BENGEN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 587; C. **1908**. II. 204) hat Vf. vollkommen übereinstimmende Werte erhalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 644—51. 1/6. [2/5.] Danzig. Lab. f. landw. Gewerbe der Techn. Hochschule.) RÜHLE.

J. Marcusson und **G. Meyerheim**, *Erdöl- und Schwelparaffin.* Die *Unterscheidung* dieser beiden Paraffinarten gelingt nicht mit genügender Sicherheit mit Hilfe von *konz.* H_2SO_4 nach GRAEFE (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 1580; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 30; C. **1905**. II. 1394), mit Hilfe der *Jodzahlen* nach KREY (Petroleum **1**. 82) oder mit Hilfe des *Brechungsvermögens.* Ein Verfahren, welches sich sowohl bei gereinigten, wie bei rohen Paraffinen bewährt hat, beruht darauf, daß alle festen Paraffine ölige Stoffe enthalten, welche je nach der Herkunft verschiedenartigen Charakter zeigen; die aus Schwelparaffinen erhaltenen Öle enthalten wie die üblichen Braunkohlen und Schieferteeröle einen hohen Gehalt an ungesättigten Verbb. und weisen daher hohe Jodzahlen (18—31) auf; die Jodzahl der aus Erdölparaffinen abgeschiedenen Öle beträgt dagegen nur 3—12. Man löst 100 g Paraffin in 300 ccm Ä. unter Erwärmen, versetzt mit dem gleichen Volumen 96%ig. A. (bei stark ölhaltigen Paraffinen nur 50 g, bezw. 150 ccm), saugt das beim Abkühlen mit fließendem W. ausfallende Paraffin auf einem Büchnertrichter ab, destilliert aus dem Filtrat das Lösungsmittel weg, löst den Rückstand in 50 ccm Ä. und fällt von neuem mit 50 ccm 96%ig. A., nun aber bei —20°. Die vom Nd. befreite Alkoholätherlsg. ergibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die öligen Anteile, welche in einigen Fällen noch durch schwarze harzartige Teilchen verunreinigt sind. Zur Entfernung der Harzstoffe nimmt man mit leicht sd. Bzn. auf, filtriert, dampft das Filtrat ein und bestimmt vom Rückstand die Jodzahl nach HÜBL-WALLER. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1057—60. 10/6. [7/4.] Material-Prüfungsamt Groß-Lichterfelde West.) BLOCH.

M. Tortelli und **V. Fortini**, *Der Nachweis des Rüböles in Gemischen mit Olivenöl und anderen Speiseölen.* Diese Methode gründet sich auf den Nachweis der *Erucasäure*, $C_{22}H_{42}O_2$, dem wichtigsten Bestandteile des Rüböles. Man bestimmt: 1. die Jodzahl der Fettsäuren, die eine in Ä. ganz unl. oder darin swl.

Bleiseife ergeben; 2. den F. der genannten Bleiseifen; 3. die kritische Lösungswärme des Na-Salzes, das man durch Zers. der äth. Lsg. der Bleiseifen erhält. Man verfährt in der Weise, daß man 20 g Öl in einem 250 ccm-Glaskolben, der ein etwa 70 cm langes, am oberen Ende geschliffenes Glasröhrchen trägt, mit 50 ccm KOH (120 g KOH in 1 l 90%ig. A.) im sd. Wasserbade verseift (etwa ¼ Stunde), dann vom Wasserbade nimmt und mit 2—3 Tropfen Phenolphthalein und Essigsäure vorsichtig genau neutralisiert; man gießt dann den Kolbeninhalt in einen birnenförmigen, weithalsigen 500 ccm-Kolben, in dem sich eine zum Sieden erhitzte Fl. von 300 ccm neutraler 7%ig. Bleiacetatlsg. befindet, kühlt den Kolben unter Umschütteln, wäscht die Seife dreimal mit 200 ccm w. W., kühlt ab, saugt das an der Seite haftende W. mit Hilfe eines am Ende eines Glasstäbchens befestigten ausgefranzten Stückes Filtrierpapiers ab, gibt 80 ccm Ä. hinzu, hält den Kolben 20—30 Min. in einem Wasserbade am Rückflußkühler unter Schütteln und läßt den Kolben verschlossen eine Stunde in einem auf 15° genau temperierten Wasserbade stehen. Die äth. Lsg. filtriert man in einen Scheidetrichter und gibt in den Kolben nochmals 40 ccm Ä., läßt etwa 20 Min. im Wasserbade stehen, verkorkt und läßt nochmals eine ganze Stunde im Wasser bei 15°. Die ganze ungel. gebliebene Seife sammelt man auf dem schon vorher benutzten Filter, wäscht mit 40 ccm Ä. und spült dann die Bleiseifen in einen zweiten Scheidetrichter. Die zu Ä. l., bezw. Bleiseifen in den beiden Scheidetrichtern zers. man unter Schütteln mit je 150 ccm 20%ig. HCl, wiederholt nach dem Absetzen und Abfließenlassen der flüssigen Schicht mit dem gefällten $PbCl_2$ noch ein- oder zweimal die Behandlung mit HCl und wäscht die äth. Lsg. mit 100—150 ccm destilliertem W. zweimal aus, ohne zu schütteln. Man ermittelt dann den F. der festen, bezw. flüssigen SS. und die HÜBLsche Jodzahl der ersteren. Die flüssigen SS. führt man durch Erhitzen in absolut alkoh. Lsg. mit gesättigter Na_2CO_3-Lsg. in die Na-Seifen über und bestimmt die charakteristische, kritische Temp. in der Weise, daß man 0,5 g des ganz trockenen Na-Salzes in einem großen Reagensrohr mit 20 ccm absol. A. versetzt, in einen mit W. gefüllten Erlenmeyerkolben steckt und diesen dann, nachdem man ein Thermometer in das Rohr gegeben, unter Umrühren mit dem Thermometer sehr vorsichtig erwärmt, bis die Seife völlig gel. ist. Nach Entfernen der Flamme beobachtet man dann den Abkühlungsvorgang u. liest die Temp. ab, bei der die entstehenden Kryställchen die ganze M. durchsetzen. Beim Olivenöl bildet sich ein flockiger, leimartiger, am Glase und am Thermometer haftender Nd., beim Rüböl ein krystallinischer Nd., der aus sehr kleinen auf der Lsg. schwimmenden Nadeln besteht. Die folgende Tabelle enthält einige nach der beschriebenen Methode erhaltenen Resultate:

	Jodzahl der festen Fettsäuren	F. der festen Fettsäuren	Kritische Löslichkeitswärme d. Na-Salzes der flüssigen Fettsäuren
Olivenöl	7,8	58—59°	24—20°
Rüböl	62	41—42°	50—45°
Olivenöl 50 + Rüböl 50 . .	32	47—48°	40—35°
„ 40 + „ 30 . .	28	48—49°	35—30°
„ 80 + „ 20 . .	22,1	50—51°	35—30°
„ 90 + „ 10 . .	12,8	54—55°	34—30°
Sesamöl	9,3	55—56°	20—18°
Erdnußöl	13	57—58°	22—18°
Baumwollsamenöl	19	57—58°	16—14°

Zur Vorprüfung eines Olivenöls auf Reinheit empfehlen Vff. die Best. der

kritischen Löslichkeit der Fettsäuren dieses Öles in 70%ig. A. Sie fanden folgende Werte:

Fettsäuren von:	Kritische Löslichkeitswärme in 70%ig. A.	Fettsäuren von:	Kritische Löslichkeitswärme in 70%ig. A.
Olivenöl	16°	Rüböl	unl. auch bei 80°
Olivenöl (Ausland)	18°	Sesamöl	53°
„ „	20°	Baumwollsamenöl	67°
„ (alt) . . .	36°	Olivenöl 90% + Erdnußöl 10% .	45°
Erdnußöl	59°		

(Chem.-Ztg. **34**. 689—90. 2/7. [Mai.] Genua. Lab. Chim. delle Gabelle.) ROTH-Cöthen.

W. Fahrion, *Über die Bewertung des soap stock.* Bei den dunklen Verunreinigungen des soap stock (vgl. STIEPEL, Seifensieder-Ztg. **36**. 1199; C. **1909**. II. 1701) handelt es sich um *Oxysäuren*, d. h. Autoxydationsprodd. der Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$. Die geringen Mengen N in diesen Verunreinigungen rühren von anscheinend schon chemisch veränderten Eiweißkörpern des soap stock her. Bereits das dunkle, rohe Baumwollsamenöl enthält Oxylinolsäuren, indem durch die ständige Berührung der Saat mit der Luft das Öl sich zum Teil oxydiert. Zur Unters. wurde eine Probe des soap stock, ein steifer, brauner Brei, gut durchgemischt, in einer großen Reibschale die Knöllchen mit dem Pistill zerdrückt und die Probe nach nochmaliger gründlicher Durchmischung in einem luftdicht verschlossenen Glase aufbewahrt. Die Best. von W. geschah nach der vom Vf. früher angegebenen Methode (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 385; C. **1906**. I. 1294) unter Anwendung von 6—8 g Olein auf 2—3 g soap stock; zur Kontrolle wurden in einer kleinen samt Glasstab tarierten Porzellanschale 5 g soap stock mit 10 ccm starkem A. auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet (gefunden im Durchschnitt 37,2% W.). Die Aschenbest. wurde in der Platinschale nach wiederholtem Befeuchtem mit W. vorgenommen (7,5% reine weiße Asche).

Zur Best. des Gesamtfettes wurden einige 5 g soap stock mit h. W. behandelt, die mit HCl stark angesäuerte Lsg. aufgekocht, k. im Scheidetrichter zweimal mit Ä. ausgeschüttelt und der filtrierte Ä.-Extrakt verdampft (54,2% halbfestes, braunrotes Fett). Zur Abscheidung der Oxysäuren wurden etwa 5 g soap stock in einer Porzellanschale mit 15 ccm alkoh. 2 n. KOH oder NaOH auf dem Wasserbade unter Umrühren bis zum völligen Verjagen des A. erwärmt, die in etwa 100 ccm sd. W. gel. zurückbleibende Seife im Scheidetrichter mit 100 ccm Ä., dann mit HCl bis zur stark sauren Rk. versetzt, durchgeschüttelt und nach mehrstdg. Stehen die äth. Lsg. durch ein trockenes Filter gegossen, worauf das Ausschütteln nochmals mit 50 ccm Ä. wiederholt wird. Der Ä.-Rückstand wird einmal mit 100, dann mit 50 ccm PAe. gelinde erwärmt; die vereinigten PAe.-Auszüge werden nach dem Stehen über Nacht filtriert und der PAe.-Rückstand gewogen. Zur Kontrolle wurden die in A. gel. Oxysäuren nach dem Verdunsten des letzteren ebenfalls gewogen (gefunden 44,6% Fettsäuren und 7,4% Oxysäuren, bei der Kontrolle 44,0, bezw. 7,9%). Die Fettsäuren sind durch den im soap stock enthaltenen eigentlich gelben Farbstoff rot gefärbt; sie enthielten noch (bis 1,5%) Oxysäuren, ferner 5,6% (d. h. 2,4% des soap stock) Unverseifbares. Die Abscheidung der festen Fettsäuren nach VARRENTRAPP ergab 25,6% krystallisierte gelbliche Fettsäuren, F. 54°, Jodzahl 13; die flüssigen roten Fettsäuren hatten die Jodzahl 126,9. Die Oxysäuren sind nicht flüchtig, lassen sich ferner nicht aussalzen, sind aber wohl durch Alkalicarbonat in Seifen überzuführen. (Seifensieder-Ztg. **37**. 696—697. 29/6. und 745—46. 6/7. [20/5.].) ROTH-Cöthen.

W. C. Holmes, *Destillierte Branntweine: Whisky, Brandy und Gin.* Es werden die bekannten Methoden der Branntweinunters. besprochen, einige geringfügige Abänderungen derselben empfohlen, u. es werden die Resultate der Unters. einiger nach Manila importierten Branntweine mitgeteilt. (The Philippine Journ. of Science **5**. Section A. 23—28. Januar.) HENLE.

Mariano Vivencio del Rosario, *Bestimmung von Aldehyden in Branntweinen.* Hierzu eignet sich die von RIPPER (Monatshefte f. Chemie **21**. 1079; C. **1901**. I. 477) angegebene volumetrische Methode. (The Philippine Journ. of Science **5**. Section A. 29—32. Januar. Manila.) HENLE.

Léon Ronnet, *Bestimmung der Aldehyde in den alkoholischen Flüssigkeiten. Herstellung der Vergleichslösung.* Die Best. der Aldehyde in den *Branntweinen* wird allgemein auf colorimetrischem Wege durchgeführt. Man benutzt hierzu, etwas modifiziert, das von GAYON u. SCHIFF vorgeschlagene Reagens (Bisulfit des Rosanilins in alkoh. Lsg.). Für diese Aldehydbestimmungsmethode ist aber eine genau eingestellte Vergleichslsg. von Aldehyd nötig. Das in der offiziellen französischen Vorschrift zur Unters. der Branntweine von X. ROCQUES angegebene Herstellungsverf. ist nicht brauchbar, es ist unbedingt nötig, sich für diese Lsg. reines Aldehydammoniak frisch herzustellen, dieses mit wasserfreiem Ä. zu waschen, nur bis zum andern Tag im H_2SO_4-Exsiccator zu lassen und dann abzuwägen. Eine jeweilig frisch hergestellte Aldehydlsg. bietet noch größere Gewähr. Durch vorsichtiges Destillieren von Paraldehyd, der mit Spuren von H_2SO_4 versetzt wurde, erhält man schnell die hierzu nötige Menge Aldehyd. (Ann. des Falsifications **3**. 205—6. Mai. Reims.) HEIDUSCHKA.

H. Wolfs, *Unterlagen zur Schaffung von Vereinbarungen über die Untersuchung von Gerste, Farbmalz und Caramelmalz.* (Vortrag, gehalten bei der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, München.) Vorschläge für einheitliche Ausführung der zur Wertbest. erforderlichen Analysen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 298—301. 11/6. Nürnberg.) PINNER.

R. Weitz, *Über die Verwendung der verschiedenen Zinksalze zur Charakterisierung des Urobilins.* (Vgl. W. SCHLESINGER, Dtsch. med. Wochenschr. **29**. 561; C. **1903**. II. 855.) Vf. führt die Probe in folgender Weise aus. Man mischt 20 ccm Harn mit 4 g pulverisiertem Zinkacetat, gibt 20 ccm 95%ig. A. hinzu, rührt einige Augenblicke um, läßt absetzen und filtriert. Die Empfindlichkeit der Rk. nimmt zu, wenn man mit dem Filtrieren 1—2 Stdn. wartet. Weitere Verss. mit anderen Zinksalzen haben ergeben, daß in genau neutralisierter Fl. in Ggw. von A., häufig auch bei Abwesenheit von NH_3, alle Zinksalze eine positive Rk. bei Anwesenheit von Urobilin geben. Das Valerianat, Lactat und Acetat eignen sich am besten für diesen Nachweis, das basische Carbonat, Chlorid u. Sulfat etwas weniger. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 533—38. 1/6.) DÜSTERBEHN.

H. R. Procter, *Ein neues Verfahren zur Farbenmessung.* Das Verf. beruht nicht, wie bei LOVIBONDS Tintometer, auf der Messung der Farbstärke einer gewissen n. *Gerbstofflsg.*, sondern, was leichter genau auszuführen ist, auf der Festsetzung der Menge Extrakt oder Gerbstoff, die notwendig zur Erzeugung einer gewissen Normalfarbe ist. Geeignete Apparate hierfür sind das Colorimeter von SCHMIDT und HAENSCH mit LUMMER-BRODHUN-Prisma oder Colorimeter nach LAURENT und DUBOSC. Wegen der theoretischen Begründung des neuen Verf. u. seine Ausführung ist im Original nachzulesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 663 bis 666. 15/6. [23/5.*].) RÜHLE.

Richard Kissling, *Die Praxis der Untersuchung des Erdöles und der Erdölprodukte.* Beschreibung der Methoden für die Unters. der Erdölprodd. Es werden besonders auch Winke aus dem praktischen Betriebe heraus erteilt. — Einzelheiten siehe im Original. (Petroleum 5. 1009—14. 1/6. Bremen.) BLOCH.

A. Burr und **A. Wolff**, *Prüfung von Pergamentpapier auf Brauchbarkeit zum Einschlagen von Butter.* Zunächst wird die einschlägige Literatur besprochen. Vff. haben insbesondere beabsichtigt, festzustellen, ob eine Beziehung zwischen der Schimmelvegetation auf den Papieren und der darin verpackten Butter einerseits und der Beschaffenheit der Papiere andererseits festzustellen war. Die Ergebnisse der biologischen Prüfung, deren Methodik kurz angegeben wird, sind folgende: Am häufigsten wurde das Vorkommen des gewöhnlichen Pinselschimmels (Penicillium glaucum), ferner eines olivgrünen Penicilliums u. eines roten, nicht näher identifizierten Pilzes beobachtet, weniger häufig Mucor- und Aspergillusarten, selten Hefen. Das Pergamentpapier bietet unter gewissen Bedingungen die Grundlage für eine Schimmelbildung auf der darin eingeschlagenen Butter; begünstigend wirkt reichlicher Gehalt des Papiers an Zucker, in schwächerem Maße auch hoher Glyceringehalt; Rauheit des Papiers erleichtert das Haften der Pilzsporen. Weitere Bedingungen für das Wachstum von Schimmelpilzen sind Luftzutritt und bleibende Feuchtigkeit, noch besser hoher Buttermilchgehalt der Butter; sogenannte „wässerige" Butter neigt daher eher zu Schimmelbildung als Butter, die das W. in möglichst feiner Verteilung enthält. Ein Gehalt von 1—1,5% NaCl verhindert im allgemeinen auf normaler Butter Schimmelwachstum. Ungesalzene Butter ist leicht, besonders von Mucor, angreifbar. Auf ungesalzener, womöglich buttermilchreicher Butter tritt unter genannten begünstigenden Bedingungen kräftiges Pilzwachstum auf. Ungesalzene Butter wird, lediglich bei Ggw. von Feuchtigkeit, in jedem Falle schimmeln. Gesalzene, gut ausgearbeitete Butter wird in zuckerfreiem Pergamente im allgemeinen nicht schimmeln, in zuckerreichem Papier kann dies, wenn alle begünstigenden Umstände gegeben sind, eintreten. Als Vorbeugungsmittel gegen das Verschimmeln der Butter empfiehlt sich das Behandeln des Papiers mit h. W. und darauf mit k. Salzlauge.

Chemische Prüfung des Pergamentpapiers. Zur Best des Wassers, bezw. der Trockensubstanz wurden 4 g bei 98° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; gegen Ende des Trocknens trat bei zuckerreichen Papieren leicht eine nicht unbeträchtliche Gewichtszunahme ein, wohl infolge Oxydation des Zuckers. Zur Best. der Mineralstoffe dienten 5 g Papier, bezüglich der löslichen Mineralstoffe ein Teil des wss. Auszuges. Zur Best. der mit W. ausziehbaren Stoffe, sowie des Gehalts an Zucker wurden 5—10 g Papier 4 mal mit W. ausgekocht u. die vereinigten Lsgg. auf 500 ccm aufgefüllt; je 50 oder 100 ccm davon dienten zur Ausführung der Beststs. Statt der ALLIHNschen Röhrchen wurden „BERBERICHsche Becher" benutzt (Fig. 9), deren Verwendungsart ohne weiteres ersichtlich ist; zur Filtration dient gleichfalls Asbest der sich in dem 2 cm hohen und 1,5 cm breiten Becherhalse befindet. Es wird nach dem üblichen Auswaschen des Cu_2O mit h. W., A. und Ä. der Becher mit Inhalt ½ Stde. bei 100° getrocknet u. gewogen; es kommt also das Cu_2O als solches zur Wägung. Auf Grund zahlreicher, von BERBERICH angestellter, nicht veröffentlichter, vergleichender Verss., die eine oft wiederholte Nachprüfung durch einen der Vff. erfahren haben, sind hiernach einwandfreie

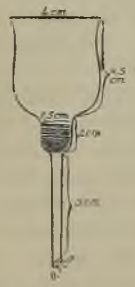


Fig. 9.

Ergebnisse sicher zu erhalten. — Die 26 untersuchten Pergamentpapiere ergaben folgende Werte für den Gehalt an:

		im Mittel
Mineralstoffen	0,34—17,10%	4,59%
l. Mineralstoffen (23 Proben) . . .	0,05— 0,80 „	—
Wasser	7,13—10,31 „	—
Zucker, als Invertzucker	0 —25,78 „	9,37%

Blei konnte nur in 4 Fällen quantitativ bestimmt werden (Höchstgehalt 0,024%); Eisen war, mit Ausnahme zweier Fälle (0,011 und 0,009%), nur in Spuren nachweisbar. Der Gehalt der Papiere an Zucker sollte 8%, an wasserlöslichen Stoffen 10% und an Mineralstoffen 4% nicht übersteigen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 241—64. Juni. Kiel. Vers.-Stat. und Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Carl Brisker, *Über die theoretische und praktische Bedeutung des elektrischen Hochofens.* Vf. diskutiert die Betriebsergebnisse bei dem elektrischen Hochofen auf dem Eisenwerke Domnarfvet in Schweden (vgl. NEUMANN, Stahl u. Eisen **29.** 1801; C. **1910.** I. 127). (Stahl u. Eisen **30.** 1049—55. 22/6. Leoben.) GROSCHUFF.

Walter Conrad, *Über Strom- und Spannungsverhältnisse im elektrischen Ofen.* Besprechung der verschiedenen *Elektrostahlofensysteme* bezüglich der Energieausnutzung. (Stahl u. Eisen **30.** 1076—80. 22/6. Wien.) GROSCHUFF.

Eduard Sanna, *Kontinuierlicher Braunkohlengaserzeuger.* Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten Braunkohlengasgenerator, bei dem die Verbrennung der KW-stoffgase im Destillationsapp. selbst verhindert und guter Koks in Stücken erhalten wird. Der Generator bewirkt auch die vorbereitende Trocknung der Kohle. Abbildung im Original. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58.** 330—32. 11/6. Gennamari Ingurtosu, Sardinien.) HÖHN.

E. E. Basch, *Dampfkesselchemie.* Vf. knüpft an frühere Ausführungen hierüber (Ztschr f. angew. Ch. **22.** 1933; C. **1909.** II. 1595) an und zeigt an Hand der Literatur, wie sein Hinweis auf die nach Gleichung I. (l. c.) vor sich gehende Umsetzung mannigfach anregend gewirkt hat. Es geht daraus hervor, daß selbst überschüssige Soda in den wenigsten Fällen genügt, Kesselsteinbildung zu verhüten, weil außer der Nichtcarbonathärte des Speisewassers auch die Dicarbonate u. MgO-Verbb. ausgefällt werden müssen. Die alkal. Rk. des Kesselwassers ist kein Beweis für genügende Weichheit des W., da das nach Gleichung I. (l. c.) entstehende NaOH eine Gipslsg. nicht zu enthärten vermag:

$$CaSO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Ca(OH)_2.$$

Einer Anregung von JURISCH auf Unters. des Gasrestes im Kesseldampf, der im Verhältnis zum N mehr O enthalten muß als die Luft, u. demnach mit flüchtigen Fettsäuren, unter Umständen auch mit H, ein explosibles Gemenge bilden kann, konnte noch nicht gefolgt werden. GRÜNEWALD wies im Gasrest des Kesseldampfes CO_2 nach (Ztschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure **1910.** 402), deren Ggw. auf die Umsetzung Gleichung I. (l. c.) zurückzuführen ist. Ferner wird auf die Arbeit ROTHSTEINS (Ztschr. f. angew. Ch. **18.** 540; C. **1905.** I. 1439) hingewiesen

und insbesondere die nach Gleichung: $CaCO_3 + MgSO_4 = CaSO_4 + MgCO_3$ stattfindende Umsetzung, bezw. die sie bedingenden Verhältnisse erörtert. (Chem.-Ztg. **34**. 645—47. 21/6.) RÜHLE.

R. C. **Forster**, *Hartbleiventilatoren für Schwefelsäurekonzentration.* Der Vf. bespricht die Vorteile des Ersatzes von Dampfdüsen durch KESTNERsche Hochdruckventilatoren, welche einerseits den Wirkungen der sauren Gase widerstehen, andererseits wesentlich höhere Drucke zu überwinden vermögen. (Chem.-Ztg. **34**. 734. 12/7.) BLOCH.

Hermann Rabe, *Die Abrahamsche Theorie.* Gegenüber TH. MEYER (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 555; C. **1910**. I. 1652) resumiert der Vf.: Die ABRAHAMsche Bewegung der Gase in oblongen Schwefelsäurekammern kann nach den von TH. MEYER angezogenen Verss. PORTERs mit Schwelgasen nicht beurteilt werden, weil diese Gase innerhalb der Kammer keiner wärmeerzeugenden Rk. ausgesetzt sind. Die zerstäubte S. wirkt mechanisch und temperierend auf die Gase ein, sie ist auch ökonomisch bei Verwendung von Pumpen ohne Preßluft. In Tangentialkammern ist die Einführung von zerstäubter S. zur Verstärkung der Rotation und Abkühlung der Gase zu empfehlen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1115—17. 17/6. [22/4.].) BLOCH.

Otto N. Witt, *Über die Entwicklung der Keramik.* Vortrag, mit besonderer Hervorhebung der Fortschritte in der Fabrikation des Steinzeugs, des Porzellans, der Einführung des Studiums neben dem Probieren in die Keramik, besonders durch SEGER, sowie Diskussion der Frage der Ausbildung der Keramiker. (Chem.-Ztg. **34**. 601—3. 9/6. [3/6.*] Berlin.) BLOCH.

Ein neues *Geräteglas.* Es wird auf die Widerstandsfähigkeit des Rheinischen Geräteglases gegen plötzlichen Temperaturwechsel und gegen chemische Agenzien verwiesen. Zu beziehen von Dr. ROBERT MUENCKE, Berlin, Luisenstr. 58. (Chem.-Ztg. **34**. 676. 28/6.) RÜHLE.

F. **Mylius**, *Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. II. Verwitterbarkeit schwerer Glasarten.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 233; C. **1907**. II. 1551.) Unter der Bezeichnung „*Verwitterung*" werden *beim Glase* zusammengefaßt: Verwitterungsbeschläge (Tau, Salzbeschlag, „Tropenbeschlag"), Korrosion, Wasseraufnahme durch die Glassubstanz und Wasseraustritt aus dem Glase.

I. Das Glasmaterial. Vgl. MYLIUS und GROSCHUFF, Deutsche Mechan.-Ztg. **1910**. 41; Sprechsaal **43**. 217; C. **1910**. I. 1551.

II. Glas und Jodeosin. Die Adsorption des Eosins aus äth. Lsg. erfolgt durch die basischen Bestandteile des Glases (Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd), nicht aber durch SiO_2 und Borsäure; die Wrkg. der Tonerde ist gering. Eine Lsg. von $SiCl_4$ in W. (vgl. MYLIUS und GROSCHUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 116; C. **1906**. I. 639) gibt mit eosinsaurem Natrium eine rote, in Ä. ll. Fällung von Eosin, während SiO_2 größtenteils in der Lsg. bleibt. Reines *Bleisilicat* absorbiert Eosin langsam, alkalisches schnell. Die Eosinreaktion nimmt bei den schweren Glasarten (Bleisilicatgläsern) trotz ihrer geringen Verwitterbarkeit mit der Eintauchzeit stark zu, ist also der Verwitterung nicht proportional. Die Eosinminutenprobe (vgl. Vf., l. c.) führt an frischen Bruchflächen zur zahlenmäßigen Best. der „natürlichen Alkalität", an verwitterten zu den Werten der „veränderten Alkalität".

III. Verwitterung. Bei der Verwitterung schwerer Glasarten (in mit W.

gesättigter Luft bei 18°) erfolgt meist ein Rückgang der natürlichen Alkalität, welcher nach etwa 1 Woche zum Stillstand kommt. Zu Anfang bildet sich durch die partielle hydrolytische Zers. des Glases eine Lsg. von Alkali, SiO_2 und Bleioxyd, die fortdauernd weiter W. aufnimmt. Da der weitere Angriff des Glases bald aufhört, verd. sich die Lsg. allmählich, während die Hydrolyse in der verd. Lsg. unter Abscheidung kolloider bleioxyd-, vielleicht auch alkalihaltiger SiO_2 weitergeht; CO_2 beschleunigt den Prozeß. Bei der Anfangsalkalität wirkt außer dem Alkali auch das Blei als Base mit, nach dem Rückgang nur Alkali. — Ähnliche Erscheinungen finden sich auch bei anderen Gläsern. Bei barythaltigen Gläsern ist der Rückgang noch stärker; bei kalkhaltigen wurde er seltener (wahrscheinlich infolge schnelleren Verlaufes der Rk.) beobachtet; bei zinkhaltigen ist er relativ schwach.

IV. Untersuchung der Glasarten. Zur *Prüfung der Wetterbeständigkeit aller technischen Glasarten* erweist sich die 7tägige Verwitterung frischer Bruchflächen in mit W. gesättigter Luft bei 18° als zweckmäßig. Die dann nach der Minutenprobe erhaltenen Eosinwerte sind miteinander vergleichbar und ergeben die „Wetteralkalität" der Glasarten. Die an frischen Bruchflächen erhaltenen Werte geben die gleiche Reihenfolge wie die von ZSCHIMMER auf dem Jenaer Glaswerk an 25 schweren Glasarten in geschliffenem Zustande durchgeführte Dauerverwitterung. Durch Abspülen mit W. wird die Alkalität des Glases vermindert, ohne daß sich dadurch die Reihenfolge in der Verwitterbarkeit verschiebt.

V. Einfluß der Zusammensetzung. „Natürliche Alkalität" und „Wetteralkalität" sind konstante, von der chemischen Zus. abhängige Werte. Ein zunehmender Gehalt an Alkali ($Na_2O + K_2O$) ergibt eine Zunahme der Verwitterung, während ein zunehmender Bleigehalt, resp. ein größerer Baryt- oder Zinkoxydgehalt die Haltbarkeit befördert. Leichte Borosilicatgläser geben oft bei hoher Wetteralkalität geringe Werte der natürlichen Alkalität, im Gegensatz zu den schweren Gläsern mit hoher natürlicher Alkalität und geringer Wetteralkalität. Die Verwitterbarkeit der technisch gebrauchten Glasarten wechselt um den 1000fachen Betrag. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 200—24. 14/4. [7/6.] Charlottenburg. Physik.-technische Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

F. **Mylius**, *Über die Verwitterbarkeit des Glases.* Vf. faßt die Resultate seiner Unterss. (Ztschr. f. f. anorg. Ch. **55**. 222; C. **1907**. II. 1551 und vorst. Ref.) kurz zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2130—37. 23/7. [30/5.*] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Blasberg, *Über die Wandlung in der Zusammensetzung feuerfester Steine.* Vf. bespricht den Einfluß der Beschickung und der Gase auf die feuerfesten Steine, insbesondere auf ihre Zus. (Stahl u. Eisen **30**. 1055—60. 22/6. Dahlhausen, Ruhr.) GROSCHUFF.

Franz Peters, *Metallurgie (einschließlich Elektrometallurgie).* Bericht über das zweite Halbjahr 1909. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 281—98. 15/6.) BLOCH.

Josef v. Ehrenwerth, *Der Wärmewert des Brennstoffes im Schachtofen und insbesonders im Eisenhochofen. II. Spezialisierung für den Eisenhochofen.* Fortsetzung von Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 449; C. **1909**. II. 1181. Nach Angabe der Zus. typischer *Holzkohlen* und *Koks* und theoretischen Ausführungen gibt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der Wärmeverluste von Holzkohlen und Koks mit verschiedenem Aschengehalt bei verschiedener Feuchtigkeit der Verbrennungsluft und verschiedener Temp. der Gichtgase. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58**. 318—21. 4/6. 333—36. 11/6. Leoben.) HÖHN.

F. Wüst, *Über die Ursachen der Brennstoffersparnis und die Mehrerzeugung beim Hochofenbetrieb durch die Verwendung erhitzten und getrockneten Windes.* Eine Diskussion der Vorgänge im Hochofen, besonders im Gestell, führt den Vf. zu der These, daß jede Maßnahme, welche geeignet ist, die oxydierende Zone vor den „Formen" des Hochofens zu verringern, günstige Betriebsergebnisse herbeiführt. Hierauf sind auch die günstigen Erfolge der Winderhitzung und -trocknung (vgl. DREES, Stahl u. Eisen **29**. 1430; C. **1909**. II. 1902; OSANN, Stahl u. Eisen **29**. 1781; C. **1910**. I. 127) zurückzuführen. Ebenso wirkt Einspritzen, bezw. Zufuhr von fl., festen oder gasförmigen Brennstoffen in den erhitzten Wind, sowie Betrieb des Hochofens mit erhitzter „Lindeluft". (Metallurgie **7**. 403—15. 8/7. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. R. Warnes und **W. S. Davey**, *Über das Korrodieren eiserner Apparate in der Industrie.* Es werden Beobachtungen verschiedener Autoren: SCHEURER-KESTNER (Journ. Soc. Chem. Ind. **16**. 141), DONATH (Journ. f. Gasbeleuchtung **44**. 880; C. **1902**. I. 146), CARULLA (Journ. Iron and Steel Inst. **76**. 71. und Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 508; C. **1909**. II. 941) über Korrosion von Guß- und Schmiedeeisen besprochen und dann eigene Beobachtungen, insbesondere an Teerdestillationsblasen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Korrosionen mehr oder weniger auf elektrochemische Einw., die durch chemische Wrkgg. bedingt und verdeckt werden, zurückzuführen sind. Insbesondere scheint bei den Teerdestillationsblasen die Korrosion durch die Dissoziation von Ammoniumchlorid, -sulfiden und -cyanid, bezgl. durch die Einw. der Dissoziationsprodd. hervorgerufen zu werden. Die Ergebnisse einiger, diese Ansicht bestätigender Verss. werden beigefügt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 657—59. 15/6. [14/4.*].) RÜHLE.

B. Neumann, *Über den heutigen Stand der Elektrostahlverfahren.* (Vgl. Stahl u. Eisen **29**. 1801; C. **1910**. I. 127.) Vf. bespricht einige Neuerungen und gibt eine Darst. des gegenwärtigen Anwendungsgebietes der Elektrostahlöfen. (Stahl u. Eisen **30**. 1064—76. 22/6. Darmstadt.) GROSCHUFF.

Rolle, *Die Verhütung des Wasserverlustes bei der Aufbewahrung von Rohzuckermustern.* Vf. bestätigt die Beobachtungen STANĚKs (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 155; C. **1910**. I. 480); an Stelle des Leukoplasts ist jedoch das billigere Lassoband der Fabrik BEIERSDORF & CO. zum Verkleben der Büchsen zu verwenden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 630—34. Juni. Inst. f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

Walter Sembritzki, *Sulfitzellstoffabrikation.* Bericht über die Fortschritte in den letzten zehn Jahren. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1069—72. 10/6. 1910. [27/11.* 1909.] Kienberg i/B.) BLOCH.

C. Bleisch, *Die Ausbeuteerhöhung im Sudhaus durch das Hopfenkochen.* Die Erhöhung der Ausbeute durch das Mitkochen des Hopfens bewegt sich in den Fehlergrenzen der Beststt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 297—98. 11/6.) PINNER.

C. Bleisch, *Ein Beitrag zur Heißwasserweiche.* Verss. des Vfs. zeigten, daß hinsichtlich des Malzschwandes und der Ausbeute die Heißwasserweiche keine besonderen Vorteile gegenüber der gewöhnlichen Weiche bietet. Doch entzieht das h. W. den Spelzen viel Farbstoffe (was für die Herst. heller *Malze* wichtig ist) u. bewirkt eine bessere Reinigung der Gerste. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 333 bis 334. 2/7.) PINNER.

Hermann Liebe, *Ökonomieseife.* Die meist als *Eupener Ökonomieseife* bezeichnete feste Kaliseife dient besonders zum Entgerben, der ersten Etappe des Walkprozesses der rohen Tuche. Die folgende Tabelle enthält Analysenzahlen verschiedener Ökonomieseifen in %:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fettsäuregehalt	42,91	47,04	46,64	46,56	50,73	44,39	47,80	44,41	47,81
Gebundenes Kali	6,93	6,38	7,75	8,49	9,68	8,04	8,59	9,31	8,06
Freies Ätzkali	0,43	0,62	0,28	0,37	0,46	0,11	0,06	—	3,68
Freies, kohlensaures Kalium	7,04	11,75	3,55	8,36	4,22	8,42	10,13	9,27	7,99

Zur Herst. dieser Seifen dienen Knochen- u. Walkfett, in zweiter Linie Kernöl, Cocosöl, Wollfett, rohes Palmöl, Sulfuröl u. Olein. Vf. beschreibt die Herst. dieser Seifen. (Seifensieder-Ztg. **37**. 700—1. 29/6. und 747—48. 6/7.) ROTH-Cöthen.

Raphael Meldola, *Alte und moderne Färbereichemie.* Geschichtlicher Überblick über die Entw. der Färbereichemie. (Chem. News **101**. 270—73. 10/6. 278 bis 280. 17/6.) HENLE.

F. Ulzer und **F. Ziffer**, *Über eine eigenartige Ursache der Schädigung von Baumwollgeweben in der Bleiche.* Die Ware kam auf den Webstühlen mit Messingbestandteilen, die mit fetten Ölen geschmiert worden waren, in Berührung u. nahm durch Einw. der freien Fettsäuren auf das Metall gebildete Kupferseifen auf. Beim Bäuchen entstand aus letzteren *Kupferoxyd*, das beim Bleichen im Verein mit Chlorkalk B. von Oxycellulose und dadurch stellenweise Zerstörung des Gewebes bewirkte. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **20**. 19—20.) HÖHN.

Francis J. G. Beltzer, *Studien über das technische Bleichen der Jute und der Lignocellulosefasern.* Nach Besprechung von Eigenschaften und Zus. der Jutefaser teilt Vf. ein rationelles Bleichverf. in verschiedenen Modifikationen mit. Es handelt sich dabei vor allem darum, die Entw. von freiem Cl in den Bädern und auf der Faser zu vermeiden und den Bleicheffekt lediglich durch O zu erzielen. — Unter den Bausteinen der *Lignocellulosen* spielen Pentosederivate, event. Methylenäther, $C_5H_8O_3<^{O}_{O}>CH_2$, eine wichtige Rolle. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 294 bis 300. 5/4. 361—67. 20/4.) HÖHN.

Charles W. Gamble, *Über die Eigenschaften gewisser leimgebender Körper und über das Verhalten ihrer Verbindungen mit Alkalidichromaten gegen Licht.* Wird die durch hydrolytische Spaltung von Gelatine oder auch bei Einw. von Trypsin auf Gelatine zunächst entstehende *Gelatose* mit Alkalidichromatlsg. gemischt u. die M. getrocknet, so resultiert bekanntlich ein in W. ll. Prod.; wird dasselbe aber dem Licht ausgesetzt, so erfolgt Reduktion des Dichromats, u. die nun vorhandene, dunkler gefärbte Substanz ist in W. nicht mehr l. War die Hydrolyse der Gelatine oder die Einw. des Trypsins auf die Gelatine weiter gegangen, nämlich bis zur B. des sogenannten *Gelatinepeptons*, und vermischt man dies mit K-Dichromat, u. läßt trocknen, so resultiert ein Prod., das zwar unter der Einw. des Lichtes ebenfalls dunkler wird, das aber hierbei seine Löslichkeit in W. nicht einbüßt. Dies Verhalten der Gelatose und des Gelatinepeptons spielt eine große Rolle bei der Verwendung von Gelatose für photomechanische Prozesse; enthält das Präparat zu viel Gelatinepepton, so vermag es mit Alkalidichromat kein unl. Prod. mehr zu bilden und ist dann zur Herst. von Drucken nicht mehr brauchbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 65—69. 31/1. 1910. [3/12.* 1909.].) HENLE.

S. R. **Trotman**, *Die Herstellung von Leim aus Knorpel.* Die Ergebnisse MÖRNERS werden bestätigt, wonach Knorpel ein Gemisch von Mucin und Collagen enthält, und daß, wenn das Mucin völlig entfernt ist, der Rückstand bei der Hydrolyse normalen Leim oder Gelatine gibt; Leim kann danach nie Chondrin, sondern nur noch Mucin enthalten, das eine der Ursachen für das Schäumen von Leim ist. Die Ausbeute an Gelatine ist sehr gering; der zu den Verss. verwendete Knorpel ergab: Öl 4,45%, Mucin 3,13%, Gelatine 5,34%, W. und Unlösliches 87,08%. Das Öl besaß hellgelbe Farbe und zeigte folgende Konstanten: Jodzahl 56,5, VZ. 199,6, F. 25,0°, Titer 35,5°. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 662—63. 15/6. [23/2.*].) RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Verfälschung des Terpentinöls mit Kopalöl.* Es wird dringend vor solchen Zusätzen gewarnt, die das Terpentinöl in seinem Gebrauchswert herabsetzen und bei den mancherlei Verwendungsarten, die es im Haushalte findet, auch die Gesundheit schädigen können. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1165. 24/6. [9/5.] Darmstadt.) RÜHLE.

T. F. Hanausek, *Über die Caravonicawolle.* Charakteristik dieser *Baumwolltype.* (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **20**. 9—18.) HÖHN.

Piest, *Über die Nitration der Baumwolle und Beiträge zur Kenntnis der Cellulose.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1215; C. **1909**. II. 1090.) Es wird die Frage untersucht, ob sich die Darst. von *Nitrocellulose* aus stark gebleichter, mercerisierter oder normal vorbereiteter Baumwolle aus dem Verhalten des fertigen Nitrierungsprod. erkennen läßt. — Chemisch beständige Schießbaumwolle, aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellt, nimmt durch mehrtägiges Behandeln mit verd., k. NaOH und Auswaschen mit W. an Gewicht ab; N-Gehalt und chemische Beständigkeit ändern sich nicht, dagegen wird die Löslichkeit in Ä.-A. etwas größer. Kochen mit wss. NaOH bewirkt um so raschere Zers., je konz. die NaOH ist. Durch Natriumalkoholat, auch mit Zusatz von H_2O_2, findet in wenigen Stdn. Zers. der Nitrocellulose statt, wobei auch das Cellulosemolekül zerfällt. Kalilauge zers. Nitrocellulose in alkoh. oder wss. Lsg. beim Kochen oder bei gewöhnlicher Temp. noch energischer als NaOH. Durch Bariumhydroxydlsg. wird Schießwolle beim Kochen in 1—2 Stdn., bei gewöhnlicher Temp. langsam zers. Bei 10 Min. langem Kochen mit Schwefelnatriumlsg. (1 : 4) bleibt unnitrierte Cellulose zurück; bei längerer Kochdauer wird auch die Cellulose etwas angegriffen. Durch Schwefelammoniumlsg. mit 49,9 g H_2S im l (durch 2-stdg. Einleiten von H_2S in 1 l 25%ig. NH_3) wird bei gewöhnlicher Temp. aus Schießwolle in wenigen Tagen sämtliche HNO_3 abgespalten. Verd. Schwefelammoniumlsg. wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur wenig ein.

Aus Schießbaumwolle, die aus stark gebleichter Baumwolle hergestellt ist, spaltet wss. NaOH in wenigen Tagen die HNO_3 ab, wobei auch die Cellulose völlig in Lsg. geht. Durch Schwefelammonium wird in 4 Tagen sämtliche HNO_3 abgespalten; auch die Cellulose wird etwas angegriffen. — Schießwolle aus mercerisierter Baumwolle wird durch wss. NaOH allmählich zers. Schwefelammonium spaltet die HNO_3 in 4 Tagen ab. — Der bei Einw. von $^1/_2$-n., wss. NaOH bleibende Rückstand beträgt bei Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle nach 10 Tagen ca. 8% mit ca. 12% N, bei Schießwolle aus stark gebleichter Baumwolle schon nach 4 Tagen nur 1,7% mit ca. 9,5% N, bei solcher aus mercerisierter Baumwolle nach 10 Tagen ca. 13% mit ca. 11% N. Mit starker Schwefelammoniumlsg. (49,9 g H_2S im l) hinterläßt Schießwolle aus normal vorbereiteter Baumwolle nach 8 Tagen ca. 49,5% Rückstand, solche aus stark gebleichter Baumwolle ca. 37,5%, solche aus mercerisierter ca. 52%. — Die Widerstandsfähigkeit

der 3 verschiedenen Schießwollen steht im gleichen Verhältnis zur Widerstandsfähigkeit der 3 verschieden vorbereiteten Baumwollen gegen wss., $^1/_2$-n. NaOH. Auch konz. Schwefelammoniumlsg. wirkt auf diese verschieden ein, am schwächsten auf normal vorbereitete Baumwolle.

Kollodiumwollen aus den 3 verschiedenen Ausgangsmaterialien verhalten sich gegen $^1/_2$-n. NaOH ähnlich wie die entsprechenden Schießwollen. Bei höherem Wassergehalt der Nitriersäure enthalten die Nitrocellulosen mit geringerem N-Gehalt neben Salpetersäureester der reinen Cellulose solche der Oxycellulose; durch höhere Nitrierungstemp. wird die oxydierende Wrkg. der Nitriersäure noch gesteigert. Der Gehalt der Kollodiumwolle an Oxycelluloseestern ist um so höher, je größer der Wassergehalt der Nitriersäure war. — Bei der Einw. von Schwefelammonium auf Nitrocellulose findet eine Änderung im Mol. der Cellulose statt; die Cellulose wird in *Oxycellulose* übergeführt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1009—18. 3/6. [11/3.] Hanau. Pulverfabrik.) HÖHN.

Francis J. G. Beltzer, *Überblick über die Industrie der künstlichen Faser- und plastischen Stoffe.* Besprechung der in den letzten Jahren erzielten Fortschritte auf genanntem Gebiete unter besonderer Berücksichtigung der Industrie der *künstlichen Seide.* (Moniteur scient. [4] **24**. 145—62. März. 289—305. Mai. 445—55. Juli.) HENLE.

P. Mahler und **E. Charon**, *Untersuchung der durch die Einwirkung von Luft auf Kohle zwischen 125 und 200° erhaltenen Flüssigkeiten.* (Forts. von S. 426). Das beim Überleiten von Luft über zuvor getrocknete Kohle entstehende W. zeigt bis etwa 100° nichts Auffälliges. Zwischen 125 und 200° nimmt die Menge an W. beträchtlich zu; offenbar handelt es sich hier um Konstitutionswasser. Eine Unters. dieses W. ergab die Ggw. von Essigsäure, etwas Ameisensäure, von Aceton und Methylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1604—5. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

F. Tschaplowitz, *Über rationelle Heizung.* Vergleichende Heizverss. an einem gewöhnlichen Berliner Kachelofen und einem Malgreofen, der durch geeignete Zugführung weit mehr Wärme am untersten Teile des Ofens austreten läßt als bei den gewöhnlichen Kachelöfen der Fall ist, ergaben die große Überlegenheit des Malgreofens. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 217—22. 15/6. [31/5.] Leipzig.) RÜHLE.

Czapliński und **Jičinský**, *Versuche mit Kohlenstaub im Versuchsstollen des Rossitzer Steinkohlenreviers.* Die Verss. bezweckten die Feststellung der Bedingungen, unter welchen Kohlenstaub selbst bei Abwesenheit von Methan zur *Explosion* gebracht werden kann, und die Prüfung der Wrkg. der bisher angewandten oder angeregten Mittel zur Abschwächung oder Verhütung von Kohlenstaubexplosionen. Unter anderem wurde die Wrkg. von Wasserschleiern, nassen und trockenen staubfreien Zonen und trockenen Gesteinsstaubzonen untersucht. Örtliche Verhältnisse, Flammenlängen unter den verschiedenen Versuchsbedingungen etc. werden durch zahlreiche schematische Illustrationen erläutert; die Hauptresultate sind in Tabellen niedergelegt.

Bei Verss., die unterste Grenze der *Dynamitmenge*, welche Kohlenstaub noch zur Explosion bringt, festzustellen, ergab sich, daß diese hauptsächlich durch die lokalen Verhältnisse bedingt ist. Die Explosionsfähigkeit des untersuchten *Kohlenstaubes* hörte auf bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 7,55%, ferner bei 47% Aschengehalt oder bei 57% beigemischten Gesteinstaubes. Zur Erstickung der Explosion hinreichende nasse Zonen mußten mindestens 60 m lang gemacht werden. — Der Einfluß der Staubdichtigkeit läßt sich experimentell noch nicht genügend genau

verfolgen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 535—40. 28/8. 1909; **58**. 295—98. 28/5. 311—18. 4/6. 1910.) HÖHN.

Hatzfeld, *Das Verhalten der Sicherheitssprengstoffe in Mörsern mit verschiedenem Bohrlochsdurchmesser.* Gegen Schlagwetter zeigten sich die Sprengstoffe allgemein im 50 mm-Mörser unsicherer als in dem 40 mm-Mörser, besonders bei größerer Ladedichte. Gegen Kohlenstaub sind die carbonitartigen Sprengstoffe unsicherer im 50 mm-Mörser, die Ammoniaksalpetersprengstoffe in dem 40 mm-Mörser. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 221—25. 15/6. Neunkirchen b. Saarbrücken. Fiskal. Versuchsstrecke.) HÖHN.

J. T. Wood, *Die Bakteriologie der Lederindustrie.* Zusammenfassende Besprechung der für den ganzen Umfang der Leder erzeugenden Industrie in Betracht kommenden Mikroben nach Art und Wirksamkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 666—72. 15/6. [27/4.*].) RÜHLE.

Urbain J. Thuau und **Pierre de Korsak**, *Untersuchung über die Wasserdurchlässigkeit der Leder.* Eine wesentliche Eigenschaft des Sohlleders ist seine Undurchlässigkeit. Trotzdem gibt es noch kein offizielles Verf. zur *Best. der Wasserdurchlässigkeit von Leder.* Vff. haben deshalb ein Verf. ausgearbeitet, das schnell und leicht diese Best. unter stets gleichen äußeren Bedingungen gestattet und somit auch Vergleiche zwischen verschiedenen Ledern in dieser Hinsicht. Das Verf. beruht in der Hauptsache darauf, daß oberhalb eines Stückes Leder von bestimmter Größe ein luftverdünnter Raum erzeugt wird, durch den von unten her Wasser durch das Leder hindurchgesaugt wird. Es wird dann die Zeit gemessen, innerhalb deren eine bestimmte Menge W. (10 ccm) durch das Leder hindurchgetreten ist. Sind bei den Verss. die Versuchsbedingungen (Luftverdünnung, Größe der geprüften Fläche Leders, Wassermenge) stets die gleichen, was leicht zu erreichen ist, so gibt die Zeit ein Maß für die Wasserdurchlässigkeit. Da die Dicke des Leders in jedem Falle bekannt, und die Größe der geprüften Fläche eine Konstante ist, so läßt sich die Wassermenge berechnen, die in 1 Min. durch 1 ccm des Leders dringt. Hierfür wurden bei verschiedenen Ledern gefunden: 5,924, 0,571, 0,888, 0,129, 0,052, 4,704, 0,007 ccm. Die Verss. werden derart ausgeführt, daß eine kleine Glocke, die mit einer Luftpumpe in Verb. steht, luftdicht auf die Narbenseite des Leders aufgesetzt wird, das selbst, bis auf eine etwa der Öffnung der Glocke entsprechende Kreisfläche, mit einem undurchlässigen Überzug von Paraffin u. Firnis versehen ist. Die Glocke samt Leder wird dann in eine mit W. beschickte Wanne eingetaucht, die Luftverdünnung erzeugt, u. die Zeit bestimmt, bei der das W. in der Glocke die 10 ccm entsprechende Marke erreicht hat. (Collegium **1910**. 229 bis 232. 25/6. [14/5.].) RÜHLE.

Paul Mercanton, *Magnetische Stabilität irdener Gefäße aus der Pfahlbautenzeit.* Die Methode von FOLGHERAITER zur Best. des Sinnes und der Größe der *magnetischen Inklination* mit Hilfe von natürlichen und künstlichen *Tonen* beruht auf der Hypothese, daß die Magnetisierung, die der Ton während des Brennens angenommen hat, sich im Laufe der Zeiten nicht geändert hat. Der Vf. untersuchte zwei Tongefäße aus der Pfahlbautenperiode magnetometrisch; sowohl die Scherben als auch das zusammengesetzte Stück zeigten eine magnetische Verteilung, die mit der Hypothese vollständiger magnetischer Stabilität in Einklang steht. Die FOLGHERAITERsche Methode kann daher auf die Keramik der verschiedensten prähistorischen Zeitalter angewandt werden u. gibt Aufschlüsse über die magnetische Inklination der Erde in den betreffenden Perioden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1598—99. [13/6.*].) BUGGE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 223966 vom 10/7. 1909. [5/7. 1910].

Carl Steffen jun., Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Alkohol und Kraftfutter aus Kartoffeln.* Die Kartoffeln werden in Form von Scheiben oder Schnitten mit diastasehaltigem W. von einer über der Verkleisterungstemp. der Stärke liegenden Temp. gewaschen, die flüssigen von den festen Anteilen getrennt, letztere zwecks Verwendung als Futtermittel ausgepreßt und getrocknet. Der Preßablauf wird mit der durch wiederholte Verwendung auf entsprechende Konzentration gebrachten Waschfl. vereinigt und vergoren.

Kl. 8m. Nr. 223883 vom 17/10. 1909. [4/7. 1910].

Otto Meister, Zürich, Schweiz, *Verfahren, die mit Metallsalzen beschwerte Seide haltbarer zu machen.* Die Seide wird mit Aldehyden oder deren Bisulfitverbb. behandelt.

Kl. 12e. Nr. 224106 vom 10/5. 1908. [12/7. 1910].

Gustav Meyersberg, Berlin, *Verfahren zur Ausscheidung von Gasen (Dämpfen) aus strömenden Gas- (Dampf-) Flüssigkeitgemischen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch durch einen mit einer Abzugöffnung für die ausgeschiedenen Gase versehenen Kanal in einen besonderen Austrittsraum für die Fl. austreten läßt, wobei der Austrittsraum unter einem Druck steht, der höher ist als der Druck, dem entgegen durch die lebendige Kraft des eintretenden Gemisches die ursprünglich darin enthaltene Gas- (Dampf-) menge noch in den Austrittsraum gefördert werden könnte.

Kl. 12i. Nr. 223887 vom 2/6. 1909. [5/7. 1910].

Dagobert Timar, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyden aus Stickstoffsauerstoffgemischen.* Das Verf. zur Darst. von *Stickstoffoxyden* durch elektrisches Erhitzen eines Stickstoffsauerstoffgemisches in einem Hohlkörper, aus welchem das Gasgemisch in Form eines oder mehrerer Strahlen unter Expansion wieder ausströmt, ist dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlkörper selber in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet und dadurch auf hohe Temp. erhitzt wird.

Kl. 12i. Nr. 224329 vom 2/5. 1907. [14/7. 1910].

Adolph Frank, Charlottenburg, und **Nikodem Caro**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak nach dem Kontaktverfahren.* Eine technisch günstige Überführung von *Ammoniak* in *Salpetersäure* erfolgt, wenn man das Gemisch von Ammoniak mit *Luft* über eine katalytische Substanz leitet, die wesentlich aus *Thoroxyd* besteht, der aber auch Oxyde anderer Erden, wie Ceroxyd, beigemengt sein können.

Kl. 12n. Nr. 223837 vom 30/11. 1907. [2/7. 1910].

Pierre Pipereaut und **Antony Vila**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelzink.* Es hat sich gezeigt, daß Schwefelzink von feinkörniger, leicht filtrierbarer Beschaffenheit erhalten werden kann, wenn man nicht fertiggebildetes Schwefelalkali auf alkal. Zinkoxydlsgg. einwirken läßt, sondern wenn man alkal. Zinkoxydlsgg. mit Schwefel erhitzt, also das Schwefelalkali im Entstehungszustande auf die Zinkatlsgg. einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 223643 vom 14/11. 1908. [28/6. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165727 vom 18/10. 1904; C. **1906**. I. 511.)

Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Proto-*

catechualdehyd aus Piperonal. Man behandelt das aus *Piperonal* durch Einw. der Halogenverbb. des Schwefels erhaltene Gemenge von *Dichlorpiperonal* u. Schwefel mit Chlor im Überschuß über die zur Bindung des Schwefels erforderliche Menge und entfernt die entstandenen Chloride des Schwefels vor der Weiterverarbeitung des Dichlorpiperonals durch Dest. Auf diese Weise wird der Schwefel in befriedigender Weise aus dem Reaktionsprod. abgetrennt, und es wird ermöglicht, das Dichlorpiperonal für sich zu gewinnen.

Kl. 12o. Nr. 223684 vom 27/4. 1909. [28/6. 1910].

F. Raschig, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Cumarin.* Es wurde gefunden, daß man für die Darst. des Cumarins die des Salicylaldehyds umgehen kann und ersteres in guter Ausbeute erhält, wenn man die in der Seitenkette zwei Atome Chlor enthaltenden o-Kresolester (welche gewonnen werden, wenn man die entsprechenden o-Kresolester bei erhöhter Temp., zweckmäßig 150—180°, mit Chlor oder chlorierenden Mitteln behandelt, bis die für den Eintritt von zwei Chloratomen berechnete Gewichtserhöhung eingetreten ist) in Mischung mit wasserfreiem, essigsaurem Natrium auf etwa 150—200° erhitzt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Überführung von *o-Oxybenzylidenchloridphosphat* (erhalten durch Behandeln von o-Kresolphosphat mit Chlor bei 160—180°) in *Cumarin*, das in großer Menge zu Parfümeriezwecken verwendet wird.

Kl. 12o. Nr. 223694 vom 19/8. 1908. [30/6. 1910].

Ludwig Kaufmann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Triphenylstibinsulfid, dessen Homologen und deren Derivaten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff, bezw. eine andere zur Umsetzung geeignete Schwefelverb. auf die halogenierten *Triphenylstibine*, bezw. auf *Triphenylstibinhydroxyd*, deren Homologe oder Derivate unter Vermeidung eines Überschusses der Schwefelverb. einwirken läßt. — *Triphenylstibinsulfid*, $(C_6H_5)_3SbS$, bildet weiße Krystalle, F. 119—120°; zers. sich bei 200° unter Zurücklassung eines roten Rückstandes; es ist ll. in Bzl., Chlf. und Eg., l. in 120 Tln. k. A. oder in 100 Tln. h. A., swl in Ä. und PAe. Das Sulfid gibt eine haltbare Lsg., wenn man es mit A. u. einer wss. Kaliumbicarbonatlsg. versetzt und in der Wärme Schwefelwasserstoff einleitet. Die entstehende gelbe Lsg. gibt mit Kupfersulfat kein Schwefelkupfer. — Bei länger anhaltendem Erhitzen der Lsgg. tritt ein allmählicher Zerfall in Triphenylstibin und Schwefel ein. Durch Erhitzen der Lsgg. mit Metallen, insbesondere Kupferpulver, entsteht gleichfalls *Triphenylstibin.* Die Schwefelverbb. der aromatischen Stibine sollen als Heilmittel verwendet werden; insbesondere kann man mit dem Triphenylstibinsulfid therapeutische Effekte bei Ekzemen, Seborrhoea und ähnlichen Hauterkrankungen erzielen.

Kl. 12o. Nr. 223795 vom 11/6. 1907. [2/7. 1910].

Terpinwerk, G. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Darstellung von Terpenalkoholen.* Es wurde gefunden, daß die Hydratation von *Terpenen* sehr einfach u. vorteilhaft zu erreichen ist, wenn man wss. Lsgg. von Sulfosäuren auf Terpene einwirken läßt. Diese werden allmählich unter Wasseranlagerung von der S. gelöst. Man erhält so direkt die Alkohole, ohne die Ester darstellen und verseifen zu müssen. Die Sulfosäuren können fortgesetzt weiter benutzt werden. Zur Isolierung der Alkohole hat man im allgemeinen nur nötig, das Reaktionsgemisch mit W. zu verd. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Isoborneol* aus *Camphen* und 65%ig., wss. *Toluolsulfosäure* bei 18—20° sowie von Rechts-*Terpineol* aus *Pinen* (griechischem Terpentinöl von 43° Rechtsdrehung) und 62%ig. *Toluolsulfosäure* bei 19—20°.

Kl. 12o. Nr. 224019 vom 27/8. 1908. [7/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfinsäuren und deren Salzen aus den entsprechenden Sulfochloriden.* Die Reduktion der aromatischen *Sulfochloride* zu den entsprechenden *Sulfinsäuren* erfolgt in glatter Weise, wenn man Alkalisulfide in Ggw. von W. als Reduktionsmittel verwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *o-* und *p-Toluolsulfinsäure* aus *o-*, bezw. *p-Toluolsulfochlorid*, von *Benzolsulfinsäure* aus *Benzolsulfochlorid*, von *1-Chlor-4-benzolsulfinsäure* aus *1-Chlor-4-benzolsulfochlorid*, von *ψ-Cumolsulfinsäure* aus *ψ-Cumolsulfochlorid* und von *α-Naphthalinsulfinsäure* aus *α-Naphthalinsulfochlorid.*

Kl. 12o. Nr. 224057 vom 25/12. 1908. [7/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Tetranitromethan aus Essigsäureanhydrid und Salpetersäure.* Man kann *Tetranitromethan* in glatter, ruhiger Rk. herstellen, wenn man *Essigsäureanhydrid* mit oder ohne Rühren in reine, hochkonz. *Salpetersäure* bei 15° nicht unterschreitenden und 50° nicht wesentlich übersteigenden Tempp. einlaufen läßt. Die Salpetersäure enthält über 95% HNO_3.

Kl. 12o. Nr. 224070 vom 24/3. 1908. [12/7. 1910.]

Alexander Nikiforoff, Moskau, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Naphtha.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus *Naphtha* in bekannter Weise bei der Verkokung gewonnenen *Kohlenwasserstoffe* vorzugsweise nach dem Passieren einer Waschvorrichtung, in welcher die Absonderung der mitgerissenen Nebenprodd. erfolgt, durch bis auf etwa 800—1000° erhitztes, die Oxydation der KW-stoffe nicht förderndes Gas, vorzugsweise Wassergas, zerstäubt werden und der zerstäubten Mischung zwecks durchgreifender Zers. weiteres erhitztes Wassergas zugeführt wird, um in der Retorte die hierbei erforderliche hohe Temp. durchweg aufrecht zu erhalten, worauf das entstandene Prod. gekühlt und destilliert wird. Man gewinnt so bis zu 20% *Benzol.*

Kl. 12o. Nr. 224071 vom 19/5. 1908. [9/7. 1910].

Genthe & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Eugenol, Isoeugenol, Coniferin oder Coniferylalkohol.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, das man Eugenol, Isoeugenol, Coniferin oder Coniferylalkohol bei 50—60° der gleichzeitigen Einw. von *Luft* und ultraviolettem *Licht* aussetzt. Es wird durch diese Behandlungsweise die Harzbildung vermieden und die Entstehung von Nebenprodd. sehr eingeschränkt, so daß nach der Natriumbisulfitmethode sofort ein sehr reines *Vanillin* gewonnen werden kann.

Kl. 12o. Nr. 224072 vom 16/7. 1908. [7/7. 1910].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung eines Kohlensäurederivats von Kreosot.* Die seither bekannten Kreosotpräparate sind meist fl., mehr oder weniger unangenehm schmeckende und riechende Stoffe. Es ist nun gelungen, ein pulverförmiges Derivat des Kreosots von ganz geringem Geruch u. Geschmack herzustellen, indem man das als *Kreosot* bezeichnete Gemenge von Phenolen nach den üblichen Methoden in seinen *Allophansäureester* überführt. Dieses Präparat hat vor den bisher bekannten Kreosotderivaten den Vorzug, sich leicht dosieren und einnehmen zu lassen, auch erzielt man damit die Kreosotwrkg., ohne daß unangenehme Nebenwrkgg. eintreten. Der Kreosotallophansäureester ist ein fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in W. und Ä. unl., in h. A. wl. ist.

Kl. 12o. Nr. 224073 vom 16/7. 1909. [7/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acetylchloraminoanthrachinonen.* Es wurde gefunden, daß die als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen wertvollen *Acetylchloraminoanthrachinone* dadurch erhalten werden können, daß man auf die Acetaminoanthrachinone eine wss. Lsg. von unterchloriger S. einwirken läßt. Von den isomeren *Chloracetylaminoanthrachinonen*, die nach dem Verf. der Patentschrift 199758 (C. **1908.** II. 461) aus Acetaminoanthrachinonen durch die Einw. von Chlor oder chlorentwickelnden Mitteln entstehen, unterscheiden sich die neuen Derivate schon dadurch, daß sie durch Reduktion mit Natriumbisulfit wieder die Ausgangsmaterialien liefern. Durch die Einw. von Eg. werden sie in kernsubstituierte Prodd. umgelagert. *Acet-β-chloraminoanthrachinon* bildet kleine Nadeln, die in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Nitrobenzol, in der Kälte zll. sind und sich beim Erhitzen der Lsg. unter Abscheidung eines wl. Nd. zersetzen. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rot und wird schon beim Stehenlassen in der Kälte gelb.

Kl. 12o. Nr. 224074 vom 3/8. 1909. [7/7. 1910].

Ernst Jacoby, Potsdam, *Verfahren zur Herstellung wasserlöslichen krystallinischen Aluminiumformiats.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß eine wss. Lsg. von *Aluminiumformiat* in Ggw. eines Überschusses von Ameisensäure bis zur Hautbildung eingedampft u. bei einer Temp. von 25—30° der Krystallisation überlassen wird. Das ll., nicht hygroskopische und haltbare Salz soll für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 224107 vom 19/12. 1908. [9/7. 1910].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung der Zimtsäureester von Oxyarylurethanen, -harnstoffen und -thioharnstoffen.* Es wurde gefunden, daß man durch Einw. von Zimtsäurehalogenid, Zimtsäureanhydrid, bezw. von Zimtsäure oder Kernsubstitutionsprodd. dieser Verbb., event. unter gleichzeitiger Verwendung von Kondensationsmitteln, auf in der Aminogruppe durch Reste von Kohlensäure-, bezw. Thiokohlensäurederivaten substituierte Aminophenole, wie z. B. Oxyphenylurethane, p-Oxyphenylharnstoff, p-Oxyphenylalkylthioharnstoff, zu Zimtsäureestern der allgemeinen Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot R \cdot N < {H \atop C} < {Y \atop X}$ (wobei R ein aromatisches Radikal bedeutet, X = O oder S u. Y = Oxyalkyl, NH_2 oder NH Alkyl ist) gelangt, welche sich durch wertvolle therapeutische Eigenschaften auszeichnen und besonders bei der inneren Therapie der Tuberkulose Verwendung finden sollen. Sie begünstigen die Heilung der „offenen" Tuberkulose und bringen unter langsamer und stetiger Entfieberung die Leukocytenzahl auf die Norm zurück. Störende Nebenwirkungen, insbesondere Fieberkollaps und Cyanose, sind nicht beobachtet worden. — *Cinnamoyl-p-oxyphenylharnstoff*, aus *p-Oxyphenylharnstoff*, Natronlauge und äther. Zimtsäurechlorid, bildet farblose Nadeln, F. 203°; unl. in W., Bzl., swl. in k., zwl. in h. A. — *Cinnamoyl-m-oxyphenylharnstoff* schm. bei 204—205°. — *Cinnamoyl-p-oxyphenylurethan* (aus *p-Oxyphenylurethan*) krystallisiert aus h. A. in feinen, weißen Nadeln, F. 150 bis 151°, wl. in k. A.; ll. in h. Bzl. und h. Aceton. — *Cinnamoyl-o-oxyphenylurethan*, weiße Krystalle, F. 101—102°. — *Cinnamoyl-p-oxyphenylallylthioharnstoff*, $C_6H_4 < {O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \atop NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5}$, schm. bei 129—130°.

Kl. 12o. Nr. 224158 vom 27/1. 1909. [9/7. 1910.]

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Leuko-*

körpern indigoider Farbstoffe. Das Verf. besteht darin, daß man *Acenaphthenchinon* oder das nach GRAEBE aus *Acenaphthen*, Essigsäure und Bichromat erhältliche rohe Oxydationsprod. mit mild wirkenden Reduktionsmitteln behandelt u. das dabei entstehende, ein l., in Ggw. überschüssigen Ätznatrons violettblau gefärbtes Natriumsalz bildende Prod. mit *Indoxyl* oder *Indoxylcarbonsäure*, *3-Oxy(1)-thionaphthen*, bezw. *3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure* und deren im Benzolkern substituierten Derivaten kondensiert. Es bilden sich dabei Leukokörper indigoider Farbstoffe, deren wss. alkal. Lsgg. sich so verhalten wie Küpen. Am deutlichsten beobachtet man die B. der beiden Reduktionsstufen des Acenaphthenchinons bei Verwendung von Schwefelnatrium oder Zinkstaub u. Natronlauge bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur; doch kann man das bei der Kondensation Indigoleukokörper liefernde Prod. auch mit Hilfe von anderen, mild wirkenden Reduktionsmitteln, z. B. Polysulfiden, Sulfhydraten, Zinkstaub bei Ggw. geringer Mengen Salmiak u. Eisen in Anwesenheit geringer Säuremengen darstellen. Die Kondensation zu den Leukoprodd. kann in wss. alkal. Lsg. erfolgen, also unter Benutzung der Alkalisalze beider Ingredienzien. Man kann aber auch die freien Verbb. für sich oder unter Zuhilfenahme eines Lösungs-, bezw. Verdünnungsmittels, eventuell bei Ggw. eines die Kondensation fördernden Körpers, in Rk. bringen. Das Prod. aus Oxythionaphthen färbt Baumwolle scharlachrot, dasjenige aus Indoxyl färbt Baumwolle violett.

Kl. 12o. Nr. 224330 vom 28/9. 1907. [15/7. 1910.]

Charles F. Cross und **John F. Briggs**, London, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetat aus Cellulose.* Das Verf. zur Herst. von *Celluloseacetat* aus *Cellulose* ohne Veränderung der Struktur oder des Aussehens der Faser oder des Gewebes unter Anwendung von Acetylierungsmitteln und einem salzartigen Kondensationsmittel, wie Zinkchlorid, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose mit weniger als der anderthalbfachen Menge ihres Gewichtes an Essigsäureanhydrid behandelt wird. Das Zinkchlorid wird zweckmäßig in einer Menge von 4—10% des Reaktionsgemisches angewendet. Das Verf. kann auf die Faser selbst oder auf Garne oder gewebte oder in anderer Weise hergestellte Zeuge oder Stoffe angewendet werden, u. man erhält auf diese Weise Celluloseester, die mit den Eigenschaften der Faser oder des Stoffes die Eigenschaft vereinigen, substantive Baumwollfarbstoffe zu reservieren, und die z. B. bei der Mercerisierung Alkalilaugebehandlung aushalten können, ohne daß sie merklich verändert werden. Ferner schreitet die Acetylierung mit Sicherheit und in dem gewünschten Grade durch die ganze Cellulosemasse, und man hat es gleichzeitig in der Hand, nach Belieben auf der Faser mehr oder weniger Glanz zu erzeugen.

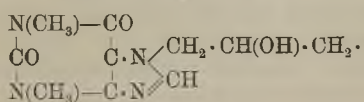
Kl. 12p. Nr. 223695 vom 18/10. 1907. [30/6. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 214376 vom 4/5. 1907; früheres Zus.-Pat. 217620, vgl. C. **1910.** I. 588.)

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus Theophyllin und primären oder sekundären aliphatischen Diaminen.* Die weitere Ausbildung des geschützten Verf. besteht darin, daß man zwecks Darst. von in W. ll. Doppelverbb. an Stelle von Piperazin andere aliphatische primäre oder sekundäre Diamine, bezw. deren Salze auf *Theophyllin* oder dessen Salze einwirken läßt. Als Diamine kommen technisch hauptsächlich in Betracht Äthylendiamin, Hexamethylendiamin und Lysidin, welch letzteres ein Diamin mit nur einer sekundären Aminogruppe ist. Es hat sich gezeigt, daß es nicht nötig ist, das Theophyllin mit molekularen Mengen Diamin zu behandeln, sondern daß es auch gelingt, mit einer geringeren Menge, und zwar bis etwa $^3/_4$ Mol. Diamin Doppelverbb. herzustellen. Da diese

ebenfalls die erwähnte hohe Löslichkeit besitzen, sind sie in gleichem Sinne wertvoll. Mit beträchtlich weniger als $^3/_4$ Mol. Diamin sind vollkommen l. Prodd. nicht zu erhalten, denn diese scheiden beim Auflösen freies Theophyllin ab. Vereinigt man 1 Mol. Theophyllin mit etwa $^3/_4$ Mol. Diamin, so besteht das Prod. aus ungefähr gleichen Molteilen primären und sekundären Salzen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Äthylendiamin.*

Kl. 12p. Nr. 224159 vom 14/7. 1907. [9/7. 1910].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von halogenoxalkylsubstituierten Xanthinbasen.* Das Verf. besteht darin, daß man halogensubstituierte Alkylenoxyde auf solche Xanthinbasen einwirken läßt, welche in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten. Das wichtigste der Halogenalkylenoxyde ist das technisch dargestellte Epichlorhydrin. Die Einw. dieses Körpers erfolgt am leichtesten auf Theophyllin; beim Theobromin geht sie langsamer vor sich. — Aus *Theophyllin* u. *Epichlorhydrin* bei 130° entsteht *Chloroxypropyltheophyllin* (nebensteh. Formel), weiße Krystalle (aus W.), F. 141—143°; ll. in W., wl. in A. und Ä. und gegen S. beständig, wird durch Kochen mit Alkalien u. Natriumcarbonat in das *Dioxypropyltheophyllin* übergeführt u. setzt sich bei 120° mit Ammoniak, primären u. sekundären Aminen in die entsprechenden Amine um.



Kl. 12p. Nr. 224197 vom 19/6. 1909. [12/7. 1910].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Morphinestern acidylierter, aromatischer Oxycarbonsäuren.* Das Verf. besteht darin, daß man auf *Morphin* Halogenide acidylierter, aromatischer Oxycarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{Aryl}<^{\text{O}\cdot\text{Acidyl}}_{\text{CO}\cdot\text{X}}$ (X = Halogen) nach den üblichen Acidylierungsmethoden einwirken läßt. — *p-Acetoxybenzoesäure* (aus p-Oxybenzoesäure und Essigsäureanhydrid in alkal. Lsg.) krystallisiert aus wasserhaltigem Aceton in Stäbchen, F. 196° (korr.), gibt mit Phosphorpentachlorid *p-Acetoxybenzoylchlorid*, F. 30°, Kp.$_{12}$ 161—162°. Dieses liefert mit Morphinbase das *p-Acetoxybenzoylmorphin*, lange, prismatische Nadeln (aus Essigester) die von 225° an sintern und bei 232° unter Zers. schmelzen. Löslich bei 15° in 60—70 Tln. Essigäther, noch weniger in Methyl- und Äthylalkohol. Das Chlorhydrat wird aus der Lsg. der Base in methylalkoh. Salzsäure durch Äthylalkohol in langen Prismen gefällt, die sich in 2 Tln. k. W. lösen. Das Chlormethylat kann durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Chloroformlsg. der Base und Umsetzung des zunächst gebildeten methylschwefelsauren Salzes mit Chlornatriumlsg. gewonnen werden; es krystallisiert aus 10 Tln. h. W. in schmalen Prismen und Tafeln und löst sich bei gewöhnlicher Temp. in etwa 75 Tln. W. — *p-Carbomethoxybenzoylmorphin*, $C_{26}H_{25}NO_7$, aus Morphin u. *p-Carbomethoxybenzoylchlorid*, krystallisiert aus A. in farblosen Prismen, F. 175—176° (unter Zers.). Das Chlorhydrat krystallisiert aus Methylalkohol, aus Äthylalkohol mit einem Molekül Krystallalkohol; bräunt sich bei 165° u. schäumt bei 190° auf; l. in 2,5 Tln. Methylalkohol u. in 4 Tln. A. p-Carbomethoxybenzoylmorphin spaltet bei vorsichtiger Verseifung die Carbomethoxygruppe ab und geht in das *p-Oxybenzoylmorphin*, $C_{24}H_{23}NO_5$, über, Blättchen (aus 50%ig. A.), die sich bei 230° bräunen u. bei 237° unter Zers. schm.; das Chlorhydrat bildet prismatische Nadeln, das Brommethylat krystallisiert aus h. W. in dünnen Blättchen.

Kl. 12q. Nr. 223796 vom 7/8. 1907. [2/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205616 vom 7/8. 1907; C. **1909**. I. 807.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxyarylarsinsäuren.* Es wurde gefunden, daß man die für medizinische Zwecke wertvollen Oxyarylarsinsäuren, deren Herstellen durch Erhitzen von Phenolen mit Arsensäure durch das Hauptpatent geschützt ist, auch in der Weise herstellen kann, daß man diazotierte Aminophenylarsinsäure und deren Homologe in wss. Lsg. zers. — Aus *p-Aminophenylarsinsäure* erhält man so *p-Oxyphenylarsinsäure*, gelbliche Prismen (aus Eg.), F. 173—174° unter Zers.; sie ist ll. in k. W., A., Aceton und verd. Mineralsäuren, wl. in Ä. und Essigester. Die in W. ll. Alkalisalze krystallisieren aus verd. A. in Nadeln.

Kl. 12q. Nr. 223838 vom 4/12. 1907. [2/7. 1910].

J. Hertkorn, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von jodhaltigen Kondensationsprodukten aus Holzteer oder Holzteerölen und Aldehyden.* Das Verf. besteht darin, daß man Holzteer, Holzteeröle, Holzpechsorten oder Derivate dieser Körper, gegebenenfalls unter Zusatz von Phenolen, in Ggw. schwach basischer Kondensationsmittel mit einem Aldehyd kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodd. nach den üblichen Methoden mit Jod oder jodabgebenden Mitteln behandelt.

Kl. 12q. Nr. 223839 vom 3/10. 1909. [2/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 220355 vom 3/4. 1909; C. **1910**. I. 1306.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von optisch-inaktiven o-Dioxyphenylalkaminen.* Das Verf. besteht darin, daß man die optisch-aktiven *o-Dioxyphenylalkamine* mit organischen SS. (an Stelle von Mineralsäuren) erwärmt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Behandlung von *l-o-Dioxyphenyläthanolmethylamin* mit wss. Oxalsäure, p-Toluolsulfosäure und mit Weinsäure.

Kl. 12q. Nr. 223968 vom 20/2. 1909. [4/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwachgefärbten Alkalisalzen des Phenolphthaleins.* Man erhält schwach rosa gefärbte Alkalisalze des Phenolphthaleins, die dessen therapeutische Eigenschaften in vollem Maße aufweisen, dadurch, daß man *Phenolphthalein* mit Alkalialkoholaten oder alkoh. Laugen behandelt. Die so erhaltenen Alkalisalze des Phenolphthaleins bilden hellrosafarbene Krystalle, die sich in W. leicht mit alkal. Rk. und rosaroter, rasch dunkler werdender Farbe auflösen; die wss. Lsg. wird beim Stehen rot. In warmem A. sind die Salze l., in Ä. und Bzl. unl. Beim Erhitzen über 50° färben sie sich dunkler, wobei wahrscheinlich Krystallalkohol entweicht.

Kl. 12q. Nr. 223969 vom 23/2. 1909. [4/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 223968 vom 20/2. 1909; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines schwachgefärbten Calciumsalzes des Phenolphthaleins.* Es wurde weiter gefunden, daß man das bisher noch nicht bekannte Calciumsalz des Phenolphthaleins erhalten kann, wenn man *Phenolphthalein* mit Calciumalkoholat behandelt. Es entsteht so ebenfalls ein schwachgefärbtes festes Salz, das dieselben wertvollen therapeutischen Eigenschaften besitzt wie die Alkalisalze. Das Calciumsalz ist in A. wl., in Ä. und Bzl. unl.

Kl. 12q. Nr. 224108 vom 15/1. 1909. [7/7. 1910].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung gemischter basischer Carbonate.* Es wurde gefunden, daß sich die Chlorkohlensäureester der Phenole

Aryl·O·CO·Cl in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit basischen Alkoholen zu gemischten basischen Carbonaten der Phenole u. Alkoholbasen umsetzen, welche wasserl. Salze bilden. Als Medikamente verwendet, spalten diese Verbb. im Organismus Phenole ab und sind deshalb wertvoll als interne Antiseptica. Die Chlorkohlensäureester der Phenole können aus diesen durch Umsetzung mit Phosgenbenzollsg. in Ggw. von Chinolin hergestellt werden; sie sind in Bzl., Ä. und Chlf. ll.; so z. B. *Eugenolchlorocarbonat*, ein gelbliches Öl, Kp.$_{17}$ 174°, *Guajacolchlorocarbonat*, ölig, Kp.$_{10}$ 110°; *β-Naphtholchlorocarbonat*, Krystalle, F. 65—66°; *Isoeugenolchlorocarbonat*, Öl, Kp.$_{15}$ 155—157°; *Salicylsäuremethylesterchlorocarbonat*, Kp.$_{20}$ 141 bis 147°, in bei Handwärme schmelzenden Prismen krystallisierend; *Salicylsäureäthylesterchlorocarbonat*, Öl, Kp.$_{12}$ 144°; *p-Oxybenzoesäureäthylesterchlorocarbonat*, weiße Krystallmasse, Kp.$_{15}$ 144°, F. 56—57°. — Eugenolchlorocarbonat gibt mit *Diäthylaminoäthanol* den *Eugenolkohlensäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_3(C_3H_4)(OCH_3)O\cdot CO\cdot OC_2H_4N(C_2H_5)_2$, gelbliches, basisches Öl, welches nicht destilliert werden kann, weil es hierbei Kohlensäure abspaltet und in *Eugenoldiäthylaminoäthyläther* übergeht. Das salzsaure Salz des Eugenolkohlensäurediäthylaminoäthylesters scheidet sich in Drusen ab und bildet oft zu Zwillingen verwachsene Prismen; schm. bei 116° und ist in W., A. und Holzgeist ll., in Bzl. wl. und in Ä. unl. Mit Alkalien scheidet man aus der wss. Lsg. des Salzes den reinen Eugenolkohlensäurediäthylaminoäthylester als ölige Base ab. — *Eugenolkohlensäurepiperidoäthylester*, $C_6H_3(C_3H_4)(OCH_3)O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_4\cdot NC_5H_{10}$ (aus *Piperidoäthanol* und Eugenolchlorocarbonat) ist ein gelbliches, basisches Öl; das Chlorhydrat krystallisiert aus Essigester (unter Zusatz von etwas A.) in weißen Nädelchen, F. 120°; ll. in W. und A., unl. in Ä. — Aus *Diäthylaminoäthanol* und *Thymolkohlensäurechlorid* erhält man den *Thymolkohlensäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)O\cdot CO_2C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2$, als gelbliches, basisches Öl; sein bromwasserstoffsaures Salz scheidet sich aus A. in weißen Krystallen ab; es schm. bei 160° und ist in W. ll.; das citronensaure Salz, welches in absoluter alkoh. Lsg. hergestellt wird, läßt sich aus wss. A. umkrystallisieren, es bildet weiße Krystalle, F. 105—106°; in W. ll. — Das bromwasserstoffsaure Salz des *Guajacolkohlensäurediaminoäthylesters*, $C_6H_4(OCH_3)O\cdot CO_2C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HBr$, krystallisiert aus Aceton in Nadeln oder Rhomboedern vom F. 99—100°; es ist in W. ll.

Das salzsaure Salz des *β-Naphtholkohlensäurediäthylaminoäthylesters*, $C_{10}H_7O\cdot CO_2C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HCl$, krystallisiert aus Aceton in Nadeln, F. 141°; in W. ll. — Bromwasserstoffsaurer *Carbodiäthylaminoäthoxysalicylsäuremethylester*, $C_6H_4(CO_2CH_3)\cdot O\cdot CO_2C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HBr$, bildet Nädelchen (aus Aceton auf Zusatz von Ä.), F. 127 bis 130°; in A. und W. ll. — Salzsauren *Carbodiäthylaminoäthoxysalicylsäureäthylester*, $C_6H_4(CO_2C_2H_5)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HCl$, erhält man beim Umkrystallisieren aus Essigester in weißen Kryställchen, schm. bei 87°, erweicht jedoch schon vorher und ist in A. u. W. ll., in Gasolin unl. Salzsaurer *Carbodiäthylaminoäthoxy-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_6H_4(CO_2CH_3)O\cdot CO_2C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2HCl$, krystallisiert aus A. in seidenglänzenden, zu Drusen vereinigten Nadeln, F. 132—133°.

Kl. 12q. Nr. 224160 vom 31/10. 1908. [9/7. 1910].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern und durch basische Reste im Alkylrest substituierten Alkyläthern der Phenole und Derivaten derselben.* Es wurde gefunden, daß die Carboxyalkylester der Phenole beim Kochen — gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, wie Chlorzink — Kohlensäure abspalten und in die Phenolalkyläther übergehen. Die Rk. erstreckt sich nicht nur auf die einfachen Carboxyalkylester, sondern auch auf die im Alkyl durch basische Reste substituierten Carboxyalkylverbb. und verläuft z. B. im Sinne der Formel: $Aryl\cdot O\cdot COOC_2H_5 = CO_2 + Aryl\cdot O\cdot C_2H_5$. Dieses Verf. kann auch ohne vorherige Abscheidung der Carboxyalkylester der Phenole ausgeführt werden,

da sich die Alkylierung auch vollzieht, wenn man die Phenole oder deren Salze mit Chlorkohlensäureestern oder im Alkyl durch basische Reste substituierten Chlorkohlensäureestern erhitzt. *β-Naphtholkohlensäuremethylester* (F. 42—43°; aus β-Naphthol und Chloromethylcarbonat in Ggw. von Pyridin) gibt beim Erhitzen *β-Naphtholmethyläther*, F. 72°. — Aus *Guajacolkohlensäuremethylester* entsteht *Dimethylbrenzcatechin*, F. 22°. — *Resorcindikohlensäurediäthylester* gibt *Resorcindiäthyläther*. Beim Kochen von *Guajacolkohlensäureäthylester* entsteht *Äthylguajacol* neben dem *Guajacolcarbonat*, dessen B. aus jenem Ester schon in der Patentschrift 99057 beschrieben ist. Beim Erhitzen der neutralen Phenolkohlensäurealkylester schwankt die B. der neutralen Diarylcarbonate innerhalb weiter Grenzen; so erhält man z. B. beim Erhitzen des Guajacolkohlensäureäthylesters auf 2 Tle. Äthylguajacol etwa 1 Teil Guajacolcarbonat, während unter den gleichen Umständen 12,5 g Guajacolkohlensäuremethylester noch nicht 0,05 g Guajacolcarbonat liefern. Beim Erhitzen der im Alkyl durch basische Reste substituierten Phenolkohlensäurealkylester tritt die Entstehung von Nebenprodd., insbesondere solcher nicht basischer Natur, ganz zurück; so erhält man z. B. beim Erhitzen von 20 g *Carbodiäthylaminoäthoxy-p-oxybenzoesäuremethylester* 0,55 g *p-Oxybenzoesäuremethylester* und beim Erhitzen von 20 g *Thymolkohlensäurediäthylaminoäthylester* noch nicht 0,1 g *Diäthylaminoäthanolcarbonat* und 0,25 g eines Gemisches neutraler Körper, das nicht zu trennen war und neben einer Spur Thymol vielleicht Thymolcarbonat enthält. — *Resorcinmonokohlensäureäthylester* (F. 55—57°; $Kp._{716}$ 274°, $Kp._{11}$ 170—173°) liefert *Resorcinmonoäthyläther*. — Fügt man unter Kühlung zu Guajacolkohlensäurechlorid eine Lsg. von *Diäthylaminoäthanol*, so läßt sich *Guajacolkohlensäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_4<^{OCH_3}_{O\cdot COO\cdot C_2H_4N(C_2H_5)_2}$, als braunes Öl abscheiden. Der Ester liefert ein bromwasserstoffsaures Salz, welches sich aus Aceton in weißen Krystallen abscheidet u. bei 99—100° schm. Destilliert man den Guajacolkohlensäurediäthylaminoäthylester zweimal bei 10 mm Druck, so geht er vollständig in *Diäthylaminoäthylguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)O\cdot C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{10}$ 148—150°, über; das Bromhydrat krystallisiert aus Aceton in weißen Krystallen, F. 127—128°. — Bringt man auf *p-Oxybenzoesäuremethylester* in Ggw. von Chinolin Phosgen in Toluollsg. zur Einw., so entsteht das Chlorocarbonat des p-Oxybenzoesäuremethylesters, $C_6H_4(CO_2CH_3)O\cdot CO\cdot Cl$, $Kp._{13}$ 144°, bei gewöhnlicher Temp. fest. Das Kohlensäurechlorid läßt sich mit Diäthylaminoäthanol zum *Carbodiäthylaminoäthoxy-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_6H_4<^{O\cdot CO_2C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2}_{CO_2CH_3}$, umsetzen, der ein gelbes Öl darstellt. Er liefert ein salzsaures Salz, welches aus A. in seidenglänzenden Nadeln, F. 132—133°, krystallisiert. Bei zweimaliger Vakuumdestillation entsteht *Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_6H_4(CO_2CH_3)O\cdot C_2H_4\cdot N(C_2H_5)_2$, gelbliches Öl, $Kp._{14}$ 186—189°; das Chlorhydrat krystallisiert aus Essigester in glänzenden, dünnen Tafeln, F. 147° nach vorhergehendem Sintern. — Der aus *Diäthylaminoäthanol* und Thymolchlorocarbonat erhältliche *Thymolkohlensäurediäthylaminoäthylester* ist ein gelbliches, basisches Öl, dessen Bromhydrat bei 160° schm.; beim Destillieren entsteht *Diäthylaminoäthylthymol*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_2H_5)$, eine ölige Base, $Kp._{14}$ 157 bis 159°; das citronensaure Salz schm. bei 142—143°. Beim Erhitzen des öligen *Eugenolkohlensäurediäthylaminoäthylesters* (erhältlich durch Umsetzung des Eugenolkohlensäurechlorids, gelbliches Öl, $Kp._{17}$ 154—157°, mit Diäthylaminoäthanol) erhält man das *Diäthylaminoäthyleugenol*, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$, als ölige Base, deren Chlorhydrat aus Essigester in Nadeln, F. 91°, krystallisiert.

Kl. 12r. Nr. 223868 vom 31/5. 1907. [4/7. 1910].

Rütgerswerke-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Verbesserung des Geruchs von*

schweren Teerölen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die *Teeröle* mit verd. Schwefelsäure, zweckmäßig mit einem Gehalt von etwa 50—60% Monohydrat, bei Tempp. unter 100° (vorteilhaft 80—90°) behandelt.

Kl. 16. Nr. 224077 vom 7/12. 1909. [7/7. 1910].

Hans Förster, Düsseldorf, *Verfahren zur Gewinnung von in Citronensäure löslicher Phosphorsäure aus Rohphosphaten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohphosphate in verschlossenen Retorten bei hohen Tempp. erhitzt, die Retortenluft durch Kohlensäure verdrängt und dann die Rohphosphate unter Kohlensäuredruck noch einige Zeit weiter erhitzt.

Kl. 17g. Nr. 223843 vom 9/12. 1909. [4/7. 1910].

Hermann Blau, Augsburg-Oberhausen, *Verfahren zur Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs der Luft durch Verflüssigung und Rektifikation.* Dabei wird der unter niedrigerem Druck als das Gasgemisch in der Kolonne sd. Sauerstoff zur Rückkondensation des Stickstoffs im oberen Ende der Kolonne benutzt. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man der zu rektifizierenden *Luft* noch einen gewissen Prozentsatz reinen, aus dem Prozeß selbst gewonnenen *Sauerstoff* zusetzt, um dadurch den Sauerstoffgehalt des in der Kolonne zu behandelnden Gasgemisches so weit zu erhöhen, daß durch die Verdampfung des Sauerstoffs bei vermindertem Druck ohne einen weiteren Hilfsprozeß die zur vollkommenen Rektifikation und Trennung der beiden Gase erforderliche Kühlwrkg., bezw. Rückkondensation des Stickstoffs am oberen Ende der Kolonne erreicht wird.

Kl. 18a. Nr. 223976 vom 16/6. 1909. [7/7. 1910].

Köln-Müsener Bergwerks-Aktien-Verein, Creuzthal i. W., *Verfahren zur Verhüttbarmachung arsenhaltiger Eisenerze durch oxydierendes Rösten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erze unter Luftzutritt bei einer so niedrigen Temp. erhitzt werden, daß sich kein arsensaures Eisen bildet, sondern der Arsengehalt in der Form von arseniger S., die sublimiert, im Luftstrom mitgerissen wird.

Kl. 18b. Nr. 224331 vom 26/4. 1908. [16/7. 1910].

Alexander Zenzes, Berlin-Westend, *Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Gußeisen aus Graugußschrott und Gußeisenspänen im Flammofen unter Zusatz von Roheisen zu dem Bade.* Das Roheisen wird in fl. Zustande unter gleichzeitiger Steigerung der Badtemp. (mittels der Ofenfeuerung) zugesetzt.

Kl. 21g. Nr. 223654 vom 15/4. 1908. [24/6. 1910].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 15/4. 1907 ist anerkannt.)

Adolph Friedrich Lindemann und **Frederick Alexander Lindemann**, Sidholme, England, *Röntgenröhre.* Es wird ein Lithiumboratglas verwendet, das mindestens 95% eines Gemisches aus Lithiumborat u. Borsäure enthält, dem vorteilhaft 2—5% eines Metalloxyds, vorzugsweise Berylliumoxyd, zugegeben ist. Dieses Glas ist sehr durchlässig für kurzwellige Strahlen.

Kl. 22a. Nr. 223543 vom 16/3. 1909. [30/6. 1910].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven, in Substanz oder auf der Faser weiter diazotierbaren Disazofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbaren Azofarbstoffen gelangt, wenn die durch Kombination von 1 Molekül *Aminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-monosulfosäure*, *Aminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-1,7-disulfosäure*, *Aminoaryl-5-oxy-1,2-naphthimidazol-7-sulfosäure* oder

Aminoaryl-5-oxynaphthylthiazol-7-sulfosäure (vgl. Patentschrift 165126) mit 1 Molekül einer Monodiazoverb. erhältlichen Monoazofarbstoffe weiter diazotiert und mit einer Aminoarylpyrazoloncarbonsäure kombiniert werden. Die so dargestellten Farbstoffe besitzen eine vorzügliche Affinität zur vegetabilischen Faser, welche sie in kräftigen orangeroten bis blauroten Tönen anfärben. Durch Diazotieren auf der Faser und nachfolgendes Kuppeln mit geeigneten Azokomponenten, insbesondere β-Naphthol, erhält man waschechte Färbungen, ohne daß die ursprüngliche Nuance eine wesentliche Änderung erfährt.

Kl. 22a. Nr. 223557 vom 23/4. 1909. [23/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung roter Beizenfarbstoffe für Druck.* Es wurde gefunden, daß man durch Einw. diazotierter *m-* und *p-Aminobenzoesäure*, bezw. ihrer Homologen und Analogen auf Acidyl-1,8-aminonaphtholsulfosäuren, z. B. *Acetyl-1,8-aminonaphthol-3,6-disulfosäure*, zu Farbstoffen gelangt, die die Eigenschaft besitzen, mit Chromsalzen auf die Baumwollfaser gedruckt, klare rote Töne von besonderer Echtheit zu geben, die dem mit Alizarinrot auf Tonerdebeize hergestellten Türkischrot in ihrer Schönheit nicht nachstehen und ebenfalls eine gute Chlorechtheit aufweisen.

Kl. 22a. Nr. 223558 vom 27/4. 1909. [24/6. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 221214 vom 6/10. 1908; vgl. C. **1910**. I. 1661.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man an Stelle der 5-Nitro-o-aminophenoläther hier andere unsulfierte Nitroaminoverbb. der Benzolreihe diazotiert und mit Aryl-2,8-aminonaphthol-6-sulfosäure in saurer Lsg. vereinigt. Außer o-, m- und p-*Nitranilin* kommen deren Derivate, wie 2-Nitro-4-acetphenylendiamin, 4-Nitro-2-anisidin, 5-Nitro-2-toluidin, 2-Chlor-4-nitranilin, Nitroanthranilsäuren, 2,6-Dibrom-4-nitranilin, in Betracht. Man erhält rote bis schwarze Farbstoffe, welche sauer gefärbt eine vorzügliche Walkechtheit und große Lichtechtheit besitzen.

Kl. 22a. Nr. 223596 vom 24/4. 1908. [24/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß *3-Methyl-5-pyrazolon* sich zur Herst. von wertvollen Azofarben eignet; sie werden dadurch erhalten, daß man Diazoverbb. von Sulfo- und Carbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe mit dem 3-Methyl-5-pyrazolon kuppelt. Aus Diazobenzolsulfosäure erhält man z. B. einen Farbstoff, der sich durch eine klare, gelbe Nuance auszeichnet, die bedeutend grünstichiger ist als die Färbung des aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhältlichen Prod. Die Farbstoffe aus den entsprechenden diazotierten o-Aminophenolderivaten liefern beim Nachchromieren rote Nuancen von guter Walk- und Lichtechtheit.

Kl. 22a. Nr. 223657 vom 2/5. 1909. [28/6. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217935 vom 24/10. 1908; C. **1910**. I. 703.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren aromatischer Aminoazoverbindungen.* Es werden an Stelle der Diazoverbb. aromatischer Sulfosäuren hier die Tetrazoverbb. aromatischer Sulfosäuren verwendet. In der Patentschrift sind die Tetrazoverbb. aus *Diaminostilbendisulfosäure*, aus *Thioanilindisulfosäure* und aus *Diaminophenyläther-disulfosäure* angeführt.

Kl. 22a. Nr. 223753 vom 22/5. 1909. [30/6. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216666 vom 19/5. 1908; C. **1910.** I. 69.)

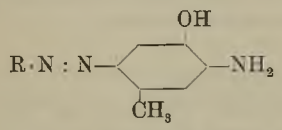
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen.* Es werden die Aminomonoazofarbstoffe durch Sulfo- oder Carbonsäuren von Aminodisazofarbstoffen der Benzol- und Naphthalinreihe ersetzt, die ebenfalls außer der Aminogruppe keine weitere auxochrome Gruppe enthalten. Man erzeugt mit Hilfe von Phosgen oder Thiophosgen oder ihren Ersatzprodd. die symm. Diarylharnstoff-, bezw. Diarylthioharnstoffderivate. Die neuen Prodd. unterscheiden sich von den Farbstoffen des Hauptpatents dadurch, die die Nuancen bei im wesentlichen gleichen Echtheitseigenschaften wesentlich nach Rot verschoben werden, so daß man zu orangen bis roten und braunen Farbstoffen gelangt.

Kl. 22a. Nr. 223879 vom 10/6. 1909. [2/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Azotriphenylmethanfarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen, nachchromierbaren Azotriphenylmethanfarbstoffen gelangt, wenn man die diazotierten Leukoverbb. aus 1 Molekül eines Aminobenzaldehyds — oder seiner Kernsubstitutionsprodd. — und 2 Molekülen einer aromatischen Oxycarbonsäure mit 1 Molekül einer Azofarbstoffkomponente kuppelt und die so erhaltenen Azofarbstoffe durch Oxydation in Azotriphenylmethanfarbstoffe überführt. Man erhält so Farbstoffe, die im Molekül zwei oder drei Oxycarbonsäurereste enthalten und als typische Beizenfarbstoffe zu bezeichnen sind. Die Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade gelblich bis rot an; durch Nachbehandlung der Färbungen mit Chrom erhält man satte grüne bis dunkelblaue und schwarze Nuancen.

Kl. 22a. Nr. 224024 vom 30/3. 1909. [7/7. 1910].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Aminooxyazofarbstoffen.* Das Verf. betrifft die Herst. von Aminooxyazofarbstoffen des nebenstehenden Typus, in welchem R den Rest einer aromatischen Sulfosäure oder Carbonsäure, bezw. eines Substitutionsprod. derselben bezeichnet. Es besteht darin, daß man Diazosulfo- oder -carbonsäuren, bezw. deren Substitutionsprodd. mit *m-Amino-p-kresol* in neutraler oder saurer Lsg. bei Ggw. von Thiosulfaten kombiniert. Die erhaltenen Farbstoffe dienen hauptsächlich als Zwischenprodd. zur Herstellung von o-Oxydisazofarbstoffen.



Kl. 22a. Nr. 224025 vom 17/4. 1909. [7/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 224024 vom 30/3. 1909; vorstehend.)

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Aminooxyazofarbstoffen.* Die glatte Kuppelung von Diazokörpern aromatischer Sulfo- oder Carbonsäuren mit m-Amino-p-kresol in neutraler oder saurer Lsg. wird auch in Ggw. von Rhodanaten oder Xanthogenaten erzielt.

Kl. 22d. Nr. 223980 vom 14/8. 1909. [7/7. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die Diphenylmethanderivate, welche durch Kondensation von *o-* oder *p-Nitrophenol* mit *Formaldehyd* dargestellt werden, beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien

mit oder ohne Zusatz von Kupfer oder dessen Salzen auf Temperaturen über 100° Schwefelfarbstoffe liefern, welche ungebeizte Baumwolle in rötlich- bis violettbraunen Tönen von sehr guter Licht- und Walkechtheit anfärben. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Verwendung von *Dinitrodioxydiphenylmethan.*

Kl. 22e. Nr. 224204 vom 5/3. 1908. [9/7. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von hochhalogenierten Indigoderivaten.* Gemäß Patent 128575 (C. **1902.** I. 551) erhält man Mono- u. Dibromindigo dadurch, daß man u. a. auf Indigo direkt — bei Ausschluß von W. — Brom bei nicht zu hoher Temp. einwirken läßt. Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von Brom auf trockenen Indigo bei höherer Temp. ein weiterer Eintritt von Brom stattfindet unter B. von höher substituierten Halogenderivaten des Indigos. Da bei der hier angewendeten hohen Temp. leicht ein Zusammensintern der Reaktionsmasse eintritt, wodurch die weitere Halogenierung naturgemäß erschwert wird, ist für die Beibehaltung, bezw. Wiederherstellung einer feinen Verteilung der M. Sorge zu tragen, und man kann zweckmäßig so verfahren, daß man den zu halogenierenden Prodd. vor oder während der Behandlung mit Brom trockene indifferente Mittel, wie Salze, Kieselgur usw., zusetzt. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung wasserl. Salze, da diese nach Beendigung der Bromierung leicht wieder entfernt werden können. Man kann bei dem Verf. entweder vom *Indigo* selbst oder von den niederen Bromderivaten — *Mono-* und *Dibromindigo* — oder auch von den chlorsubstituierten Indigos ausgehen; in letzterem Falle erhält man gemischte Halogenderivate. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von *Tri-* und von *Tetrabromindigo.*

Kl. 22g. Nr. 223754 vom 28/4. 1908. [30/6. 1910].

Jules Meurant, Lüttich, *Ölfarbe.* Es wurde gefunden, daß sich für die Herst. von Ölfarben als Grundlage *Bleiborat*, und zwar ein solches, welches durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Borsäure erzielt wird, besser eignet als die bisher verwendeten Bleiverbb. oder als Kupferborat.

Kl. 22h. Nr. 223545 vom 25/11. 1908. [24/6. 1910].

Gilbert John Fowler, Broad Oak, Urmston b. Manchester, Engl., *Verfahren zur Gewinnung von Schellack aus Lösungen durch Verflüchtigung des Lösungsmittels.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man den größeren Teil des Lösungsmittels zunächst für sich abdestilliert und hierauf Dampf einleitet, zum Zweck, den Rest des Lösungsmittels auszutreiben und ein Prod. zu erhalten, das in der Farbe nicht verändert ist und aus der Retorte in geschmolzenem Zustande abgezogen werden kann.

Kl. 22i. Nr. 223709 vom 14/10. 1908. [30/6. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 219651 vom 5/7. 1908; C. **1910.** I. 1079.)

Franz Beckmann, Warschau, *Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Bindemittels.* Um einen stets gleichmäßigen Leim zu erzielen, muß das Tragantgummi in einer dem Härtegrad des verwendeten Gummi arabicum angepaßten Menge der Mischung zugesetzt werden. Je weicher die Gummisorten sind, um so größer ist die Menge der erforderlichen Zusätze. Eine weitere Beobachtung besteht darin, daß zur Erzielung eines geeigneten Bindemittels für Maler- und Buchbinderzwecke, insbesondere zur Haftung auf Glas, Blech, Metall, bezw. für den Tapetendruck, eine besondere Art von Weizenmehl verwendet wird, nämlich das Buchweizenmehl. Durch die Verwendung von Buchweizenmehl ist erreicht, daß der An-

strich einen höheren Grad von Porosität erhält, was namentlich bei Verwendung von fetten Farben von Wichtigkeit ist.

Kl. 26a. Nr. 223711 vom 13/8. 1908. [1/7. 1910].

International Gas Development Company, New-York, *Verfahren zur Erzeugung von brennbarem Gas für Beleuchtungs- und andere Zwecke.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß durch trockene Dest. gewonnenes Kohlen- u. Wassergas (das durch Hindurchleiten von Dampf durch eine Kohle enthaltende Destillierkammer während der verschiedenen Stufen der Dest. erzgeut wird) und mit Öl angereichertes Wassergas (hergestellt durch Hindurchleiten von Öl- u. Wasserdampf durch eine Retorte, die, wenn gewünscht, eine Kontaktsubstanz, z. B. Eisen, enthalten kann) nach Verlassen der Retorten bei gleicher Temp. vereinigt werden.

Kl. 26d. Nr. 223468 vom 17/3. 1909. [25/6. 1910].

Heinrich Hirzel, G. m. b. H., Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Befreiung des rohen Leuchtgases von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure durch Erhitzen des zur Waschung des Gases dienenden Gaswassers, nachdem dieses Gaswasser zur Aufnahme des bei der Erhitzung frei werdenden Ammoniaks zuvor gekühlt war.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Vermeidung von Ammoniakverlusten u. zur vollkommenen Austreibung von Schwefelwasserstoff u. Kohlensäure ausschließlich das aus der Kondensation erhaltene Gaswasser (Schwachwasser) in der angegebenen Weise behandelt wird, bevor es zum Waschen des Rohgases gedient hat oder mit Waschwässern vermischt worden ist, und daß dieses Gaswasser, welches das bei der Erhitzung frei werdende Ammoniak aufnimmt, unter höherem hydrostatischen Druck gekühlt wird zur Steigerung des Wärmeaustausches und zur gleichzeitigen Erhöhung des Kp. der abzutreibenden Fl.

Kl. 26d. Nr. 223713 vom 22/7. 1909. [2/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212209 vom 15/10. 1907; C. **1909**. II. 488.)

Karl Burkheiser, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak bei der Gasbereitung.* Hinter dem die sauerstoffübertragende Masse enthaltenden Reiniger ist ein auf hoher Temp. gehaltener Kontaktraum angeordnet, der von der im Überschuß anzuwendenden Wiederauffrischungsluft durchströmt wird, nachdem sie die im Reiniger abgesetzten Schwefelverbb. zu Schwefeldioxyd oxydiert hat, wobei auf der Kontaktmasse (Platinasbest, Eisenoxyd u. dgl.) in bekannter Weise die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd erfolgt.

Kl. 26d. Nr. 224148 vom 2/2. 1908. [8/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 181846 vom 20/9. 1904; C. **1907**. II. 110.)

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation oder Vergasung von Brennstoffen durch Behandlung mit Säure oder saurer Lauge unter vorheriger Teerabscheidung.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abdämpfe des (zum Abtreiben des mit dem Niederschlagwasser ausgefallenen Ammoniaks verwendeten) Destillierapp. dem Rohgase — vor Kühler und Teerscheider — beigemengt werden, zum Zwecke, eine Wasseranreicherung der in das Sättigungsbad eingeleiteten Gase zu verhüten und das Hineingelangen teeriger Bestandteile in das Sättigungbad auszuschließen.

Kl. 29b. Nr. 223736 vom 1/2. 1907. [28/6. 1910].

Société Française de la Viscose, Paris, *Verfahren zum Anreichern und Reifmachen von Viscoselösungen.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdampfung des in den *Viscose*lsgg. enthaltenen W. im luftverdünnten Raum

unter entsprechender Wärmezufuhr bei möglichst niederer Temp. bewirkt und nach genügender Konzentrierung die Dest. unterbricht, wobei man nach Absperrung des Verdampfers von der Luftpumpe erforderlichenfalls die M. zwecks vollständigen Ausreifens unter Minderdruck hält und sie schließlich unter diesem erkalten läßt. Auf diese Weise gelingt es, Viscoselsgg. bis auf einen Gehalt von 12—15% Cellulose anzureichern und sie gleichzeitig zur Reife zu bringen. Derartige Viscose eignet sich sehr gut zur Herst. von Geweben, Papier u. endlosen Bändern, auch zur Verwendung für Maschinenappretur etc.

Kl. 30f. Nr. 224207 vom 22/9. 1909. [9/7. 1910].

Max Bock, Hamburg, *Verfahren, die Emanation radioaktiver Substanzen bei der Einwirkung auf lebendige Körper besser auszunutzen und ihrem Verluste vorzubeugen.* Die Einw. auf den Körper erfolgt im geschlossenen Raum, die Respirationsprodd. werden ganz oder teilweise absorbiert oder gebunden, und die verbrauchten Luftbestandteile werden erneuert.

Kl. 30h. Nr. 223516 vom 10/8. 1909. [24/6. 1910].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Abscheidung eines anästhetisch unwirksamen und reizend wirkenden Öles aus Kawaharz.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder das Harz zunächst mit Petroldestillaten in derartigen Mengen behandelt, daß wesentlich nur das Öl in Lsg. geht, und das anästhetisch wirksame Harz ungel. zurückbleibt, und eventuell das eingeengte ölige Extrakt mit Wasserdampf nachbehandelt, oder das Harz zunächst mit Wasserdampf und darauf eventuell mit Petrolderivaten in derartigen Mengen behandelt, daß wesentlich nur das Öl in Lsg. geht. Das von dem (zu etwa 20% vorhandenen) Öl befreite *Kawaharz* wird bei äußerer und innerer Anwendung besser vertragen und ist wirksamer als das Ausgangsmaterial.

Kl. 30h. Nr. 223561 vom 27/6. 1908. [24/6. 1910].

Werner Schultz, Charlottenburg-Westend, *Verfahren zur Herstellung eines Präparates für diagnostische und Heilzwecke bei Tuberkulose.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß auf Nährfleischsaft gewonnene Reinkulturen von Tuberkelbacillen von der Nährflüssigkeit getrennt, mit sterilem W. gewaschen u. mit einer schwachen wss. Carbolsäurelsg. ausgeschüttelt werden, worauf die Ausschüttlungsflüssigkeit mit einer geeigneten Eisenverb. zweckmäßig mit Eisenchloridlsg. versetzt u. der gewonnene Nd. nach völligem Auswaschen bis zur Chlor- u. Eiweißfreiheit in verd. Natronlauge gel. wird.

Kl. 30b. Nr. 223757 vom 30/5. 1909. [4/7. 1910].

Löloff & Mayer, Breslau, *Verfahren zum Anreichern von Bakterienkulturen.* Das Verf. zum Anreichern von Bakterienkulturen durch Behandeln von die Bakterien einschließenden, durchtränkbaren Stoffen mittels Nährlsg., wobei eine Auflösung der die Bakterien umschließenden M. nicht stattfindet, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die die Bakterien einschließenden Stoffe event. wiederholt in so große Mengen der Nährlsg. einlegt, daß sie möglichst allseitig und reichlich von ihr umgeben sind, zu dem Zweck, die durch erneutes Wachstum der Bakterien sich bildenden und ihnen schädlichen Zers.-Prodd. in die Nährlsg. diffundieren zu lassen und hierdurch ihre hemmende Wrkg. auf die Weiterentw. der Bakterien möglichst zu beseitigen.

Kl. 30h. Nr. 223758 vom 23/7. 1909. [2/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung wirksamer Tuberkuloseimmunsera.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet,

daß man normale, an sich nicht tuberkulinüberempfindliche Tiere durch Einspritzungen von lebenden, für die betreffende Tierart apathogenen Tuberkelbacillen tuberkulinüberempfindlich macht, die entstandene Tuberkulinüberempfindlichkeit durch Einspritzen von Tuberkulin oder anderer Tuberkelbacillenpräparaten in steigenden Mengen wieder zum Verschwinden bringt, dann durch Einspritzungen gesteigerter Mengen lebender, für die betreffende Tierart pathogener Tuberkelbacillen die geschwundene Tuberkulinüberempfindlichkeit immer erneut hervorruft und gegebenenfalls wiederum durch Behandlung mit Tuberkulin oder anderen Tuberkelbacillenpräparaten beseitigt.

Kl. 39b. Nr. 224040 vom 12/10. 1907. [7/7. 1910].

Rütgerswerke-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung elastisch-plastischer Massen aus verdickten Ölen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man den erhitzten Ölmassen gegen Ende ihrer durch Oxydation und Schwefelung in üblicher Weise bewirkten Verdickung *Naphthalin* einverleibt.

Kl. 40a. Nr. 223666 vom 20/5. 1908. [29/6. 1910].

Eugen Abresch, Neustadt a. d. H., und **Gottfried Vervuert**, Imsbach, Pfalz, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Erzen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Erz innerhalb eines in Bewegung befindlichen, am Umfang mit Öffnungen versehenen Behälters durch die in einem besonderen Gefäß befindlichen Auslaugeflüssigkeit geführt wird.

Kl. 40a. Nr. 223667 vom 22/5. 1909. [28/6. 1910].

Julius Asbeck, Krautscheid, Westerwald, *Verfahren zur Reduktion von Blei aus seinen Verbindungen, insbesondere den Oxyden und Sulfaten, unter Verwendung von Schwefel oder schwefelabgebenden Stoffen oder von Ätzalkalien.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiverbb. mit einem Gemisch von Ätzalkalien und Schwefel oder schwefelhaltigen Verbb. (auf 400—500°) erhitzt werden. Vermutlich bildet sich in der ersten Phase Schwefelblei, welches in der zweiten durch das Ätzalkali unter gleichzeitiger B. von Sulfit und Sulfat der Alkalien reduziert wird. Die in den Bleiverbb. enthaltenen fremden Metalle werden hierbei nicht reduziert. Das den Verbb. gegebenenfalls beigemengte metallische Blei wird bei diesem Verf. gleichzeitig raffiniert.

Kl. 40a. Nr. 224283 vom 18/12. 1908. [12/7. 1910].

Gustav Spitz, Brünn, Mähren, *Verfahren zur Trennung von Metallen, die in Alkali löslich sind, von solche Metalle enthaltenden Abfällen, Legierungen u. dgl.* Die Materialien, z. B. Weißblechabfälle, werden in geschlossenen Gefäßen unter Druck mit hocherhitzten wss. Alkalilsgg. mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln behandelt. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu verwendende Lauge ein spez. Gewicht von 1,06—1,20 besitzt und freies Alkali in großem Überschuß über die theoretisch erforderliche Menge enthält. Man kann so eine vollständige *Entzinnung* von Weißblech erzielen.

Kl. 40a. Nr. 224309 vom 23/9. 1908. [15/7. 1910].

Carl Adolf Brackelsberg, Düsseldorf-Stockum, *Verfahren zum Brikettieren von pulverigen Erzen mit Gewinnung von Chlorverbindungen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit Salz oder Lsg. von Chlormagnesium brikettierten Stücke zunächst getrocknet und darauf bis zur Zers. des Bindemittels erhitzt werden.

Kl. 40c. Nr. 223668 vom 24/8. 1909. [27/6. 1910].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Raffination*

von Blei. Es wird als Elektrolyt eine Lsg. von *Bleiperchlorat* verwendet, welche gleichzeitig freie Überchlorsäure enthält. Um zu verhindern, daß das an der Kathode sich abscheidende Blei lose Krystalle bildet, muß in bekannter Weise ein die Krystallisation verhindernder Stoff zugesetzt werden, weil das Blei die Eigenschaft besitzt, sich aus jedem einfachen Elektrolyten in Krystallen auszuscheiden. Zur Verhinderung der Krystallisation eignen sich bekanntlich am besten organische Kolloide, welche in dem verwendeten Elektrolyten zur Kathode wandern, wie z. B. Gelatine oder Pflanzenschleim.

Kl. 42f. Nr. 223850 vom 3/12. 1909. [5/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217908 vom 14/2. 1909)

Wladimir Popow, St. Petersburg, *Verfahren zum selbsttätigen Wägen von pulverförmigen Körpern.* Es finden sämtliche Perioden jeder einzelnen Wägung auf einer und derselben Wagschale einer Wagschalenserie statt, deren einzelne Schalen gleichzeitig in ununterbrochenem Kreislauf von einem Wagebalken zum andern, u. von einer Zuführungsvorrichtung zur andern transportiert, bezw. an die Entleerungsstelle gebracht werden. Um für die einzelnen Schalen der Wagschalenserie Füllungen von verschiedenem Gewicht zu erzielen, kann man Wagschalen von verschiedenem Gewicht anwenden.

Kl. 42i. Nr. 224082 vom 7/1. 1910. [11/7. 1910].

Martin Engländer, Wien, *Einrichtung zur Bestimmung der Temperatur des frisch ausfließenden Urins mit Hilfe eines Thermometers.* Zum Durchfluß des Urins dient ein doppelmanteliger Sammelbehälter, dessen beide Mäntel aus schlecht wärmeleitendem Material bestehen, wobei deren Ausflußöffnung so groß ist, daß das in den Sammelbehälter reichende Thermometer während der Dauer des Urinierens in einer frisch zufließenden Urinmenge steckt. Ferner ist der doppelmantelige Sammelbehälter von einem Außenmantel umschlossen, dessen Material, z. B. Celluloid, durch seinen Eigengeruch den des Urins verdeckt.

Kl. 53i. Nr. 223876 vom 1/9. 1908. [5/7. 1910].

Leo Haeusler, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines Eiweiß-Lecithin-Nährsalzpräparats.* Es werden *Eiweiß* und *Lecithin* gemeinsam aus einer Emulsion durch Zusatz von mehreren Nährsalzen, z. B. phosphorsaures Natrium u. Chlorcalcium, abgeschieden, welche miteinander einen Nd. bilden, von denen aber jedes für sich eine Veränderung der Kolloide (Eiweiß und Lecithin) nicht bewirkt. Auch die Anwendung eines Wechselstromes unter Zusatz eines Nährsalzes als Elektrolyt hat sich als geeignet erwiesen.

Kl. 57b. Nr. 223767 vom 10/8. 1906. [30/6. 1910].

John Henry Smith, Paris, und **Waldemar Merkens**, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von für photographische Zwecke geeigneten mehrfachen Farbstoffschichten, deren Farbstoffe nicht aus der einen in die andere Schichtlage übertreten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe ausschließlich saure und basische Farbstoffe und als Träger der Farbstoffe für die benachbarten Lagen Stoffe benutzt werden, die in ihren Beziehungen zu sauren und basischen Farbstoffen ein entgegengesetztes Verhalten zeigen. Wird z. B. als Vehikel für die lichtempfindlichen Stoffe Kollodium verwendet, so müssen als Rasterträger Gelatine und als Rasterfarben saure Farbstoffe benutzt werden, während für die der lichtempfindlichen Schicht etwa einzuverleibenden Farbstoffe basische Farben Verwendung finden müssen. Eine andere Ausführungsform zur Herst. von Farbrastertrockenplatten oder Films ist dadurch gekennzeichnet, daß, bei Verwendung von

Gelatine o. dgl. als Träger für die lichtempfindliche Schicht, als Rasterträger Kollodium o. dgl. und als Rasterfarben basische Farbstoffe benutzt werden, während für die der lichtempfindlichen Schicht einzuverleibenden Farbstoffe saure Farben verwendet werden.

Kl. 78c. Nr. 224153 vom 14/8. 1902. [8/7. 1910].

Everard Steele, Paris, *Die Herstellung eines für die Verwendung zu Sicherheitssprengstoffen geeigneten Nitroproduktes aus Harz.* *Harz* wird in inniger Mischung mit Cerealien-, bezw. *Stärkemehl* in Salpetersäure ohne Anwendung von Schwefelsäure nitriert. Das Mehl nimmt an der Nitrierung teil, und seine Ggw. bewirkt, daß das Harz vollständig der Nitrierung zugänglich wird. Es bildet sich ein gelb bis gelborange gefärbter, auf der S. schwimmender poröser Kuchen, der sich unter dem Mikroskop als amorphe, homogene M. darstellt.

Kl. 78f. Nr. 224191 vom 2/7. 1909. [9/7. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 223451 vom 6/2. 1909; C. **1910**. II. 428.)

Hans Beck, Oberhausen, Rhld., *Pyrophore Metallegierungen aus den seltenen Erdmetallen und Quecksilber.* Die seltenen Erdmetalle in ihren Quecksilberlegierungen können teilweise ersetzt werden durch die leicht schmelzbaren Metalle Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium, Aluminium, Blei, Zinn und Wismut u. durch die schwerer schmelzbaren Metalle Kupfer, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Eisen, Nickel und Kobalt oder durch beliebige Gemische dieser sämtlichen Metalle untereinander, ohne daß gewisse pyrophore Eigenschaften der Quecksilberlegierungen, wie die Selbstentzündlichkeit an der Luft, beeinträchtigt werden. Ferner können den Legierungen geeignete Zusätze von beliebigen Füllstoffen, wie Kieselgur, feinkörniger Sand, Ton u. dgl., beigefügt werden.

Kl. 78f. Nr. 224231 vom 3/9. 1909. [11/7. 1910].

Ferdinand Krieger, Berlin, *Pyrophore Massen.* Die pyrophoren Massen bestehen aus Legierungen von *Mangan* und *Antimon*, welche über 10% Antimon enthalten, mit oder ohne Zusätzen anderer Metalle. Die Funkenbildung ist im Gegensatz zum Cereisen vorteilhafter, insofern, als anstatt eines Funkenbündels beim Reiben oder Kratzen außer Funken eine Art längerer Stichflamme entsteht, wodurch es ermöglicht wird, anstatt wie bei Cereisen Reiber u. Flamme unmittelbar aneinander anordnen zu müssen, eine genügend große Entfernung zwischen den beiden herstellen zu können, so daß die gehärteten Reiber geschont werden.

Kl. 80b. Nr. 223588 vom 14/1. 1909. [23/6. 1910].

Ernst Wirth, Langendreer i. W., *Verfahren zur Gewinnung eines zu Straßenbauzwecken geeigneten Teerproduktes.* Das Verf. besteht darin, daß *Steinkohlenteerpech* mit mehr als 6% bis zu 30% der aus den hochsd. Steinkohlenteerölen sich in der Kälte abscheidenden festen hochschm. Prodd., nachdem dieselben ganz oder teilweise vom Öle befreit sind, verschmolzen wird. Anthracen, Carbazol, Fluoren, Phenanthren etc., oder eine Mischung dieser Prodd., wie sie als Rohanthracen oder als Abfallprodd. bei der Reinigung des Anthracens als sogenannte Anthracenrückstände gewonnen werden, lösen sich in geschmolzenem Pech in reichlichen Mengen bis zu 30%, während beim Erstarren nur etwa 5% in Lsg. bleiben, u. der übrige Teil sich ausscheidet. Das Prod. zeigt nach dem Erkalten die Eigenschaften eines mit feinstgemahlenem Füllstoff versetzten Teers, hat jedoch den für seine Verwendung sehr wesentlichen Vorteil, beim Erhitzen vollkommen zu schmelzen.

Schluß der Redaktion: den 1. August 1910.