

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 21.

23. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Madelung, *Molekulare Eigenschwingungen*. (Physikal. Ztschr. 11. 898—905. — C. 1910. II. 54.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Wroczyński, *Übersicht über Arbeiten, welche sich auf Schmelzpunktskurven binärer Mischungen mit wenigstens einer organischen Komponente beziehen*. (Vgl. WROCZYŃSKI u. GUYE, S. 857.) Die zusammenfassende Darst. enthält außer einer theoretischen Einleitung eine Bibliographie der betreffenden binären Systeme und eine Reproduktion zahlreicher Kurven. (Journ. de Chim. physique 8. 569—94. 25/10. [Juli.] Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Oddo und E. Scandola, *Über den Zustand von Substanzen in Lösungen von absoluter Schwefelsäure*. (Vgl. Gaz. chim. ital. 39. II. 44; C. 1909. II. 2115, und HANTZSCH, Ztschr. f. physik. Ch. 68. 204; C. 1910. I. 983.) Die Vff. untersuchten nach den früher beschriebenen Methoden das Verhalten von Äthern und Estern. Den Mol.-Gew.-Berechnungen wurde die Konstante $K = 68,07$ zugrunde gelegt. In den Fällen, in denen B. von Sulfosäuren oder sauren Alkylsulfaten konstatiert wird, bedürfen die kryoskopischen Resultate einer Korrektur. Alle untersuchten Äther (Äthyl-, Propyl-, normaler Butyl-, Isoamyl-, normaler Heptyl-äther und Dimethylpyron) geben in absol. H_2SO_4 saure Oxoniumsulfate, die vollständig in 2 Ionen gespalten sind. Die Werte für die gefundenen Mol.-Gew. liegen innerhalb der Versuchsfehler, im wesentlichen bei ca. 50% der berechneten. Mit Petroläther oder Ligroin läßt sich aus den H_2SO_4 -Lsgg. keine Spur von Substanz extrahieren. Die schwefelsaure Lsg. des Diäthyläthers bleibt monatelang farblos, ohne ein Öl auszuscheiden. Die Lsg. des Dipropyläthers, anfangs fast farblos, färbt sich allmählich citronengelb bis rot; zugleich scheidet sich ein harziges Prod. ab. Normaler Dibutyläther ist, in absol. H_2SO_4 gel., leicht hellgelb gefärbt. Mit W. wird der Äther aus der Lsg. unverändert ausgeschieden. Bei längerem Stehen verhält er sich wie der vorhergehende. Die Lsg. des Diisomamyläthers in H_2SO_4 färbt sich sofort gelb und wird bald dunkler; ebenso die Lsg. des normalen Diheptyläthers.

Von Estern wurden untersucht: Äthylacetat, monochloressigsäures Äthyl, Isoamylformiat, Isoamylacetat, Isoamylisobutyrat, Äthyl- und Isoamylnitrat, Isoamylnitrit, sekundäres Butylnitrat, Dimethylsulfat. Die mit essigsäurem u. monochloressigsäurem Äthyl erhaltenen Resultate zeigen, daß, im Gegensatz zur Annahme HANTZSCHS, eine Zers. beim Lösen in absol. H_2SO_4 stattfindet (beim Äthylacetat zers. sich 15,35%, beim Monochloracetat 32,9%). Da unter gleichen Bedingungen Diäthyläther sich zu 2,23% zers., so nimmt offenbar die Reaktionsfähigkeit des Moleküls gegenüber der H_2SO_4 zu, je negativer eines der beiden mit dem O verbundenen Radikale ist. Für das Äthylacetat ergab sich ein Mol.-Gew. von 55%, für das monochloressigsäure Äthyl ein solches von 62% des berechneten. Beim Lösen der Ester in absol. H_2SO_4 spielen sich drei Vorgänge ab: 1. B. des sauren

Oxoniumsulfats und Dissoziation desselben in 2 Ionen; 2. molekulare Dissoziation eines Teiles dieses Salzes; 3. partielle Zers. des Esters in 2 SS. (saures Alkylsulfat und die dem vorhandenen Radikal entsprechende S.). Die Dissoziation (2.) konnte beim Chloracetat nachgewiesen werden. — Zu denselben Ergebnissen führt die Unters. der anderen Ester. Die schwefelsaure Lsg. des Isoamylformiats ist leicht gelb und wird orangerot. Beim Eingießen in Eiswasser bildet sich bald eine ölige Trübung; das W. entfärbt Brom und gibt ein l. Ba-Salz. Ähnlich verhalten sich Isoamylacetat und Isoamylisobutytrat.

Die Salpetersäureester reagieren mit absol. H_2SO_4 energisch unter B. nitroser Dämpfe und unter Temperaturerhöhung. Gibt man die Ester in kleinen Portionen unter Kühlung zu der H_2SO_4 , so findet keine sichtbare Rk. statt. Bei längerem Stehenlassen wird die Lsg. braun. Äthyl- und Isoamylnitrat ergaben ein Mol.-Gew. von ca. 20% des theoretischen. Es findet eine vollständige Zers. statt: $NO_2R + H_2SO_4 = RHSO_4 + HNO_3$. Für das sekundäre Butylnitrat ist das Mol.-Gew. etwas größer (ca. 25%) als für die vorhergehenden Ester, ein Beweis, daß in diesem Fall das gebildete saure sekundäre Butylsulfat zum Teil in H_2SO_4 und nicht gesättigten unl., und deshalb kryoskopisch unwirksamen KW-stoff zerfällt. — Dimethylsulfat zers. sich mit absol. H_2SO_4 zu einem nicht unbeträchtlichen Teil in den sauren Ester; die erhaltenen Mol.-Geww. sind um so niedriger, je höher die Konzentration ist. Im Mittel ergab sich nach halbstündigem Schütteln eine Zers. von ca. 45% in saures Sulfat. Multipliziert man die kryoskopischen Werte mit dem hieraus sich ergebenden Korrektionsfaktor, so erhält man Mol.-Geww. von weit über 100% der berechneten. Wahrscheinlich findet B. eines komplexen sauren Sulfats, wie $(CH_3)_2(SO_4H)_2$, statt. — In einem Anhang gehen die Vf. ausführlich auf Einwände von HANTZSCH ein u. kritisieren dessen experimentelle und theoretische Ergebnisse. Schließlich werden einige Schlüsse über das allgemeine Verhalten der H_2SO_4 als Lösungsmittel gezogen; vgl. hierzu das Original. (Gazz. chim. ital. 40. II. 163—209. 13/10. [August.] Pavia. Univ. Inst. f. allg. Chem.)

BUGGE.

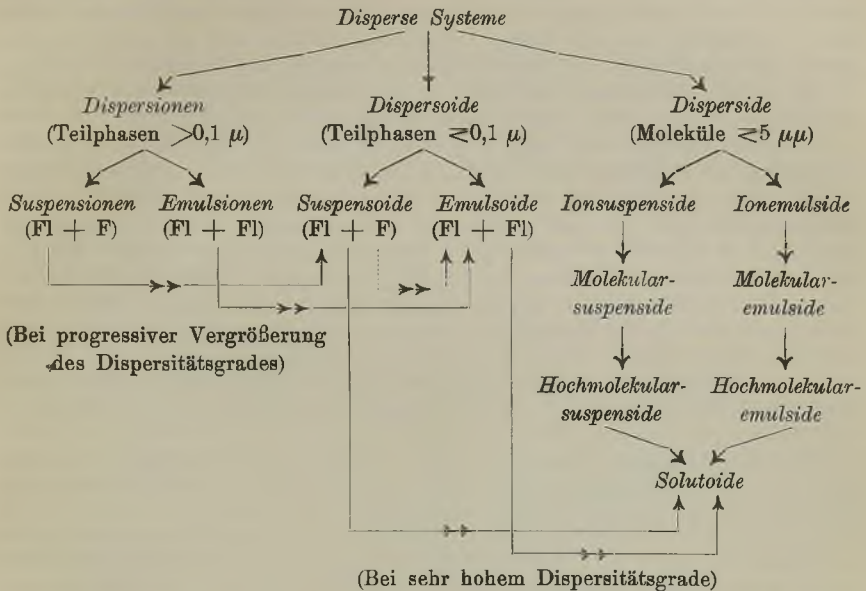
F. Schwerns, *Neue Beiträge zum Studium der Lösungen (I). Beziehungen zwischen Dichte und Refraktionsindex in binären Gemischen.* In der Formel $\frac{n-n_1}{n}$

ist n der direkt beobachtete Refraktionsindex, n_1 der nach der Formel $\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}$ berechnete, wobei n_1 , n_2 und p_1 , p_2 die Indices und Gewichte der Komponenten des Gemisches bedeuten. Ist C_v die bei der Mischung auftretende Volumkontraktion, C_n die Kontraktion der Brechungsindices, so ist $\frac{C_v}{C_n} = A$ ein für eine binäre

Mischung konstanter, von Konzentration und Wellenlänge unabhängiger Ausdruck, der mit steigender Temp. ein wenig größer wird. Die Gültigkeit der Beziehung wird an den Mischungen von Alkoholen, Fettsäuren, Aldehyden, Ketonen, Glykolen, Oxyssäuren, Äthern, Estern, Aminen und anorganischen SS. mit W. geprüft u. bestätigt. Bei cyclischen Verbb. verringert sich A mit zunehmender Verdünnung und steigt an bei Wahl von Körpern mit größerem Molekularvolumen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 875—82. 5/10. [Juli.] Lüttich. Inst. f. allg. Chem.) LÖB.

P. von Weimarn, *Zur Systematik der dispersen Systeme.* Die von WOLFGANG OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291; 3. 26; C. 1907. II. 120; 1908. II. 842) vorgeschlagene Systematik der dispersen Systeme, beruhend auf der Auffassung kolloider Lsgg. als zweiphasiger Systeme, betrachtet Vf. als die natürlichste von allen bis jetzt vorgeschlagenen. Es folgt aus ihr mit voller Klarheit die Allgemeinheit der Kondensationsmethode zur Herstellung kolloider

Lsgg. Trotzdem aber weist sie einen wesentlichen Mangel auf, welcher darin besteht, daß OSTWALD Lsgg. hochmolekularer fester Körper (wie z. B. der Eiweißstoffe) als disperse Systeme zweier beschränkt mischbarer fl. Phasen auffaßt. Dieser Umstand veranlaßt Vf., folgendes Schema der Systematik disperser Systeme vorzuschlagen:



In diesem System ist nur noch der angedeutete Übergang von den Suspensoiden zu den Emulsoiden zu erläutern. Vf. stellt sich denselben folgendermaßen dar: Die in einem Dispersionsmittel befindlichen dispersen Kryställchen eines festen Stoffes lösen in ihrer Oberflächenschicht das Dispersionsmittel auf. Diese Oberflächenschicht wird aber ihrerseits von dem Dispersionsmittel aufgelöst, so daß eine Schicht gesättigter Lsgg. der Kryställchen deren Kern stets umgibt. Mit steigendem Dispersitätsgrade der Kryställchen wird das Dispersionsmittel immer mehr in den festen Kern derselben eindringen und dessen Form verzehren, die sich allmählich der Kugelgestalt nähern wird. Der Unterschied zwischen Suspensoiden und Emulsoiden wird also mit steigendem Dispersitätsgrade der dispersen festen Phase allmählich verwischt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 155—57. 21/9. Petersburg. Berginstitut.)

V. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn, *Über Krystallisationsbedingungen des Agar-Agar und der Gelatine im Zusammenhange mit dem Mechanismus der Gelatinierungsprozesse*. Gewöhnlich werden wss. Lsgg. der Gelatine, des Agar-Agar, des Hühnereiwisses und ähnlicher hochmolekularer Stoffe als typische Emulsoide, also zweiphasische Systeme aus Fl. + Fl. aufgefaßt, und die Gelatinierungsprozesse solcher Lsgg. als Entmischungsvorgänge zweier beschränkt mischbarer fl. Phasen betrachtet. Erst LEWITES hat auf die Ähnlichkeit dieser Gelatinierungsprozesse mit denjenigen der Krystallisation hingewiesen. Vf. geht noch weiter in dieser Richtung u. behauptet, beide Prozesse seien nicht nur ähnlich, sondern vollkommen identisch. Dies folgt daraus, daß die Prozesse des Niederschlagens wss. Lsgg. der Gelatine und des Agar-Agar durch Zusätze von A. vollkommen identisch mit der B. von Sus-

pensionen und Emulsionen verlaufen, die beim Vermischen wss. Lsgg. krystallinischer Stoffe mit A. stattfinden. Versetzt man nämlich eine gesättigte Lsg. von $MnSO_4$ mit dem fünffachen Volumen von A. und durchmischt sie kräftig, dann entsteht eine Emulsion, die sich bald in zwei Schichten trennt, von denen die eine mit der Zeit Krystalle von $MnSO_4$ absetzt. Wiederholt man diesen Vers. mit mehr und mehr verd. $MnSO_4$ -Lsgg., so erhält man um so stabilere Emulsionen u. Emulsoide. Schließlich bei sehr großen Verdünnungen bilden sich auf einmal Suspensionen und Suspensoide, die beim Stehen einen mikrokrySTALLINISCHEN Nd. absetzen. — Die stabilen Emulsionen von $MnSO_4$ in A. erstarren beim plötzlichen Abkühlen zu Gallerten, die aus mkr. oder ultramkr. Sphärolithen aufgebaut sind.

Werden ihrerseits wss. Lsgg. von Gelatine oder Agar-Agar durch A. gefällt, so bestehen die gebildeten Ndd. aus Konglomeraten runder oder ovaler Sphärolithe, die ebenfalls aus sichtbaren oder kaum sichtbaren kleinsten Krystallkörnern zusammengesetzt sind. Je nach der Menge des zugesetzten A., kann Gelatine und Agar-Agar in Gestalt von Emulsionen u. Suspensoiden erhalten werden. Bei sehr geringen Gelatinekonzentrationen (0,1—0,001%) und großen A.-Mengen (6—12 Volumina) erhält man beständige Suspensoide, die eine schwache oder gar keine Opaleszenz aufweisen. Durch wiederholtes Aufkochen solcher Suspensoide von Gelatine und Agar-Agar, gelang es Vf., kleine Mengen von Ndd. zu bekommen, die aus kleinsten Krystallkörnern bestanden (bei 2000-facher Vergrößerung). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 653—57. 24/7. Petersburg. Berginstitut.) v. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn, *Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Festigkeit chemischer Verbindungen im Zusammenhang mit der Frage über die Zersetzung der Elemente.* Vf. betrachtet zwei Arten disperser Systeme:

Systeme:	disperse Phase:	Dispersionsmittel:
I	fester, unl., krystallinischer Stoff	Flüssigkeit
II	fester, nicht flüchtiger, krystallinischer Stoff	Leere.

Wegen der Nichtexistenz absolut unl. und auch absolut nicht flüchtiger Stoffe müssen in beiden Systemen zwei Arten disperser Phasen unterschieden werden, und zwar die überwiegende gewöhnliche β -disperse Phase und die der Löslichkeit oder der Flüchtigkeit des festen Stoffes entsprechende, molekular- und iondisperse α -Phase. — Betrachtet man zuerst die dispersen Systeme erster Art, so wird die chemische Festigkeit ihrer β -dispersen Phasen vor allem durch deren Dispersitätsgrad beeinflusst. Und zwar werden wenig stabile, chemische Verb., wie z. B. Krystalhydrat, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, mit steigendem Dispersitätsgrade derselben gelockert und in sogen. Adsorptionsverb. verwandelt. Die Stabilität der chemischen Zus. der α -dispersen Phasen wird dagegen hauptsächlich durch die Konzentration dieser Phasen beeinflusst. Mit steigendem Verdünnungsgrad erleidet nämlich die β -Phase eine allmähliche Umwandlung in die α -disperse Phase. Ist diese Umwandlung vollzogen worden, und vermindert man weiter die Konzentration der α -Phase, so wird sie unter dem Einflusse der lösenden Kräfte des Dispersionsmittels immer vollständiger in entsprechende Ionen zerlegt. Demnach bewirkt die Vergrößerung des Dispersitätsgrades zunächst eine Lockerung der chemischen Verb. und nachher eine weitgehende Spaltung derselben.

Werden diese Betrachtungen auf disperse System zweiter Art übertragen, so führen sie zu dem Schlusse, daß chemische Elemente teilweise dissoziieren müssen, falls die Konzentration ihrer α -Phase außerordentlich klein wird.

Hieran knüpft Vf. einige Gedanken über die Natur der „Leere“. Er nimmt an, daß die Energie den Raum ununterbrochen ausfüllt. Für unsere Gefühle er-

scheint aber diese Ausfüllung ungleichartig, d. h. verschiedene Raumteilchen wirken mit verschiedener Intensität auf unsere Gefühlsorgane. Mit anderen Worten, der Raum ist mit Energie ausgefüllt, die für unsere Gefühlsorgane einen knotenartigen Bau hat. Der Mensch und ein Atom der Materie sind in gleichem Maße energetische Knoten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 93—96. 17/8. Petersburg. Berginstitut.)
V. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn, *Einfluß des Dispersitätsgrades eines festen kristallinen Körpers auf dessen Schmelztemperatur.* Die freie Oberflächenschicht eines Krystalls ähnelt gewissermaßen der inneren Schicht einer stark komprimierten Fl., u. andererseits die Oberflächenschicht einer Fl. ähnelt der inneren Schicht eines stark komprimierten Gases. Demnach werden feste Stoffe mit steigendem Dispersitätsgrade reaktionsfähiger, also flüchtiger, löslicher und leichter schmelzbar. — Die Struktur und die Eigenschaften der freien Oberfläche eines festen Krystalls werden hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt: durch die einseitige Wrkg. vektorialer, molekularer Anziehungskräfte auf die Molekeln der Oberflächenschicht und durch die kinetisch-molekulare Prozesse, die sich in jeder freien Oberfläche abspielen. Durch den ersten Faktor wird der auf die Oberflächenschicht wirkende „capillare Druck“ erzeugt; der zweite Faktor vermindert den Orientierungsgrad der Molekeln der Oberflächenschicht, vermindert also die D. derselben, wie dies von CHOLODNY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 585; 38. 129; C. 1906. II. 1471) für disperses Silber und Selen festgestellt wurde. Beide Faktoren wirken auf die Oberflächenschicht im entgegengesetzten Sinne; bei hohen Dispersitätsgraden ist der Einfluß des zweiten Faktors der dominierende, und deshalb werden die FF. fester Stoffe mit steigendem Dispersitätsgrade derselben gewöhnlich erniedrigt. — Nun löst aber die Oberflächenschicht eines Krystalls das Dispersionsmittel bis zur Sättigung auf, sie wird also chemisch heterogen, und diese Heterogenität bedingt ebenfalls eine Erniedrigung des F. des Krystalls. — Auf die Gestaltung der physikalisch-chemischen Eigenschaften disperser Phasen übt also den wesentlichen Einfluß nicht der Capillardruck, sondern die Desorientierung der Molekeln ihrer Oberflächenschichten und die chemische Heterogenität derselben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 647—53. 24/7.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 205—8. Petersburg. Berginstitut.)
V. ZAWIDZKI.

Wolfgang Ostwald, *Die Untersuchung der Elektrolyte mit dem Ultramikroskop.* Vf. unterwirft einer theoretischen Diskussion die ultramikroskopischen Beobachtungen von KOSSONOGOW (Physikal. Ztschr. 10. 976; C. 1910. I. 789), die von diesem Forscher als sichtbare Vorgänge der normalen Elektrolyse aufgefaßt wurden, und die nach Meinung des Vf. nichts anderes, als *Erscheinungen der elektrischen Kolloidsynthese von Metallen und Metallhydroxyden, verbunden mit elektrophoretischen Wanderungen*, darstellen. Die wichtigsten Gründe für diese Auffassung beruhen auf folgenden Tatsachen: 1. Auf der Unwahrscheinlichkeit der ultramkr. Sichtbarmachung gel. Moleküle und Ionen, auch wenn dieselben von einer ansehnlichen Wasserhülle umgeben wären. — 2. Auf der von TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 65. 240; C. 1910. I. 1776) gemachten Beobachtung, daß manche Metalle, unter anderen das von KOSSONOGOW zu Elektroden benutzte Ag und Pb, auch ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes bei Berührung mit W. kolloide Lsgg. geben können. — 3. Auf dem Auftreten des von KOSSONOGOW beobachteten „freien Kathodenraumes“ in unmittelbarer Nähe sich freiwillig auflösender Bleisplitter. — 4. Auf dem Entsprechen der von KOSSONOGOW festgestellten starken Vermehrung der Ultramikronen beim Durchschicken eines Stromes — den Vorgängen der elektrolytischen Zerstäubung, die makroskopisch

schon bei Potentialunterschieden von 4 Volt beobachtet wurde. — 5. Auf der ebenfalls nachgewiesenen Zerstäubbarkeit sowohl der Kathode als auch der Anode. — 6. Auf dem Wiederfinden bei verschiedensten elektrischen Zerstäubungsmethoden der sog. kritischen Spannung, bei der die Kolloidbildung erst deutlich ansetzt. — 7. Auf dem Übereinstimmen der von KOSSONOGOW beobachteten anodischen und kathodischen Ultramikronerscheinungen mit den bekannten elektrophoretischen Wanderungen kolloider Phasen etc.

Weiter werden vom Vf. die bisherigen Beobachtungen über die *kolloidsynthetischen Wrkgg. des elektrischen Stromes* kurz diskutiert und betont, daß mindestens drei verschiedene Wirkungsweisen des elektrischen Stromes dabei zu beobachten sind. Einerseits existieren die *Entladungszerstäubungen* in Gasen und fl. Dispersionsmitteln; hiervon sind zu unterscheiden die *elektrolytischen Zerstäubungen*. Zu diesen elektrolytischen Zerstäubungen gehören die Verss. von KOSSONOGOW. Diese beiden Methoden sind Dispersionsmethoden im Gegensatz zu der elektrischen Kondensationsmethode, der *elektrochemischen Kolloidsynthese*.

Es wird auf die verschiedenen *Theorien der elektrischen Dispersionsmethoden* eingegangen und denselben eine neue allgemeinere Theorie gegenübergestellt, die Vf. als „elektrocapillare“ bezeichnet, und deren Prinzip auf den Beziehungen der elektrischen Energie zu der Oberflächenenergie zweiter Art beruht. Die Zerstäubungserscheinungen werden als Wrkgg. der Umwandlung von Wärme, chemischer und elektrischer Energie in diese Oberflächenenergie aufgefaßt, deren äußeres Charakteristikum in der expansiven Oberflächenspannung besteht, und deren Umwandlung in andere Energieformen von einer Oberflächenvergrößerung begleitet wird. Die Entstehung und der Dispersitätsgrad der hier in Frage kommenden dispersen Phasen werden weiterhin geregelt durch die gleichzeitige Wrkgg. der normalen positiven oder kontraktiven Oberflächenspannung zwischen Metall u. Dispersionsmittel.

Hinsichtlich der Frage nach einer Beziehung zwischen den KOSSONOGOWschen Teilchen und den „Ionen“, weist Vf. zunächst darauf hin, daß bereits zwei Ionenbegriffe existieren, die elektrolytischen Ionen, die dem FARADAYschen Gesetze unterworfen sind, und die Gasionen, die ganz anderen, eigenen Gesetzen gehorchen. Es ergibt sich hieraus, daß der allgemeine Begriff des Ions nur die Elemente eines materiellen Trägers und Transportmittels elektrischer Energie enthält. In diesem Sinne sind auch Kolloide, sowie überhaupt elektrophoretische disperse Phasen als Ionen zu bezeichnen, d. h., daß es Ionen sehr verschiedener Dispersitätsgrade geben kann, oder daß der Ionenbegriff unabhängig vom Dispersitätsgrade ist. — Weiter geht Vf. auf die schon jetzt häufig gepflegte elektrochemische Behandlung des Ionenbegriffs bei Kolloiden ein, weist auf die Ähnlichkeiten in dem Verhalten kolloider Ionen mit den Eigenschaften von Gasionen hin, die z. B. in dem vorwiegend einseitigen materiellen Transport der elektrischen Energie, ferner in der Übereinstimmung der nach EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI berechneten Dimensionen etc. liegen. Es ergibt sich der Schluß, daß kolloide Ionen Ähnlichkeiten sowohl mit elektrolytischen als auch mit Gasionen haben, also eine gewisse Mittelstellung zwischen beiden einnehmen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 132—55. 21/9. Leipzig.) V. ZAWIDZKI.

H. Pélabon, *Über Ketten von Antimon mit Antimon-seleniden*. Taucht man in eine salzsaure Lsg. von Antimontrichlorid zwei Elektroden, von denen die eine aus reinem Antimon, die andere aus einer Legierung von Antimon und Selen besteht, so erhält man eine Kette, deren negativen Pol das reine Sb bildet. Bei konstanter Temp. und offenem Stromkreis nimmt die EMK. des Elementes im Dunkeln einen bestimmten invariablen Wert E_0 an. Beleuchtet man die positive

Elektrode plötzlich, so wächst die EMK. auf einen gewissen Betrag E_1 , nimmt bei andauernder Belichtung wieder ab und fällt schließlich (nach etwa 20 Min.) wieder auf E_0 . Hört die Beleuchtung der positiven Elektrode auf, so nimmt die EMK. ab bis zu einem bestimmten Wert E_2 , wächst dann langsam u. erreicht nach etwa 1 Stde. wieder E_0 . Diesen Wert behält sie bei, wenn die Dunkelheit fort dauert. Bei geschlossenem Stromkreis variiert die EMK. des Elementes in noch weiteren Grenzen. Nach einiger Zeit nimmt sie im Dunkeln einen unveränderlichen Wert e_0 an, der noch unter dem liegt, den sie bei offenem Stromkreis haben würde. Belichtet man die positive Elektrode, so wächst die EMK. bis e_1 und nimmt bei fortgesetzter Beleuchtung anfangs schnell, dann langsamer ab, bis sie bei einem neuen Wert e_0' angelangt ist, der größer als e_0 ist. Unterbricht man die Beleuchtung, so erfolgt eine Abnahme der EMK. auf e_2 (unterhalb e_0), u. von diesem Wert an eine Zunahme bis e_0 .

Beide Erscheinungen werden bei den verschiedensten Zuss. der Sb-Se-Elektrode beobachtet, doch scheinen die Se-armen Gemische die empfindlicheren Ketten zu geben. Tritt Tellur an die Stelle des Se, so bleibt das Phänomen aus. An Stelle von Sb kann man als negativen Pol auch andere Metalle verwenden. Ultraviolette Strahlen reagieren nicht, blaue schwach, gelbe und rote am besten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 641—44. [10/10.*]) BUGGE.

Br. Glatzel, *Eine neue Methode zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen nach dem Prinzip der Stoßerregung. I. Mitteilung.* Bei Kuppelung zweier Stromkreise für Zwecke der drahtlosen Telegraphie kann man die aufgewandte Energie um so besser ausnutzen, je schneller die einzelne Stromerregung im primären Stromkreis erlischt. Zur Erzielung derartiger Typen von Erregung, sogenannter *Stoßerregung*, dienen *Löschfunkenstrecken*. Vf. will das Leitvermögen der Funkenstrecke dadurch zum schnellen Verschwinden bringen, daß er die gebildeten Metallionen durch chemische Bindung aus der Funkenstrecke entfernt. Derartige Effekte glaubt er bei Wasserstofffunkenstrecken mit Ni-Elektroden vor sich zu haben, bei welchen er eine gute Stoßerregung erhält. Oberhalb einer kritischen Temp. ändert sich die Form der Entladung, und die Stoßerregung verschwindet. Die Kuppelung zwischen Primär- und Sekundärkreis, die für den elektrischen Nutzeffekt maßgebend ist, ist eine recht gute. (Physikal. Ztschr. 11. 886—90. 15/10. [Februar.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) BYK.

Br. Glatzel, *Eine neue Methode zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen nach dem Prinzip der Stoßerregung. (II. Mitteilung.)* Die kritische Temp. (s. vorsteh. Ref.) wird hier mit Hilfe von Thermoelementen bestimmt und dadurch charakterisiert, daß bei ihr ein Umschlag im Vorzeichen der Temperaturdifferenz der beiden Elektroden der Funkenstrecke auftritt. Gleichzeitig wird dabei die Entladung zum Glimmlicht. Spektralaufnahmen der beiden Entladungsformen zu beiden Seiten der kritischen Temp. werden vom Vf. im Sinne seines theoretischen Gesichtspunktes (s. vorsteh. Ref.) gedeutet. Bei Ag und Cu ist die Stoßerregung nicht so gut, was auf eine Verschiedenheit der chemischen Verwandtschaft von deren Ionen zum Wasserstoff zurückgeführt wird. Ein Glimmlichtoszillogramm zeigt, wie vollkommen man unter Beachtung der Resultate der Unterss. die *Stoßerregung* realisieren kann. (Physikal. Ztschr. 11. 890—94. 15/10. [September.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) BYK.

Br. Glatzel, *Weitere Beiträge zur Frage der Löschwirkung von Wasserstofffunkenstrecken in Hochfrequenzkreisen im Zusammenhang mit optischen Bestimmungen.* Die elektrischen Unterss. der beiden letzten Ref. (vgl. vorstehend) werden durch

Spektralaufnahmen optisch ergänzt. Es ergibt sich insbesondere, daß bei reiner Stoßerregung keine Verbreiterung der H-Linien auftritt, die bei anderen Erregungsformen zu beobachten ist. Ein Dopplereffekt im Spektrum des Elektrodenmetalles konnte innerhalb der Funkenstrecke nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Physikal. Ztschr. **11.** 894—96. 15/10. [September.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) BYK.

G. Rümelin, *Anordnung zur Erzeugung von Röntgenstrahlen konstanter Intensität.* Da das Ionisationsvermögen eine Röntgenstrahlung mit dem Drucke im Entladungsgefäß variiert, so wurde zur Erregung einer konstanten Strahlung durch dasselbe Luft hindurchgepumpt. Hierzu diente eine Hg-Pumpe. Um indes den Druck nicht zu hoch werden zu lassen, brachte Vf. die Röntgenröhre statt direkt mit der Außenluft mit einem Glasballon (Vorvakuum) in Verb., aus welchem die einströmende Luft zum größten Teile wieder mit Hilfe einer Gaedepumpe entfernt wurde, ohne die Röntgenröhre zu passieren. Das durch den Abfall eines WILSON'schen Elektroskops gemessene Ionisationsvermögen der Strahlung wurde etwa 40' nach Beginn des Evakuierens konstant. (Physikal. Ztschr. **11.** 908—9. 15/10. [2/9.]) BYK.

F. Klingelfuß, *Die Einrichtung zur Messung der Röntgenstrahlen mit dem Sklerometer.* Die Härte der Röntgenstrahlen ist um so größer, je größer die Spannung der gedämpften elektrischen Welle in der Mitte der Sekundärspule ist. Ein hier angelegtes Hitzdrahtvoltmeter wird mit Hilfe der üblichen Härteskala, der Benoistskala, geeicht und nunmehr als *Sklerometer* (Härtemesser) bezeichnet. Die neue Skala steht in direkter Proportionalität zum chemischen Effekt der Röntgenstrahlen. (Physikal. Ztschr. **11.** 917—18. 15/10. [6/9.*] Basel.) BYK.

E. Goldstein, *Über einfache Anordnungen zur Erzeugung von Kanalstrahlen.* (Physikal. Ztschr. **11.** 873—80. — C. 1910. II. 1118.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Zeeman und B. Winawer, *Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien im Zusammenhange mit dem Spektrum der Sonnenflecken.* (III. Mitteilung.) Die Arbeit ergänzt die beiden vorigen Mitteilungen (S. 542 u. 627) namentlich in bezug auf den Polarisationszustand der aufgespaltenen Linien, was von überwiegend physikalischem Interesse ist. (Physikal. Ztschr. **11.** 880—86. 15/10. [1/10.] Amsterdam.) BYK.

Anorganische Chemie.

Ph. A. Guye und G. Druginin, *Neue Revision des Atomgewichts des Stickstoffs und genaue Analyse des Stickstoffperoxyds.* Das Resultat der Unters., deren analytische und präparative Einzelheiten sich der auszugsweisen Wiedergabe entziehen, ist die Best. des Atomgewichts von N zu 14,009—14,010. Es ist nicht kleiner als 14,005, sehr wahrscheinlich nicht kleiner als 14,008. Der Wert 14,01 der internationalen Tabelle wird durch die Verss. der Vff. gut bestätigt. Das reine N_2O_4 schmilzt bei $-9,6^\circ$ und siedet bei 22° . Die Analyse wurde so ausgeführt, daß eine abgewogene Menge N_2O_4 durch einen elektrisch glühenden Eisendraht zersetzt, der entstandene Stickstoff ausgepumpt und seine Menge durch die Gewichtsabnahme bestimmt wurde. Der abgespaltene O ergab sich aus der Gewichtszunahme (als FeO) nach Entfernung des N gegenüber dem evakuierten App. vor der Einfüllung von N_2O_4 . Die Arbeit enthält weiter Angaben über Stabilität und Dissoziationsverhältnisse der Stickoxyde. (Journ. de Chim. Physique **8.** 473—514. 25/10. [Juni.] Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

H. Stanley Allen, *Die photoelektrische Ermüdung von Metallen.* (Philos. Magazine [6] 20. 564—73. Okt. — C. 1910. II. 634.) SACKUR.

John Satterly, *Einige Versuche über die Absorption von Radiumemanation durch Cocosnußkohle.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 16. 584; C. 1908. II. 1631.) Die bereits früher benutzte Methode, Ra-Emanation durch Cocosnußkohle zu absorbieren, wird einer eingehenden Prüfung unterzogen. Vor allem sollte untersucht werden, ob die von der Kohle aufgenommene Emanationsmenge stets dem Emanationsgehalt der Luft proportional ist, oder ob die Kohle allmählich einem Sättigungszustande zustrebt. Die nach der früher beschriebenen Methode ausgeführten Versuche zeigten, daß letzteres der Fall ist. Nur beim Durchstreichen von Luft durch schwache Radiumlösungen u. bei nachheriger Absorption durch Kohle ist bei kurz dauernden Verss. die absorbierte Menge proportional der Stärke der Lsg. Die absorbierte Menge ist von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft unabhängig. Bei raschem Strömen der Luft u. langer Versuchsdauer ist die Absorption selbst durch dicke Schichten von Kohle unvollständig. (Philos. Magazine [6] 20. 778—88. Okt. [17'6.] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

S. B. Milner, *Das Seriumspektrum des Quecksilbers.* Es werden einige neue Messungen über das Spektrum eines im Vakuum brennenden Quecksilberbogens mitgeteilt. Das beobachtete Spektrum ist durch das vollständige Fehlen eines kontinuierlichen Untergrundes charakterisiert, ferner durch die Beobachtung sehr scharf ausgeprägter Linien, welche die Fortsetzung verschiedener Serien des Quecksilberspektrums bilden. Die Messungen bestätigen vollständig das RYDBERGSche Gesetz. (Philos. Magazine [6] 20. 636—42. Oktober.) SACKUR.

Organische Chemie.

C. Paal und Christian Hohenegger, *Über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium.* Das nach PAAL, AMBERGER dargestellte kolloidale Pd vermag als fl. Hydrosol große Mengen Acetylen aufzunehmen; die Adsorptionsfähigkeit für C_2H_2 übertrifft beträchtlich die für Wasserstoff beobachtete (PAAL, GERUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 805; C. 1908. I. 1525). Wie der Wasserstoff, so wird auch das Acetylen anfangs rasch adsorbiert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß letzteres auch vom W. reichlich aufgenommen wird; bei Zimmertemp. löst reines W. ein ihm gleiches Volumen Acetylen. Aus diesem Grunde wurde von dem Volumen des adsorbierten Gases stets ein dem verwendeten W. entsprechendes Volumen in Abzug gebracht und nur der Rest als vom Palladium adsorbiert angesehen. Da jedoch bei den Verss. kein reines W. vorhanden ist, so sind die ermittelten Werte sicher eher zu niedrig als zu hoch. — Während die Adsorption des H_2 durch Palladiumhydrosol spätestens nach 40 Stdn. beendet ist, dauert dieser Vorgang beim Acetylen mehrere Tage. Wenn die Adsorption des Acetylen bei Zimmertemp. zu Ende ist, werden unter dem Einfluß von Wärme (40—70°) und geringem Druck neue Mengen des Gases von Pd aufgenommen, die auch nach Herst. der ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse vom Metall nicht mehr abgegeben werden. Erklärlich wird dies durch die Beobachtung, daß das Acetylen nicht nur adsorbiert, sondern zum Teil in flüchtige und nichtflüchtige, fl. und feste Polymerisations- oder Kondensationsprodd. umgewandelt wird, ein Vorgang, der sich nur langsam vollzieht und offenbar durch Wärme und Druck befördert wird. Ist ein Teil des adsorbierten Acetylen kondensiert, so werden

wieder neue Mengen des Gases aufgenommen, bis schließlich ein Endzustand erreicht ist.

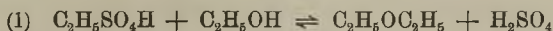
Die Art der Umwandlungsprodd. konnte wegen ihrer geringen Menge noch nicht aufgeklärt werden. — Läßt man die mit Acetylen beladenen Palladiumhydrosole an der Luft stehen, so geben sie, besonders rasch in der Wärme, das adsorbierte, chemisch nicht veränderte Acetylen wieder ab. Werden diese Palladiumsole dann wieder in eine Acetylenatmosphäre gebracht, so absorbieren sie nur mehr wenig Gas. Diese Schwächung ist jedenfalls auf die festen, nichtflüchtigen Umwandlungsprodd. zurückzuführen, welche die Palladiumpartikelchen einhüllen. — Das verwendete Acetylen wurde durch Waschen mit einer H_2SO_4 enthaltenden $CuSO_4$ -Lsg. gereinigt. Vff. beschreiben im Original die einzelnen Verss., die in der Gasbürette u. im Schüttelrohr ausgeführt wurden; die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Ver- suchs- dauer	Gewicht des ange- wandt. Pd g	Adsorbiert. C_2H_2 (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des adsor- biert. C_2H_2 g	Adsorbiert. C_2H_2 auf 100 Tle. Pd	Moleküle C_2H_2 auf 1 Atom Pd	Volumina C_2H_2 auf 1 Volumen Pd
1	2h 25'	0,05	7	0,008 185	16,37	0,67 : 1	1651 : 1
2	132h	0,1	26,38	0,030 847	30,84	1,26 : 1	3110 : 1
3	205h 30'	0,15	48,5	0,056 71	37,82	1,54 : 1	3816 : 1
4	188h	0,15	59,65	0,069 73	46,49	1,90 : 1	4690 : 1
5	40h	0,15	51,4	0,060 1	40,06	1,64 : 1	4044 : 1
6	141h	1,0	177	0,207	20,7	0,85 : 1	2088 : 1
7	348h	1,0	91,23	0,106 64	10,66	0,44 : 1	1075 : 1
8	44h	0,1	20,06	0,023 457	23,46	0,96 : 1	2365 : 1

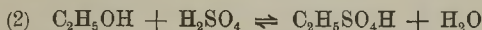
Nach Beendigung von Vers. 3 wurde die Pd-Acetylenlsg. ausgeäthert. Beim Verdunsten hinterblieb eine kleine Menge eines halbfesten, gelblichen, amorphen Rückstandes von eigenartigem, an ungesättigte KW-stoffe erinnerndem Geruch. Der nach längerem Stehen geruchlos u. fester gewordene Rückstand ist ll. in $CHCl_3$ u. CS_2 , wl. in A., fast unl. in W. — Nach Vers. 6 wurde der Inhalt des Schüttelrohres destilliert. Das wss. Destillat enthielt nur wenig fl. Öl. Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Ausäthern ein sich fettig anführender, amorpher Körper (0,007 g) gewonnen werden. — Vers. 8 ist mit Glycerin als Lösungsmittel des Pd ausgeführt. Die Löslichkeit des C_2H_2 in Glycerin wurde bestimmt nach 2½-tägiger Berührung unter gelegentlichem Druck und Schütteln; 10 ccm Glycerin lösten 13,5 ccm H_2H_2 (16°, 741 mm). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2684—91. 22/10. [3/10.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und Christian Hohenegger, Über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz. Fein verteiltes Pd vermag wie das kolloidale Pd (vgl. vorsteh. Ref.), große Mengen C_2H_2 zu adsorbieren. Die Verss. wurden in dem mit Gasbürette verbundenen Schüttelrohr ausgeführt. Beim ersten Verf. suspendierte man das Pd in einer verd. wss. Lsg. von protalbinsaurem Na, beim zweiten in NH_3 -haltigem W. und beim dritten in wss. A., um zu prüfen, ob das am Pd verdichtete Acetylen mit den im W. gelösten Substanzen in Rk. treten würde. Alle drei Verss. ergaben annähernd gleiche Acetylenabsorption, welche die beim kolloidalen Pd festgestellte nicht übertraf. Auch hier wird das verdichtete Acetylen zum Teil in Polymerisations- und Kondensationsprodd. übergeführt, deren Menge aber noch geringer war, als bei Anwendung von Pd-Hydrosol. Vff. beschreiben die einzelnen Verss. u. geben eine tabellarische Zusammenstellung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2692—94. 22/10. [3/10.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

B. Kremann, *Zur Kinetik der Äthylätherbildung aus Alkohol und Äthylschwefelsäure.* (Vgl. S. 443 u. 444.) Vf. untersuchte die *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Äthylschwefelsäure und Äthylalkohol*:



bei 100°, 125° und 135°. Die Rk. wird dadurch kompliziert, daß die entstandene H_2SO_4 mit überschüssigem A. nach der Gleichung:



reagiert. Da nach früheren Unterss. die Gleichgewichtskonstante dieser Rk. bekannt ist, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der ersten Rk. berechnen. Die Werte nehmen mit der Zeit stark ab und sinken um so rascher, je größer die Anfangskonzentration an Äthylschwefelsäure war. Dies alles spricht für eine katalytisch verzögernde Wrkg. des entstehenden W. Nach einiger Zeit findet Schichtenbildung statt; mit steigender Temp. wird das Entmischungsgebiet kleiner.

Für die *Theorie der Ätherbildung* aus A. mittels H_2SO_4 ergibt sich, daß bei der Temp. von 140°, welche bei der Darst. von Ä. eingehalten wird, sich im System primär das Estergleichgewicht (2) einstellt, das infolge des Überschusses an A. ganz auf der Esterseite liegt, d. h. die Hauptmenge der H_2SO_4 ist als Äthylschwefelsäure vorhanden. Infolge des Überschusses an A. sind dann die Bedingungen für die Ätherbildung nach Gleichung (1) gegeben. Bei 140° geht die Ätherbildung ziemlich rasch vor sich, um so mehr, als der gebildete Ä. durch Abdestillieren immer wieder entfernt wird. Die hierbei regenerierte H_2SO_4 reagiert mit weiteren Mengen A. Da infolgedessen sich im System mehr und mehr W. anreichert, wird einerseits infolge Verschiebung des Estergleichgewichtes der Äthylschwefelsäuregehalt immer geringer, wodurch auch die in der Zeiteinheit abdestillierende Äthermenge kleiner wird, und andererseits auch infolge der durch die katalytisch verzögernde Wrkg. des W. auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ätherbildung immer weniger Ä. gebildet. (Monatshefte f. Chemie 31. 671—85. 7/9. [21/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

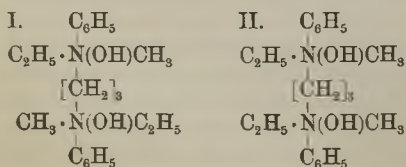
E. Wedekind und O. Wedekind, *Ein Isomeriefall mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.* 41. Mitteilung: Über das asymmetrische Stickstoffatom. (40. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1303; C. 1910. I. 2013.) Die Ggw. von zwei asymmetrischen N-Atomen im Molekül läßt zwei inaktive Stereoisomere voraussehen; Vf. haben in dieser Hinsicht ditertiäre Basen der Trimethylenreihe untersucht. Das Trimethylen-bis-phenyläthylmethylammoniumjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{J})\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{N}(\text{J})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$, tritt in zwei Formen auf, deren Zersetzungspunkte eine Differenz von 44° aufweisen. Diese Isomerie erhält sich in den Derivaten. Besonders charakteristisch sind die beiden Chloroplatinate, welche sich zwar ungefähr bei derselben Temp. zers. und demselben Krystallsystem angehören, aber trotzdem verschieden sind; auch die Chloraurate und Pikrate sind verschieden. Die d-Camphersulfonate sind sich so ähnlich in bezug auf Krystallhabitus, Zersetzungspunkte u. optisches Drehungsvermögen, daß man an Identität glauben könnte; doch zeigt sich die tatsächlich bestehende Verschiedenheit bei der Überführung in die beiden verschiedenen Chloroplatinate. Die d-Bromcamphersulfonate sind verschieden.

Alle Bemühungen, die verschiedenen Salzpaare ineinander überzuführen, waren bisher vergeblich, wenn auch zuweilen Andeutungen für eine teilweise eingetretene Umlagerung konstatiert werden konnten. — Eine der beiden isomeren Basen sollte im Sinne der LE BEL-VAN'T HOFFSchen Lehre dem Traubensäuretypus (I.) entsprechen, also spalthar sein, die andere dem Typus der Mesoweinsäure (II.). Zur

Prüfung dieser Forderung wurden die Bis-d-camphersulfonate u. Bis-d-bromcamphersulfonate der fraktionierten Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln unter wechselnden Bedingungen unterworfen; eine Aktivierung ist indessen bisher nicht gelungen, auch nicht mit Hilfe von saurem d-weinsaurem K, d-Weinsäure oder von saurem d-weinsaurem Ag. Die Frage, welches Salz dem Traubensäure-, welches dem Mesowensäuretypus entspricht, muß daher vorläufig unerledigt bleiben. Übrigens ist Spaltung der stereoisomeren Dialkylbernsteinsäuren, -glutarsäuren u. -adipinsäuren, mit denen die untersuchten Basen zu vergleichen sind, auch bisher noch nicht gelungen. — Weitere Isomere bei analog zusammengesetzten diquartären Ammoniumbasen wurden bisher nicht beobachtet. Wegen der Zersetzlichkeit der Halogensalze mit größeren Gruppengewichten empfiehlt es sich, mit den Salzen anderer Anionen zu arbeiten (Perchlorate, Camphersulfonate), welche zum Teil beständiger sind.

Trimethylen-bis-[phenyläthylmethylammoniumjodide], aus Trimethylen-bis-äthylanilin entweder durch Einw. von Methylsulfat und Umsetzung des methylschwefelsauren Salzes mit KJ, oder direkt durch Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl. Das erforderliche *Trimethylen-bis-äthylanilin* (N,N'-Diäthyltrimethylenanilin von FRÖHLICH) wurde bereitet durch Erhitzen von Trimethylenbromid mit Äthylanilin auf 100°; Kp.₂₀ 240—242°. — Löst man das nach der zweiten der angegebenen Darstellungsweisen gewonnene Jodid aus möglichst wenig sd. A. um, so schm. der zuerst ausfallende Teil unter Zers. gegen 200°, während das aus den alkoholischen Mutterlaugen mit Ä. zur Abscheidung kommende Salz den Zersetzungspunkt 153° zeigt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des höheren schm. Teiles aus sd. A. erhält man schließlich ein Prod. vom konstanten Zersetzungspunkt 222° (Mesosalz). — Aus dem leichter l. Anteil läßt sich durch Behandeln mit k., konz. Sodalsg. und Umkrystallisieren aus h., absol. A. ein farbloses, krystallinisches Jodid vom konstanten Zersetzungspunkt 177° (Parasalz) isolieren. Die kryoskopische Mol.-Gew.-Best. beider Salze wurde in Phenol ausgeführt.

Beide Jodide sind krystallisiert; das Salz vom F. 222° bildet farblose, monokline (FOCK) prismatische Krystalle. Man gewinnt aus 28 g Ditertiärbase 4 g Salz vom Zers.-Punkt 177° u. 14—15 g vom Zers.-Punkt 222°. Wesentlich ungünstiger gestaltet sich die Ausbeute an ersterem Salz bei der Darst. aus *Trimethylen-bis-methylanilin* (Kp.₁₅ 228—229°, F. 50°) und Diäthylsulfat. — Bei mehrstünd. Kochen des bei 177° sich zers. Salzes mit Amylalkohol trat fast völlige Zers. ein; beim Kochen mit konz. HCl war keine Veränderung zu bemerken. Dagegen wurde nach mehrtägigem Kochen in A. ein Salz gewonnen, das nach dem Umkrystallisieren gegen 191° unter Zers. schm. — Chloroplatinate, aus den freien Basen (aus Jodid und Ag₂O) mit HCl und Platinchlorwasserstoffsäure. Beide Salze zers. sich bei ca. 222°, nachdem bei etwa 216°, Schwarzfärbung eingetreten ist. Das Salz aus dem Jodid 222° bildet dunkelgelbe, monokline (FOCK) Tafeln, das aus dem Jodid 177° hellgelbe, monokline (FOCK) Prismen. — Durch tagelanges Kochen der salzsauren Lsg. des letzteren Chloroplatinats erhält man tafelförmige Krystalle, die indessen verschiedenen sind von dem Chloroplatinat aus Jodid 222°. Anscheinend liegt eine neue Form vor. — Chloroaurate, C₂₁H₃₂N₂Au₂Cl₃, krystallisieren weniger gut; die Isomerie bleibt auch hier erhalten.



Pikrat aus Jodid 222°, undeutliche Krystalle; F. ca. 129°. Pikrat aus Jodid 177°, längliche, durchsichtige Prismen; schm. gegen 165°; beide sind wl. in A. — Chloride u. Nitrate zeigen keine Krystallisationsfähigkeit. — *Trimethylen-bis-[phenyläthylmethylammonium-d-campher-*

sulfonat] aus Jodid 222°; Krystalle aus w. Aceton-Essigester; schm. unscharf bei 118—120°; wurde aus verschiedenen Mitteln fraktioniert krystallisiert; die Drehwerte sind im Original tabellarisch zusammengestellt; eine Spaltung in optisch-aktive Komponenten war nicht zu beobachten. — Sulfonat aus Jodid 177°, schlecht ausgebildete Kryställchen aus Essigester-Aceton; P. 116—118°. — *d*-Bromcamphersulfonat aus Jodid 222°, farbloses, krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 163°. Auch hier tritt bei der fraktionierten Krystallisation keine Spaltung ein. Bis-Bromcamphersulfonat aus Jodid 177°; amorph; spröde, hygroskopische Häute. — Das saure Tartrat der Mesobase erstarrt bei +5° zu einer glasartigen M., die bei Zimmertemp. wieder sirupös wird u. nicht zum Krystallisieren zu bringen war. — Trimethylen-bis-[phenyldimethylammoniumjodid], $C_{16}H_{28}N_2J_2$, aus Trimethylen-bis-methylanilin und Methyljodid; Nadeln aus A.; zers. sich bei 216°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2707—19. 22/10. [1/10.] Straßburg i. E. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Grace Potter Reynolds, *Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und ungesättigten, Alkoxygruppen enthaltenden Verbindungen*. Im Anschluß an die Unterss. von KOHLER (Amer. Chem. Journ. 38. 511; C. 1908. I. 225 und frühere Abhandlungen) berichtet Verfasserin über Verss. zur Ermittlung des Einflusses, den andere β -Substituenten, als KW-stoffreste, und zwar in erster Reihe Alkoxygruppen auf die Rk. zwischen ungesättigten, die Gruppe C : C : O enthaltenden Verb. und organ. Mg-Verb. ausüben. Im Anschluß daran sollte die *Verwendbarkeit von Grignards Reagens für Unterss. von Keto-Enolautomerie* geprüft werden. Der Einfluß von Alkoxygruppen wurde am *Äthoxymethylenmalonest* geprüft. Die Struktur dieser Verb. entspricht der des Benzalmalonesters, nur ist eine Phenylgruppe durch eine Äthoxygruppe ersetzt. Benzalmalonester gibt mit Phenylmagnesiumbromid β, β -Diphenylmethylmalonsäureester (Amer. Chem. Journ. 34. 132; C. 1905. II. 1021). Diese Verb. ist auch das Endprod. der Rk. zwischen Phenylmagnesiumbromid u. Äthoxymethylenmalonest. Die B. dieses Esters kann auf verschiedene Weise zustande kommen. Es könnte zuerst die Äthoxygruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt werden, und der entstandene Ester mit einem zweiten Mol. C_6H_5MgBr das Mg-Derivat des β, β -Diphenylmethylmalonesters bilden. Der Reaktionsverlauf könnte aber auch der umgekehrte sein, indem zuerst 1,4-Addition erfolgt und dann die C_2H_5O -Gruppe durch C_6H_5 ersetzt wird. Außerdem gibt es noch eine dritte Möglichkeit, bei welcher gleichfalls Benzalmalonester als Zwischenprod. gebildet wird. Am β -Äthoxypropionphenon wurde die Frage geprüft, ob in gesättigten Ketonen die C_2H_5O -Gruppe durch C_6H_5 ersetzbar ist. Dieses Keton gibt sowohl mit C_6H_5MgBr , als auch mit C_2H_5MgBr ausschließlich 1,2-Additionsprodd. Aus dieser Rk. lassen sich deshalb keine Schlüsse auf den Reaktionsverlauf bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf den Äthoxymethylenester ziehen. Von größerer Bedeutung sind die Rkk. des β -Äthoxybenzalacetophenons, das an dasselbe C-Atom eine C_6H_5 - und eine C_2H_5O -Gruppe gebunden enthält. Bei diesem Keton hängt es von der Konz. der organ. Mg-Verb. ab, welche Art von Reaktionsprodd. gebildet wird. In konz. Lsg. findet ausschließlich Addition statt, während in verd. Lsg. der Addition ein Ersatz der C_2H_5O -Gruppe folgt. Dieses verschiedenartige Verhalten wird durch die Schwerlöslichkeit der zuerst gebildeten Mg-Derivate bedingt. Ist nur eine kleine Menge Ä. zugegen, so scheiden sich die Mg-Derivate als weiße, krystallinische Substanzen aus, welche mit GRIGNARDS Reagens nicht mehr reagieren. In konz. Lsg. gibt β -Äthoxybenzalacetophenon mit C_6H_5MgBr nur ein 1,2-Additionsprod., während mit C_2H_5MgBr sowohl 1,2-, als auch 1,4-Additionsprodd. entstehen. In verd. Lsg. dagegen werden sowohl mit C_6H_5MgBr als auch mit C_2H_5MgBr 1,2-Additionsprodd. gebildet, bei denen die Äthoxygruppe durch einen KW-stoff-

rest ersetzt ist. Aus den Ergebnissen der Unters. des β -Äthoxybenzalacetophenons geht zweifellos hervor, daß bei der Rk. zwischen organ. Mg-Verbb. u. ungesättigten, eine Alkoxygruppe in β -Stellung enthaltenden Verbb. als erstes Stadium der Rk. entweder 1,2-Addition an die CO-Gruppe, oder 1,4-Addition an das konjugierte System eintritt, und daß der Addition ein Ersatz der Alkoxygruppe durch einen KW-stoffrest folgen kann, aber nicht folgen muß. Der Einfluß der β -Äthoxygruppe auf die Art der Addition von GRIGNARDS Reagens ist annähernd derselbe, wie der Einfluß der C_6H_5 -Gruppe. Dies zeigt die folgende Tabelle, welche die Mengen 1,4-Additionsprod. aus β -Äthoxybenzalacetophenon u. ähnlich konstituierten Verbb. in Prozenten der Reaktionsprod. enthält.

	Mit C_6H_5MgBr	Mit C_2H_5MgBr
$C_6H_5CH : CHCO C_6H_5$	94	99
$(CH_3)_2C : CHCO C_6H_5$	hauptsächlich	—
$(C_6H_5)C(CH_3) : CHCO C_6H_5$	41	44
$C_6H_5C(OC_2H_5) : CHCO C_6H_5$	0	45
$(C_6H_5)_2C : CHCO C_6H_5$	0	18
$(CH_3)_2C : CHCOCH_3$	0	0

Experimentelles. Bei den Verss. zur Prüfung der Verwendbarkeit von GRIGNARDS Reagens für die quantitative Best. der Enolmodifikation tautomerer Substanzen wurde *Formyläthylphenylketon* (CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3277) benutzt. Dieses Keton ist durch Umkrystallisieren aus verd. A. nur schwer zu reinigen, leicht dagegen durch Dest. bei vermindertem Druck (Kp.₃₅ 155°). Die Versuchsanzordnung entsprach im wesentlichen der von ZEREWITNOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2023; G. 1907. II. 97) angegebenen, doch war es erforderlich, in einer N-Atmosphäre zu arbeiten. In Amyläther ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. Dies ergibt sich aus der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher Luft in Äthyläther und in Amyläther als Medium absorbiert wird, und daraus, daß die Rk. zwischen Formyläthylphenylketon und Methylmagnesiumjodid in Amyläther ausbleibt, wenn kein Pyridin zugegen ist, während die Rk. in Äthyläther augenblicklich erfolgt. Die verschiedene Reaktionsfähigkeit in den beiden Medien wird nicht durch Löslichkeitsverhältnisse bedingt, da das Keton in beiden Äthern gleich unl. ist. Die Verss. zeigen, daß die Methode sich für die quantitative Best. der OH-Gruppe im Oxymethylenketon nicht eignet.

Versuche mit Oxymethylenmalonsäureester (LIEBIGS Ann. 297. 78). Das bei Einw. von C_6H_5MgBr entstehende Prod. (farblose Fl., Kp.₁₈ 185°) wurde durch C_6H_5MgBr in einen gesättigten Ester und dieser durch Verseifen mit alkoh. KOH in *Diphenylmethylmalonsäuremonoäthylester* übergeführt. Es ergibt sich daraus, daß das Reaktionsprod. *Benzalmalonester* ist.

Bei der Einw. von C_2H_5MgBr entsteht ein Prod. Kp.₁₄ 117—120°. Ist der Reaktionsverlauf der gleiche wie beim C_6H_5MgBr , so muß dieses Prod. Propylidenmalonester sein, und dieser müßte bei Einw. von C_6H_5MgBr Phenyläthylmethylmalonester geben. Es gelang nicht, den Nachweis hierfür zu erbringen. *Phenyläthylmethylmalonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5(C_2H_5)CHCH(CO_2C_2H_5)_2$, wurde quantitativ aus Benzalmalonester und C_2H_5MgBr in Ä. erhalten. Farblose Fl., Kp.₂₂ 187—188°. — *Phenyläthylmethylmalonsäure*, $C_{12}H_{14}O_4 \cdot H_2O$, wurde aus dem Ester durch Verseifen mit alkoh. KOH dargestellt. Weiße Platten (aus W.), F. 74°, ll. in A., Ä., Aceton. Geht bei 150° unter CO_2 -Abspaltung in *Phenyläthylpropionsäure*, $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5(C_2H_5)CHCH_2CO_2H$, über. F. 66° (aus Ä.), ll. in A., Ä.

Versuche mit Formyläthylphenylketon. Bei Einw. von C_6H_5MgBr entsteht *Benzalpropiophenon*, $C_6H_5CH : C(CH_3)CO C_6H_5$ (gelbe Fl., Kp.₂₃ 210—213°).

Analog verläuft die Rk. bei Einw. von C_2H_5MgBr . Das Reaktionsprod. ist eine gelbe Fl., Kp.₁₆ 137—142°, die in der Hauptsache aus *Propylidenäthylphenylketon*, $C_3H_5CH:C(CH_3)COC_6H_5$, besteht. Dies geht daraus hervor, daß bei Einw. von Br in CS_2 ein *Dibromid*, $C_{12}H_{14}OBr_2$ (weiße Nadeln, aus A., F. 67°, l. in Ä., Aceton, Chlf., wl. in Methylalkohol) gebildet wird, während bei Einw. von C_2H_5MgBr *Äthylphenylisobutyrophenon*, $C_{18}H_{20}O = C_6H_5CH(C_2H_5)CH(CH_3)COC_6H_5$, entsteht. Äthylphenylisobutyrophenon wurde zum Vergleich aus Benzalpropiofenon durch Einw. von C_2H_5MgBr dargestellt. Man erhält es zuerst als gelbe Fl., Kp.₂₀ 202 bis 204°, die nach mehrtägigem Stehen krystallisiert. Feine, weiße Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 60,5°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. *Oxim*, $C_{18}H_{21}ON$, dicke, weiße Platten (aus A.), F. 119°.

Versuche mit Äthoxymethylenmalonester. Der bei Einw. von C_2H_5MgBr entstehende Diphenylmethylmalonsäurediäthylester wurde durch alkoh. KOH in das *K-Salz des Diphenylmethylmonoäthylmalonesters*, $C_{18}H_{17}O_4K = (C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_2H_5)CO_2K$, übergeführt. Die Estersäure (F. 157°) geht beim Verseifen mit wss. KOH in *Diphenylmethylmalonsäure* (F. 190—192°) über, aus der bei 175° durch CO_2 -Abspaltung β,β -*Diphenylpropionsäure* entsteht. — Bei Einw. von C_2H_5MgBr auf den Äthoxymethylenmalonester wird *Diäthylmethylmalonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{22}O_4 = (C_2H_5)_2CHCH(CO_2C_2H_5)_2$, in einer Ausbeute von 94% gebildet. Farblose, leicht bewegliche Fl., Kp.₂₁ 138°.

Verss. mit β -Äthoxypropiofenon. β -Äthoxypropiofenon wurde dargestellt aus Dibrompropiofenon durch Kochen mit wss., alkoh. KJ-Lsg. Ausbeute 12 g aus 33 g Dibromketon. Bei der Rk. mit C_2H_5MgBr gibt es *Äthoxyäthylidiphenylcarbinol*, $C_{17}H_{20}O_2 = C_2H_5OCH_2CH_2C(C_6H_5)_2OH$. Weiße Platten (aus niedrig sd. Lg.), F. 78°, Kp.₂₁ 207°, l. in Ä., A. Daß die Verb. eine OH-Gruppe enthält, geht daraus hervor, daß bei Einw. von C_2H_5MgBr Äthan entwickelt wird, und daß das Mg-Derivat beim Zers. wieder die ursprüngliche Substanz gibt. Bei 3-stünd. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bleibt der tertiäre A. unverändert. Analog entsteht bei Einw. von C_2H_5MgBr auf β -Äthoxypropiofenon *Äthyläthoxyäthylphenylcarbinol*, $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5OCH_2CH_2C(C_2H_5)(C_6H_5)OH$. Farblose, leicht bewegliche Fl., Kp.₂₄ 151°. Ausbeute 28 g aus 33 g Keton.

Verss. mit β -Äthoxybenzalacetophenon. β -Äthoxybenzalacetophenon, $C_6H_5C(OC_2H_5):CHCOC_6H_5$, konnte aus Dibrombenzalacetophenon nach den von WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 308. 219) u. von RUHEMANN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 85. 456) angegebenen Methoden nur in geringen Ausbeuten erhalten werden. Aus dem Dibromketon kann 1 Mol. HBr leicht quantitativ durch Kochen mit Kaliumacetat abgespalten werden. Das entstehende α -Bromketon bleibt oft wochenlang fl. Es kann leicht dadurch identifiziert werden, daß es durch Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in das Pyrazolderivat übergeführt wird. Es entsteht *3,5-Diphenylpyrazol*, $C_{15}H_{12}N_2$ (Nadeln, aus A., F. 199—200°), das früher von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 116) aus Dibenzoylmethan und Hydrazin und von WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 303. 256) aus β -Äthoxybenzalacetophenon u. Semicarbazid erhalten worden ist. In besserer Ausbeute als aus dem α -Bromketon wird β -Äthoxybenzalacetophenon erhalten, wenn man festes Dibromketon allmählich einer sd., absol. alkoh. Lsg. von $NaOC_2H_5$ zusetzt. Ausbeute 70 g aus 210 g Dibromketon. Läßt man C_2H_5MgBr in der üblichen Weise auf festes β -Äthoxybenzalacetophenon einwirken und zers. die glänzend grüne Lsg. des Mg-Derivates sofort mit eishaltiger HCl, so scheidet sich zunächst ein fester Körper aus der äth. Lsg. aus. Bei langsamem Verdunsten der filtrierten, äth. Lsg. erhält man als festen Körper *Äthoxydiphenyläthylalkohol*, $C_{19}H_{22}O_2 = C_2H_5OC(C_6H_5):CHC(C_6H_5)(C_2H_5)OH$ (weiße Nadeln, aus A., F. 60,5°, ll. in Methylalkohol, Ä., Aceton, Chlf.). Als leicht bewegliche, nicht krystallisierende Fl. bleibt *Äthoxyphenyläthylpropio-*

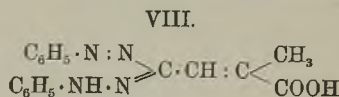
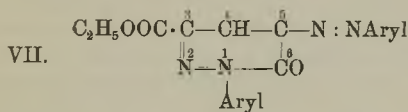
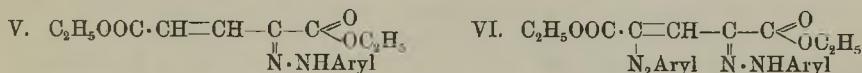
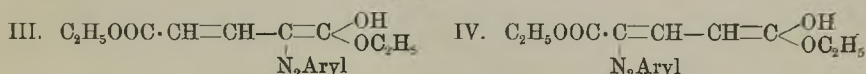
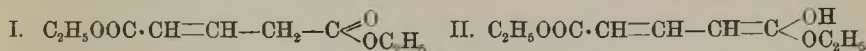
phenon, $C_{19}H_{22}O_2 = C_2H_5OC(C_6H_5)(C_2H_5)CH_2COC_6H_5$, zurück. Kp_{18} 96°. Dieses Keton gibt bei Einw. von 2 Mol. Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat ein *Semicarbazidsemicarbazon*, $C_{10}H_{24}O_2N_6 = (C_6H_5)(C_2H_5)C(NHCONHNH_2)CH_2C(NCO\cdot NHNH_2)C_6H_5$. Weiße Nadeln (aus A.), F. 161°. Das feste Prod., das sich nach der Zers. des Mg-Derivates ausscheidet, ist bis auf einen kleinen, in organischen Lösungsmitteln unl. Rückstand in Chlf. l. Die Chlf.-Lsg. enthält zwei Prodd., die durch fraktionierte Krystallisation aus A. + Chlf. getrennt werden können. Das eine bildet weiße Nadeln, F. 205°, das andere gelbe Nadeln, F. 185°. In Lsg. gehen die weißen Krystalle in die gelben über. Zus. und Mol.-Geww. entsprechen der Formel $C_{34}H_{32}O_3$. Es sind wahrscheinlich stereoisomere Substanzen, die durch Einw. von β -Äthoxybenzalacetophenon auf das zuerst gebildete 1,4-Additionsprod. entstehen. Bei Wiederholung des Vers. unter Anwendung einer größeren Menge Ä. wurden nach der Zers. des Mg-Derivates dieselben drei hoch schm. festen Substanzen erhalten. Nach dem Verdunsten des Ä. hinterblieb aber als farblose Fl. (Kp_{20} 191—195°) eine Verb. $C_{10}H_{20}$, die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Äthylphenylketon gab. Daraus ergibt sich, daß der gebildete KW-stoff *Diphenylmethyläthylbutadien*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C:CHC(C_6H_5):CHCH_3$, ist. Es könnte bei der Rk. entweder ein Butadien- oder ein Allenderivat gebildet werden. Äthylphenylketon wurde durch Darst. des *Semicarbazons*, $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5C(:NNH\cdot CONH_2)C_2H_5$ (Nadeln, aus A., F. 176°) identifiziert.

Läßt man festes β -Äthoxybenzalacetophenon auf C_6H_5MgBr bei Ggw. einer großen Menge Ä. einwirken und versetzt nach der Zers. mit eishaltiger HCl die äth. Schicht mit niedrig sd. Lg., so erhält man als weißen, krystallinischen Nd. *Tetraphenylallylalkohol* (VORLÄNDER, SIEBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1026; C. 1906. I. 1346). F. 139°. Er wurde dadurch identifiziert, daß er durch Essigsäureanhydrid quantitativ in *Tetraphenylallen* (F. 164—165°) übergeführt werden konnte. Ist bei der Rk. nur die übliche Menge Äther zugegen, so wird *Äthoxytriphenylallylalkohol*, $C_{23}H_{22}O_2 = C_2H_5OC(C_6H_5):CHC(C_6H_5)_2OH$, gebildet. Weiße Nadeln (aus A.), F. 120,5°, l. in Aceton, Chlf., Ä. Aus 20 g Keton wurden 15 g des tertiären Alkohols erhalten. Die Ggw. der OH-Gruppe wurde durch C_6H_5MgBr nachgewiesen, doch gelang es nicht, durch Einw. von Essigsäureanhydrid ein Allenderivat zu erhalten. Als Prod. dieser Rk. konnte ausschließlich Benzophenon identifiziert werden. (Amer. Chem. Journ. 44. 305—31. Okt. [Mai.] Bryn Mawr Coll.)

ALEXANDER.

Ferdinand Henrich, *Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Glutaconsäureester*. (Mitbearbeitet von W. Reichenburg, G. Nachtigall, W. Thomas u. C. Baum.) Vf. berichtet jetzt ausführlich über die früher (Monatshefte f. Chemie 20. 539; C. 99. II. 701) von ihm entdeckten Einwirkungsprodd. von Diazobenzolsalzen auf *Glutaconsäureester*. Der Glutaconsäureester kann im Sinne zweier Formeln (I. u. II.) reagieren. Von der Formel I. leiten sich z. B. die farblosen Methylierungsprodd. des Esters ab, während sich das gelbe Mononatriumsalz des Esters von der Formel II. ableitet. Bei allen Rkk. zwischen Diazokörper und Glutaconsäureester ist es nie gelungen, Verbb. vom Typus $\text{---}C \begin{matrix} \text{ON}_2\text{Ar} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ zu erhalten, doch sprechen verschiedene Gründe dafür, daß derartige Verbb. als Zwischenprodd. entstehen. Bei der Einw. von 1 Mol. Diazoverb. auf 1 Mol. Ester entstehen Körper, welche einer der beiden (tautomeren) Formeln III. oder IV. entsprechen, oder die entsprechenden Arylhydrazone V. sind. Bei der Einw. von 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Ester entstehen Körper von der Formel VI. Bezeichnet werden diese Verbindungen als Derivate des noch unbekanntes *Glutaconsäureesters*, $C_2H_5OOC\cdot \overset{\cdot}{C}H\text{---}\overset{\cdot}{C}H\cdot CO\cdot COOC_2H_5$. Fast alle diese Verbb. spalten mehr oder weniger leicht

1 Mol. Alkohol ab und gehen in *Pyridazonderivate* vom Typus VII. über. Die Bezeichnung desselben geschieht nach der in Formel VII. gegebenen Numerierung. Der Benzolazoglutaconsäureester und seine im Benzolkern substituierten Derivate sind gelb gefärbt u. geben mit konz. H_2SO_4 rotorangefarbige, mit etwas Bichromat grünelbe Lsgg. Sie bilden in absol. Ä. mit Natrium unter Wasserstoffentw. orangefarbige Na-Verbb., die sich mit W. allmählich zers. Die Prodd. von der Konstitution VI. sind intensiv rot gefärbt. Die Alkoholabspaltung geht bei diesen Verbb. mit sehr verschiedener Leichtigkeit vor sich. Hierfür ergab sich folgendes: Die relative Leichtigkeit der Alkoholabspaltung hängt einerseits von der Natur und andererseits von der Stellung der Substituenten im Benzolkern ab. Je negativer der Substituent, desto leichter erfolgt die Abspaltung, vorausgesetzt, daß diese Substituenten nicht in o-Stellung stehen. o-Substituenten wirken sterisch hindernd auf die Alkoholabspaltung ein.



Experimenteller Teil. *Glutaconsäureesterphenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_4N_2 = C_2H_5OOC \cdot CH : CH \cdot Cl : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$. Aus 0,9 g Glutaconsäureester in 50 ccm A. und 30 ccm W. mit 5 g Natriumacetat in 5 g W. und Benzoldiazoniumchlorid (0,4 g Anilin, 30 ccm W. 3 g konz. HCl, 0,7 g $NaNO_2$) unter guter Kühlung. Hellgelbe Krystalle aus verd. A., F. 67–68°, ll. in Ä., zll. in A. Konz. H_2SO_4 löst orangefarben. — *3-Benzolazoglutaconsäureesterphenylhydrazon*, $C_{21}H_{22}O_4N_4 = C_2H_5OOC \cdot C(N : NC_6H_5) : CH \cdot C(N : NHC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. Aus 19 g Glutaconsäureester in 1500 ccm A., 101 g Natriumacetat in 100 g W. u. Benzoldiazoniumchlorid (19 g Anilin, 450 g W., 60 g konz. HCl u. 14,4 g $NaNO_2$) unter Kühlung. Rote, rhombisch-sphenoide Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 117° unter Zers., sl. in Bzl., zwl. in Ä. H_2SO_4 oder HNO_3 geben tiefblaue, dann dunkelgrüne und schließlich rotbraune Lsg. Liefert beim Erhitzen mit A. *1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester*, $C_{19}H_{16}O_3N_4$ (analog VII., Aryl = C_6H_5). Braugelbe Krystalle. F. 161°, ll. in Bzl., wl. in k. A. und h. Ä. H_2SO_4 löst rotbraun. — *3-o-Toluolazoglutaconsäureester-o-toluyldiazon*, $C_{23}H_{26}O_4N_4 = C_2H_5OOC \cdot C(N : NC_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot C(N : NHC_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus Glutaconsäureester, 2 Mol. o-Toluoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. A. Dunkelrote Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 134° nach vorhergehender Sinterung; ll. in Bzl., l. in Ä. H_2SO_4 löst grün, dann orangefarben. Liefert beim Kochen mit A. *1-o-Toluyldiazon-5-o-toluolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester*, $C_{21}H_{20}O_3N_4$ (analog VII., Aryl = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Dunkelbraune Nadeln, F. 152°. Bei 150° Sinterung. Rotbraun l. in konz. H_2SO_4 . — *3-p-Toluolazoglutaconsäureester-p-toluyldiazon*, $C_{23}H_{26}O_4N_4$ (analog VI., Aryl = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus Glutaconsäureester, 2 Mol. p-Toluoldiazoniumchlorid u. Natriumacetat in verd. A. Dunkelrote Krystalle. F. 124–125° (120° Sinterung). H_2SO_4 löst grün, dann orangefarben. Liefert beim Kochen mit A. *1-p-Toluyldiazon-5-p-toluolazo-6-pyridazon-*

β-carbonsäureester, $C_{21}H_{20}O_3N_4$ (analog VII.). Hellbraune Nadeln, F. 157°. — *Glutaconsäureester-as-m-xylylhydrazon*, $C_{17}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5OOC \cdot C[: N \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2] \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus Glutaconsäureester mit 1 Mol. *m*-Xylyldiazoniumchlorid und Natriumacetat. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. F. 107°, ll. in Ä., zll. in A. und Bzl. Konz. H_2SO_4 färbt orange.

as-m-Xylylazoglutaconsäureester-m-xylylhydrazon, $C_{25}H_{30}O_4N_4$ [analog VI., Aryl = $C_6H_5(CH_3)_2$]. Aus Glutaconsäureester und 2 Mol. Diazo-*as-m*-xylylchlorid und Natriumacetat. Rote Prismen aus Bzl. + Lg. F. 160–161°, sll. in Bzl. und Chlf., zwl. in k. A. Konz. H_2SO_4 löst grünlich, dann rotbraun. — *1-m-Xylyl-5-m-xylylazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester*, $C_{23}H_{24}O_3N_4$ [analog VII., Aryl = $C_6H_5(CH_3)_2$]. Aus vorstehender Verb. bei mehrstündigem Kochen mit A. oder schneller mit Eg. Braune Krystalle aus A. F. 155° (Sinterung 150°), ll. in Bzl. und Eg., wl. in k. Lg. — *Glutaconsäureestermesitylhydrazon*, $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5OOC \cdot CH : CH \cdot C[: N \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3] \cdot COOC_2H_5$. Aus Glutaconsäureester mit 1 Mol. Diazomesitylchlorid und Natriumacetat. Gelbe Krystalle aus verd. A. F. 79–80°, ll. in Ä., zll. in Eg. und Bzl. Konz. H_2SO_4 löst orangefarben. — *3-Mesitylglutaconsäureestermesitylhydrazon*, $C_{27}H_{34}O_4N_4$ [analog VI., Aryl = $C_6H_2(CH_3)_3$]. Aus Glutaconsäureester mit 2 Mol. Diazomesitylchlorid und Natriumacetat. Rote Krystalle aus Lg. F. 143–150°, sll. in Bzl., wl. in k. Lg.

Glutaconsäureester-o-phenetylhydrazon, $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_2H_5OOC \cdot CH : CH \cdot C[: N \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$. Aus Glutaconsäureester u. diazotiertem *o*-Phenetidin. Hellgelbe Krystalle aus verd. A. F. 85°, sll. in Ä., zll. in Bzl. Orangefarben löslich in konz. H_2SO_4 . — *3-o-Phenetylazoglutaconsäureester-o-phenetylhydrazon*, $C_{25}H_{30}O_6N_4$ (analog VI., Aryl = $C_6H_4OC_2H_5$). Aus Glutaconsäureester mit 2 Mol. diazotiertem *o*-Phenetidin u. Natriumacetat. Dunkelrote Krystalle aus Bzl. F. 195°, ll. in Bzl., zwl. in k. A. Konz. H_2SO_4 färbt grünblau, mit Bichromat braun. Liefert kein Alkoholabspaltungsprodukt.

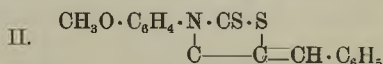
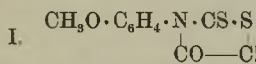
3-p-Chlorphenylazoglutaconsäureester-p-chlorphenylhydrazon, $C_{21}H_{20}O_4N_4Cl_2$ (analog VI., Aryl = C_6H_4Cl). Aus Glutaconsäureester mit 2 Mol. *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid u. Natriumacetat. Orangefarbige Prismen aus Bzl. + Eg., F. 138°. Konz. H_2SO_4 färbt blaugrün. Liefert beim Erhitzen mit A. sehr leicht *1-p-Chlorphenyl-5-p-chlorbenzolato-6-pyridazon-3-carbonsäureester*, $C_{15}H_{14}O_3N_4Cl_2$ (analog VII., Aryl = C_6H_4Cl). Hellbraune Nadelchen aus A. F. 208–209° (Sinterung 205°). — *3-m-Brombenzazolaglutaconsäureester-m-bromphenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$ (analog VI., Aryl = C_6H_4Br). Aus Glutaconsäureester u. 2 Mol. *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid. Blaßrote Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 130°. Konz. H_2SO_4 löst blaugrün, dann dunkelgrün. Liefert beim Erhitzen mit A. rasch *1-m-Bromphenyl-5-m-brombenzolato-6-pyridazon-3-carbonsäureester*, $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2$ (analog VII., Aryl = C_6H_4Br). Hellbraune, mkr. Nadelchen. F. 149°, swl. in A. — *3-o-Brombenzazolaglutaconsäureester-o-bromphenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$ (analog VI.). Aus Glutaconsäureester mit 2 Mol. *o*-Brombenzoldiazoniumchlorid. Orangefarbige Krystalle aus Lg. F. 143–144°, sll. in Bzl., zwl. in k. A. Konz. H_2SO_4 löst graugrün, dann dunkelgrün. Liefert beim Kochen mit A. langsam *1-o-Bromphenyl-5-o-brombenzolato-6-pyridazon-3-carbonsäureester*. Dunkelbraune Blättchen aus Bzl. + Lg. F. 166 bis 167°, ll. in Bzl. Konz. H_2SO_4 färbt rot. — *3-p-Brombenzazolaglutaconsäureester-p-bromphenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$ (analog VI.). Aus Glutaconsäureester und 2 Mol. *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid. Orangefarbige Krystalle. F. 140°. Konz. H_2SO_4 färbt dunkelblau, dann dunkelgrün, schließlich hellgrün. Liefert beim Kochen mit A. sehr leicht *1-p-Bromphenyl-5-p-bromphenylazo-6-pyrazon-3-carbonsäureester*, $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2$ (analog VII.). Braune Nadelchen aus A. F. 229°, swl. in A. Konz. H_2SO_4 löst rot.

Glutaconsäureester-p-nitrophenylhydrazon, $C_{15}H_{17}O_6N_3 = C_2H_5OOC \cdot CH : CH \cdot$

C:(N·NHC₆H₄NO₂)·CO₂C₂H₅. Aus Glutaconsäureester u. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Gelbes, krystallinisches Pulver. F. 109°, sll. in Ä., ll. in Eg., zll. in A. und Bzl. Konz. H₂SO₄ löst orangefarben.

Formazyl-α-methylacrylsäure, C₁₇H₁₆O₂N₄ (VIII.). Aus Methylglutaconsäure mit 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid u. Natriumacetat. Dunkle Nadelchen aus A. F. 193° unter Zers., ll. in h. A., wl. in Lg. H₂SO₄ färbt dunkelblaugrün. — *Methylglutaconsäurediäthylester*, Kp.₁₇ 136°. Reagiert in anderer Weise mit Benzoldiazoniumchlorid als der Glutaconsäureester. (LIEBIGS Ann. 376. 121—51. 18/10. [9/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Oskar Antulich, *Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte*. IX. Mitteilung. (Vergl. ANDREASCH, S. 1371.) Bei der Einw. von Monochloressigsäureäthylester auf das p-anisidyl-dithiocarbaminsäure Ammonium entsteht v-p-Anisidylrhodanin, C₁₀H₉O₂NS₂ (I.); neapelgelbe Blättchen (aus A.); F. 153°; ll. in h. A. u. Aceton, weniger ll. in Eg. u. fast unl. in Ä., PAe. u. Chlf. Das Anisidyl-dithiocarbamat wurde aus p-Anisidin, CS₂ u. konz. Ammoniak unter Kühlung dargestellt. — β-Benzal-v-p-anisidylrhodanin, C₁₇H₁₃O₂NS₂ (II.); aus Benzaldehyd u. Anisidylrhodanin in Eg.-Lsg.; citronengelbe Krystalle (aus A.) oder mkr., lange, dünne Prismen;

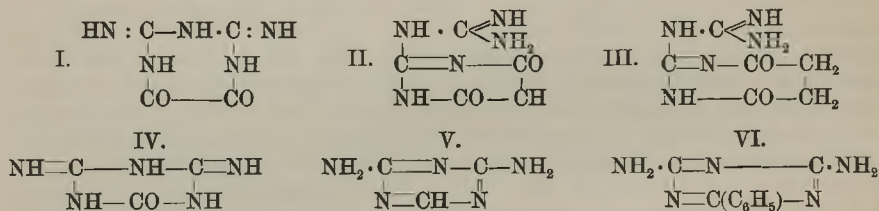


F. 190°; ll. in Aceton, A., Eg., weniger l. in Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. — β-m-Nitrobenzal-v-p-anisidylrhodanin, C₁₇H₁₂O₄N₂S₂; aus m-Nitrobenzaldehyd und Anisidylrhodanin in Eg.; chromgelbes, krystallinisches Pulver; ll. in Aceton, etwas schwerer in A., fast unl. in Eg. — β-p-Oxybenzal-v-p-anisidylrhodanin, C₁₇H₁₈O₃NS₂; aus p-Oxybenzaldehyd u. Anisidylrhodanin in Eg.; chromgelbes, dichtes Gewebe feinsten Nadelchen (aus h. Aceton); F. 258°; l. in organ. Lösungsmitteln, unl. in PAe. — β-Dimethyl-p-aminobenzal-v-p-anisidylrhodanin, C₁₉H₁₈O₂N₂S₂, aus den Komponenten in Eg.; schöne, orangefarbene Blättchen, mkr. kurze, dicke Prismen mit besonders stark ausgeprägtem Färbevermögen für Haut, Wolle und Seide (aus Aceton); F. 219°; zwl. in A., leichter l. in Chlf. — β-p-Oxy-m-methoxybenzal-v-p-anisidylrhodanin, C₁₈H₁₅O₄NS₂, aus Vanillin und Anisidylrhodanin in Eg.; helloranges Pulver, mkr. lange, gelbe Prismen (aus A.); F. 210°; ll. in Aceton und Eg., fast unl. in Ä. und PAe. (Monatshefte f. Chemie 31. 891—95. 14/9. [30/6.] Lab. von Prof. ANDREASCH. Graz.) BLOCH.

Karol Rackmann, *Untersuchungen über Diguanid und einige daraus hergestellte Verbindungen*. Das Diguanid, NH₂·C:(NH)·NH·C:(NH)·NH₂, besitzt große Neigung zur B. des 1,3,5-Triazinringes. Vf. hat aus demselben einige Abkömmlinge der Cyanursäure, Ammelin und Thioammelin glatt u. fast quantitativ herstellen können. Diese Synthesen beweisen die bisher angenommene Struktur dieser Körper u. der übrigen Cyanursäureabkömmlinge. Das Verhalten des Diguanids erklärt auch die B. der sogenannten Guanamine, bei deren Entstehung wohl Diguanid als Zwischenprod. auftritt. Neu dargestellt wurde ein Phenylguanamin. Mit Oxalester gibt das Diguanid eine wl. Verb., die die Konstitution I. haben muß. Mit Malon- u. Bernsteinsäureester liefert das Diguanid Malonyl-, bezw. Succinylidguanid (II. u. III.). Auch mit Monochloressigsäure, sowie mit Aldehyden und Ketonen reagiert das Diguanid. Letztere Verb. liefern verschieden gefärbte Salze.

Experimenteller Teil. *Diguanid*, NH₂·C:(NH)·NH·C:(NH)NH₂. Darst. Aus je 100 g Dicyandiamid, 125 g CuSO₄ und 200 cem 10%ig. NH₃ beim Erhitzen unter Druck. Das erhaltene Cu-Salz liefert mit 10%ig. H₂SO₄ Diguanidsulfat, C₂H₇N₅, H₂SO₄, 2H₂O, das mit der berechneten Menge Baryt zers. wird. Prismen

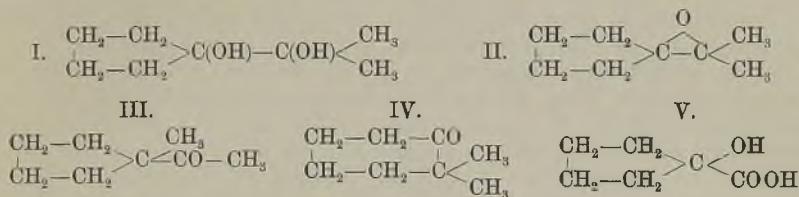
aus A., F. 132°; sll. in W., ll. in A., unl. in Ä. Salze: $C_2H_7N_5, H_2CO_3$. Prismen, ll. in W., wl. in A. — $C_2H_7N_5, HCl$, sll. in W., wl. in A. Nadeln, F. 235°. — $C_2H_7N_5, 2HCl$. Platten aus konz. HCl, F. 248°. — $C_2H_7N_5, HNO_3$. Prismen, F. 192°, ll. in W. — Essigsäures Salz. $C_2H_7N_5, CH_3 \cdot COOH$. Krystalle, ll. in W., F. 268°. Oxalat, $C_2H_7N_5, COOH \cdot COOH$, F. 210°, ll. — Chloressigsäures Salz. $C_2H_7N_5, CH_2Cl \cdot COOH$. Krystalle, F. 186°, ll. in W. — Cyanessigsäures Salz. $C_2H_7N_5, CN \cdot CH_2 \cdot COOH$. Blättchen, ll. in W. — Bernsteinsäures Salz. $(C_2H_7N_5)_2 C_4H_6O_4$. Krystalle, ll. in W. — *Oxalylidiguanid*, $C_4H_6O_2N_5$ (I.). Aus 20 g Diguanid in absol. A. mit 35 g Oxalester beim Erhitzen. Farblose Nadeln aus viel A. Zers. sich über 300°, wl. in allen Lösungsmitteln. Liefert beim Erwärmen mit verd. SS. *Diguanidooxal-säure*, $C_4H_7O_3N_5 = NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. Farblose Nadeln aus W., F. 240° unter Braunfärbung, wl. in W. und A. — $NaC_4H_5O_3N_5$. Nadeln. — $Ba(C_4H_5O_3N_5)_2$. Mkr. Nadelchen, wl. — *Malonyldiguanid* (*2-Guanido-4,6-dioxy-pyrimidin*), $C_5H_7O_2N_5$ (II.). Aus 20 g Diguanid in A. mit 35 g Malonester beim Erhitzen. Mkr. Nadeln aus A. Beständig gegen verd. SS. — $(C_5H_7O_2N_5)_2 H_2SO_4$. Nadeln aus W. + H_2SO_4 . — $C_5H_7O_2N_5, HCl$. Nadeln aus verd. HCl. — *Succinyl-diguanid*, $C_6H_9O_2N_5$ (III.). Aus Diguanid u. Bernsteinsäurester in absol. A. beim Erhitzen, wl. in A. — $C_6H_9O_2N_5, H_2SO_4$. Nadeln. — $C_6H_9O_2N_5, 2HCl$. Krystalle, ll. — Pikrat. $C_6H_9O_2N_5, C_6H_5O_7N_3$. Nadeln aus W., F. 220°.



Ammelin, $C_3H_5ON_5$ (IV.). Aus 10 g Diguanid und 13 g Kohlensäureester beim Erhitzen in absol. A., unl. in A., wl. in W., l. in Mineralsäuren. — *Thioammelin*, $C_3H_5N_5S$. Aus 19 g Diguanid und 10 g CS_2 in A. Nadeln. In wss. Lsg. liefert Diguanid mit CS_2 eine *Verb.* $C_3H_5N_5S_2$. Rotbraune, unbeständige Krystalle. — *Formoguanamin* (*1,3-Diaminotriazin*), $C_3H_5N_5$ (V.). Aus Diguanid in absol. A. beim Erhitzen mit Ameisensäureester. — *Phenylguanamin* (*1-Phenyl-3,5-diaminotriazin*), $C_9H_9N_5$ (VI.). Aus Diguanidsulfat, Natronlauge und Benzoylchlorid beim Schütteln. Nadeln oder Prismen aus W., F. 222°. Pikrat, wl., F. 228°. — *Diguanidoessigsäure*. $C_4H_9O_2N_5 = C_3H_6N_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Diguanid in absol. A. beim Erhitzen mit Monochloressigsäure. Nadeln aus verd. A., sll. in W., zwl. in A. — $C_4H_9O_2N_5, HCl$. Säulen aus Salzsäure. — $C_4H_9O_2N_5, Na$. Krystalle, ll. Pikrat. $C_4H_9O_2N_5, C_6H_5O_7N_3$. Goldgelber Nd., wl. in W., F. 202°. (LIEBIGS Ann. 376. 163—83. 18/10. [19/8.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst.) POSNER.

Hans Meerwein und **Walter Unkel**, *Über die Pinakolinumlagerung cyclischer Verbindungen*. (Erste Abhandlung.) Die für die Chemie der Terpene wichtige Pinakolinumlagerung verläuft bei dem komplizierten Bau der Terpene meist ziemlich undurchsichtig. Die Vff. haben daher diese Umlagerung an einem einfachen cyclischen Pinakon, dem *Isopropylcyclopentanpinakon* (*1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol*) (I.) studiert. Dasselbe zeigt diese Umlagerung außerordentlich leicht. Für den Verlauf gab es zwei Möglichkeiten. Das intermediär entstehende Äthylenoxyd (II.) konnte entweder analog der aliphatischen Pinakolinumlagerung unter Wanderung eines Methyls ein 1-Methyl-1-acetylcyclopentan (III.) geben, oder, unter Teilnahme einer CH_2 -Gruppe des Ringes an der Verschiebung, *2,2-Dimethylcyclohexanon* (IV.)

liefern, indem der Fünfring in einen Sechsring übergeht. Es wurde gefunden, daß die Rk. ausschließlich im letzteren Sinne verläuft. Bei der „cyclischen Pinakolinumlagerung“ findet also eine Änderung des Ringsystems statt. Voraussichtlich wird dieselbe aber nur dann leicht eintreten, wenn ein Fünfring in einen Sechsring übergeht. In der Literatur finden sich verschiedene Rkk., die hierdurch leicht verständlich werden, so die Umwandlung der Pulegensäure in Pulenon, die Umlagerung des Dicyclopentanpinakons in Tetramethylenecyclohexanon; sowie die Entstehung eines Phenanthrenderivats bei der Reduktion des Fluorenon.



Experimenteller Teil. α -Oxycyclopentancarbonsäure (V.). Aus 260 g Cyclopentanon, 100 g wasserfreier Blausäure und einigen Tropfen konz. KCN-Lsg. Das Cyanhydrin wird durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 1000 g konz. Salzsäure verseift. — *Methylester*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Kp_{23} 87°, Kp_{16} 84°. Mit W. mischbar. — *Isopropylcyclopentanpinakon* (1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol), $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (I.). Aus 36 g Magnesium, 213 g CH_3J und 300 ccm Ä. mit 72 g α -Oxycyclopentancarbonsäuremethylester und 125 ccm Ä. Kp_{15} 105—110°. Prismatische Krystalle aus Lg., F. 62°, sll. in W. und allen Lösungsmitteln außer Lg. Ist wahrscheinlich identisch mit dem von WALLACH durch Oxydation des Isopropylidencyclopentans erhaltenen Glykol vom F. 61—63°. — *2,2-Dimethylcyclohexanon*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (IV.). Aus 20 g des vorstehenden Pinakons beim Destillieren mit 200 ccm W. und 20 g Oxalsäure. Farbloses, leicht bewegliches, sehr flüchtiges Öl, wl. in W. Kp_{14} 59,5°, Kp_{758} 170,2—170,4°, D_{20} 0,941, $n_{\text{D}}^{20} = 1,44744$. — *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Nadeln aus verd. A., F. 196 bis 197°. Das 2,2-Dimethylcyclohexanon liefert bei der Oxydation durch konz. HNO_3 α , α -Dimethyladipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Quadratische Blättchen aus W., F. 86 bis 87°. (LIEBIGS Ann. 376. 152—63. 18/10. [17/8.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Otto Dimroth und Karl Pfister, *Über monosubstituierte Triazene und Versuche zur Darstellung des Triazens*. Nach dem für das Phenyltriazin (DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2376; C. 1907. II. 313) angegebenen Verf. sind weitere aromatische Triazinverbb. dargestellt worden, die zum Teil noch unbeständiger als das Phenyltriazin selbst sind. Vielfach wurden bei der Reduktion der Azide nur die Spaltungsprod. der Triazene: Amin und Stickstoff, erhalten. Beständiger sind das *p*-Bromphenyltriazin, der *p*-Triazinobenzoensäureester und das *p*-Benzoylphenyltriazin. Die erstgenannte Verb. zeigt die beim Phenyltriazin beobachtete Isomerie; Derivate der isomeren Formen konnten nicht erhalten werden. Unter der Einw. chemischer Reagenzien werden die Triazene sehr leicht zers. Nur mit Phenylisocyanat reagieren sie ohne Stickstoffentw. unter B. von Phenylazoharnstoffen. — Nach der früher aufgestellten Regel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 687; 39. 3905; C. 1905. I. 730; 1907. I. 89) war zu erwarten, daß aliphatisch monosubstituierte Triazene noch leichter zerfallen würden als das Phenyltriazin. Verss. mit Benzylazid zeigten, daß dieses bei -15° durch äth. SnCl_2 -Lsg. nicht angegriffen wird. Bei -10° erfolgt Reduktion; bei dieser viel zu hohen Temp. zerfällt aber das Benzyltriazin sofort in Benzylamin und Stickstoff. Noch schwerer als das Benzylazid wird die Stickstoffwasserstoffsäure durch Reduktionsmittel angegriffen. Äth.

SnCl_2 -Lsg. wirkt erst oberhalb -10° ein; das Triazen zerfällt aber sofort in Stickstoff und NH_3 .

Für die als Reduktionsmittel dienende äth. SnCl_2 -Lsg. wird folgende Vorschrift gegeben. Man übergießt 85 g trockenes SnCl_2 mit 500 ccm Ä. (D. 0,722), setzt 3 ccm W. hinzu u. bringt es durch Einleiten von 60 g trockener HCl in Lsg. Zur Reduktion löst man 1 g Azid in trockenem Ä. und gibt bei -15° bis -18° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit innerhalb etwa 1 Stde. 10 ccm der äth. SnCl_2 -Lsg. hinzu. Das Sn-Doppelsalz krystallisiert aus und läßt sich nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Ä. einige Stdn. unter Ä. unverändert aufbewahren. Die weitere Verarbeitung auf das freie Triazen erfolgt nach der früher angegebenen, von Fall zu Fall zu modifizierenden Vorschrift. — Die für die Verss. notwendigen Arylazide werden in bekannter Weise aus den Diazoniumperbromiden mittels NH_3 dargestellt. — *p-Tolylazid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$. Öl von anisartigem Geruch, Kp_{10} 80° . Bei der Reduktion scheidet sich das Sn-Doppelsalz zu langsam ab, um das Triazen vor der Zers. zu bewahren. — *o-Bromphenylazid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Br}$. Flüchtig mit Wasserdampf. Gibt bei der Reduktion ein krystallinisches Sn-Doppelsalz, das mit NaOH ein krystallinisches, sehr unbeständiges Triazen liefert. — *m-Bromphenylazid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Br}$. Kp_{100} 99° . Das aus dieser Verb. erhaltene Triazen ist ebenso zersetzlich wie die *o*-Verb. — *p-Bromphenylazid*. Kp_{10} 105° . — *p-Bromphenyltriazen*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{Br}$. Läßt sich als Sn-Doppelsalz isolieren. Wird aus diesem durch NaOH abgeschieden und über die Cuproverb. gereinigt. Längliche Blättchen aus Ä. + Gasolin, schm. kurz nach der Darst. bei $36,5^\circ$, unter Zerfall in N und Bromanilin. Lagert sich nach kurzer Zeit in die isomere Verb. um, die bei 39° unter Stickstoffentw. schm. und beim Umkrystallisieren aus Ä. + PAe. die ursprüngliche Verb. zurückliefert (vgl. Phenyltriazen). Ist bei niedriger Temp. etwas beständiger als das Phenyltriazen. Wird durch W. und verd. Essigsäure verhältnismäßig langsam gespalten, durch Mineralsäuren unter lebhafter Gasentw. zers. Gibt in Ä. mit Benzaldehyd bei -15° das *p*-Brombenzalanilin. — *Cuproverb.*, $\text{Cu}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Br}$. Krystalle aus Epichlorhydrin. Verpufft über der Flamme, sowie beim Betupfen mit ranchender HNO_3 . Entwickelt mit verd. HCl Stickstoff. — *2,4-Dibromphenylazid*. Krystalle, F. 62° , flüchtig mit Wasserdampf. — Das entsprechende Triazen zerfällt bei seiner Isolierung aus dem Sn-Doppelsalz mit NaOH in Dibromanilin und Stickstoff. — Das 2,4,6-Tribromtriazen konnte nicht erhalten werden, da die Reduktion des Tribromphenylazid zu langsam erfolgt. — *p-Methoxyphenylazid* (RUPE, v. MAJEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3405; C. 1901. I. 103). Krystalle, F. 36° . Bei der Reduktion konnte kein Triazen erhalten werden. — Die *p*-Azidobenzoesäure gibt bei der Reduktion ein Sn-Doppelsalz, das mit W. und beim Erwärmen Stickstoff entwickelt. Die Triazenbenzoesäure läßt sich nicht daraus isolieren, da sie mit NaOH in *p*-Aminobenzoesäure und Stickstoff zerfällt. — *p-Azidobenzoesäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Krystalle, F. 18° ; Kp_{10} 150° ; flüchtig mit Wasserdampf. — *p-Triazenobenzoesäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}_3\text{H}_2$. Wird als Sn-Doppelsalz isoliert und über das Cuprosalz gereinigt. Glänzende Körnchen oder federige Nadelchen aus Ä. + Gasolin, F. 68° (Zers.). Zeigt keine Isomerisationserscheinungen. Zerfällt bei niedriger Temp. nur langsam in Stickstoff und *p*-Aminobenzoesäureester. Bei höherer Temp. erfolgt der Zerfall explosionsartig. Wird durch A. und verd. S. bei gewöhnlicher Temp. allmählich zers. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Goldfarbige Blättchen, zers. sich bei ca. 130° . — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Aus dem Triazen und Phenylisocyanat in Ä. in einer Kältemischung. Sechseckige Blättchen aus A., F. 135° (Zers.), ll. in Chlf., Aceton, Ä., h. A., unl. in W. — Ag-Salz. Gelb. — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Aus dem Ester durch verd. NaOH. Nadeln aus A., F. 172° ; unl. in W., Ä., Chlf., wl. in k. A., ll. in Aceton. Wird durch äth. HCl unter N-Entw. in Phenylisocyanat und *p*-Aminobenzoesäure ge-

spalten. Der Ester erleidet unter gleichen Bedingungen den analogen Zerfall. — Mit 35% ig. wss. Formaldehydsg. gibt der Triazenobenzoesäureester in äth. Lsg. ein krystallinisches Kondensationsprod. $[C_6H_5(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N_3 \cdot NH]_2CH_2$, daß beim Aufbewahren und mit allen organischen Lösungsmitteln Stickstoff verliert. Beim Erhitzen zers. es sich bei 48° unter Gasentwicklung und Bildung von *Methylen-di-p-aminobenzoesäureester*, $[C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH]_2CH_2$, der auch aus p-Aminobenzoesäureester und Formaldehyd erhalten wird. Krystalle aus A., F. 188°. — *p-Benzoylphenylazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_3$. Aus p-Aminobenzophenon über das Diazoniumperbromid dargestellt. Gelbe Blättchen aus Ä., F. 74,5°. Das Sn-Doppelsalz des entsprechenden Triazens reagiert lebhaft mit W. und zers. sich an der Luft ohne Verpuffung. Das aus dem Salz gewonnene Triazen ist ziemlich beständig. — α -Naphthylazid läßt sich nicht reduzieren, sondern gibt α -Naphthylamin und NH_3 . — Das dem β -Naphthylazid entsprechende Triazen zers. sich bei dem Vers., es aus seinem Sn-Doppelsalze zu isolieren. — Gibt man zu einer ziemlich konz. wss. Lsg. von Kaliumazid unter Zusatz von NH_4Cl und etwas NH_3 bei -10° verkupferten Zinkstaub, so erfolgt sofort Reduktion. Der größte Teil des Triazens zerfällt spontan unter N-Entw. Filtriert man nach kurzem Schütteln, so entwickelt die Lsg. noch einige Zeit Gasblasen. Die Gasentw. wird auf Zusatz von HCl kräftiger. Dieses Verhalten der Lsg. scheint darauf hinzudeuten, daß das Triazen in wss. Lsg. eine gewisse, wenn auch kurze Zeit existiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2757—67. 22/10. [10/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

SCHMIDT.

Otto Dimroth, *Selbstzersetzung des Phenylnitromethans*. *Phenylnitromethan* scheidet beim längeren Stehen bisweilen *Dibenzhydroxamsäure* aus. Diese Umwandlung beruht auf einer Kombination zweier Vorgänge, nämlich Isomerisation des Phenylnitromethans zu Benzhydroxamsäure (vgl. u. a. BAMBERGER, RÜST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 45; C. 1902. I. 401) und Umwandlung der letzteren in Dibenzhydroxamsäure (MARQUIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1398; C. 1905. II. 130). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2767—68. 22/10. [10/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

SCHMIDT.

C. Willgerodt und Mathias Böllert, *Über Abkömmlinge des as-m-Dichlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod*. Durch Einw. von $KClO_3$ in W. auf Acetanilid in konz. HCl und Verseifen erhält man *as-m-Dichloranilin* (Krystalle aus A.), welches beim Diazotieren und Behandeln mit KJ *as-m-Dichlorjodbenzol* liefert; Kp. 251 bis 252° (korr. 257°); ll. in A., Ä., Chlf., Lg., Eg. — *as-m-Dichlorbenzoldidchlorid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot JCl_2$, durch Einleiten von Chlor in die k. Lsg. von Dichlorjodbenzol in Lg.; hellgelbe Nadeln; zers. sich, frisch bereitet, bei 107°; gibt beim Aufbewahren Cl ab; nach 8 Tagen lag der Zersetzungspunkt bei 98°; l. in Lg., Chlf., Ä., Eg. — *as-m-Dichlorjodosobenzol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot JO$, aus dem Jodidchlorid durch Verreiben mit 10% ig. $NaOH$; gelbliches Pulver von charakteristischem Jodosogeruch; beginnt bei 150° sich zu verändern, zers. sich bei ca. 196°; in neutralen organischen Lösungsmitteln unl. oder swl. — Das rote, chromsaure Salz ist unbeständig. — *as-m-Dichlorjodbenzol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot JO_2$, aus Dichlorjodosobenzol durch Dest. mit Wasserdampf, sowie durch Behandeln (auch des Jodidchlorids) mit unterchlorigsaurem Natrium; weiße Nadeln aus h. W. und sd. Eg.; zers. sich bei 225° unter schwacher Verpuffung.

Bis-as-m-Dichlorphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)_2J \cdot OH$, man verreibt Jodosobenzol und Jodidchlorbenzol mit Ag_2O und k. W. und behandelt das durch Einw. von KJ gewonnene Jodid mit Ag_2O und W.; die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. — $(C_6H_3Cl_2)_2J \cdot J$, gelb; zers. sich bei 135°. — $(C_6H_3Cl_2)_2J \cdot Br$, weiß; zers. sich bei 169°; wl. in W., A. u. Ä. — $(C_6H_3Cl_2)_2J \cdot Cl$, weiß; F. 185°; l. in W. u. A. — $[(C_6H_3Cl_2)_2J \cdot$

Cl_2PtCl_4 , rote Nadeln, bei längerem Stehen verd. Lsgg.; Zersetzungspunkt 166° . — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{J}\cdot\text{Cl}$, HgCl_2 . Nadeln aus A.; schrumpft bei 160° zusammen und schm. bei 164° . — $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, schm. bei 150° unter Verpuffung; leicht zers. — *o-Tolylas-m-dichlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{J}\cdot\text{OH}$, Darst. analog der vorigen Verb. aus *o*-Jodotoluol und Jodosodichlorbenzol; die wss. Lsg reagiert nur schwach alkal. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{J}\cdot\text{J}$, gelb; F. 127° . — Chlorid, weißer, flockiger Nd.; F. 203° ; zll. in W., A., Ä. — Bromid, mikrokristallinisches Pulver; Blätter aus Ä.; sintert bei 170° , zers. sich bei 185° . — Nitrat, weißer mikrokristallinischer Nd.: schm. unter vorherigem Erweichen bei 183° unter schwacher Verpuffung. — Pyrochromat, $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, gelber, flockiger Nd.; wird beim Erhitzen schwarz u. explodiert bei 141° mit schwachem Geräusch. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{J}\cdot\text{Cl}$, HgCl_2 , kleine, weiße Nadeln; F. 163° ; zwl. in W., A. und Ä.

Phenyl-as-m-Dichlorphenyljodiniumhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{OH}$, aus Jodbenzol und Jodosodichlorbenzol; die Lsg. reagiert alkal. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{Cl}$, weiße Nadeln; F. 203° ; ll. in W. und A.; wl. in Ä. — $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{Br}$, Blätter aus A.; F. 196° ; l. in W. und Ä. — $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{J}\cdot\text{J}$, gelb; F. 133° ; wird am Lichte rot. — $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 156° unter Zers.; fast in allen Mitteln wl. — $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, orangefarbig, amorph; zers. sich beim Erhitzen und schm. bei 146° unter schwacher Explosion; zers. sich am Licht rasch unter Schwarzfärbung. — *Dichlorjodphenyldichlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_2\text{JCl}_2)(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{J}\cdot\text{OH}$, aus Jodosodichlorbenzol; Lsg. schwach alkalisch. — $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{J}_2\cdot\text{Cl}$, Nadeln aus A., Ä. u. W., F. 160° . — $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{J}_2\cdot\text{Br}$, weiße Nadeln aus A. und Ä.; F. $131-132^\circ$. — $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{J}_2\cdot\text{J}$, gelblichweißer, flockiger Nd., der bald rot wird, F. 103° . — $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{JCl}_2)(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, rot; zers. sich bei 173° . — $(\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{J}_2\cdot\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, orangeroter, flockiger Nd.; erweicht bei 145° , schm. bei 156° ; wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2641—46. 22/10. [1/10.] Freiburg i. B.) Jost.

C. Willgerodt und Karl Willeke, *Über die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Trichlorjodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}^{(1)}\text{Cl}_3^{(2,4,6)}$; man chloriert Acetanilid in Essigsäure, verseift u. chloriert das erhaltene Dichloranilin zu Trichloranilin, welches alsdann diazotiert und jodiert wird. In größerer Menge wurde *s. Trichloranilin* gewonnen durch Einleiten von Chlor in die Lsg. von Anilin in Chlf. Das *s. Trichlorjodbenzol* bildet Nadeln aus Eg.; F. 54° . Durch Einleiten von Chlor in die Chlf.-Lsg. erhält man *s. Trichlorphenyljodidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{JCl}_2$, große, kompakte, schwefelgelbe, blätterartige Krystalle; zers. sich bei ca. 100° . — *s. Trichlorjodosobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{JO}$, aus dem Jodidchlorid durch Behandeln mit verd. NaOH , bezw. KOH oder besser mit einer Lsg. von Dicarbonat; weißlichgelbe, amorphe Substanz, die Jodosogeruch besitzt; beginnt bei 91° weich zu werden; zers. sich bei 106° . Läßt man einige Tage mit absol. Ä. stehen, so erfolgt Reduktion zum Jodid. — Basisch schwefelsaures *s. Trichlorjodosobenzol*, $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{J}(\text{OH})_2\text{SO}_4]$, weißes, krystallinisches Pulver; zers. sich bei 168° . Mit W. färbt sich das Salz gelb unter Rückbildung der Jodosoverb.; dabei wird die H_2SO_4 vollständig abgeschieden, so daß sie titriert werden kann. — Basisch salpetersaures Salz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{J}(\text{OH})\text{NO}_3$, hellgelb, feinkristallinisch; zers. sich bei $143,4^\circ$ unter lebhaftem Aufbrausen und Entw. roter Dämpfe; in verd. HNO_3 etwas l. — Neutralsalze konnte man weder mit H_2SO_4 , noch mit HNO_3 erhalten. — Essigsäures Salz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{J}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Prismen; F. $166,8^\circ$.

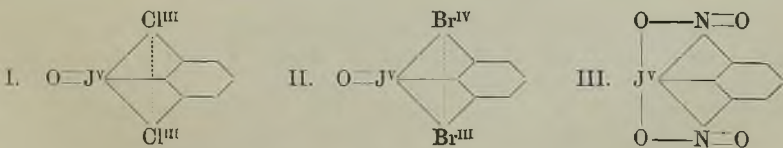
Alle Verss. zur Herst. des *s. Trichlorjodobenzols* waren erfolglos. — Beim Behandeln von Phenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd erhält man stets Jodbenzol, während *p*-Chlorphenyljodidchlorid die Jodosoverb. liefert. — *s. Trichlorphenylphenyljodiniumhydroxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{OH}$, durch Einw. von *s. Trichlorphenyl-*

jodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl in Chlf. und Behandeln des salzsauren Salzes mit Ag_2O ; die wss. Lsg. reagiert stark alkal. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}\cdot\text{Cl}$, gelbliches Pulver aus W.; F. 118—119°. — Jodid, beginnt bei 90° zu schm., wird zwischen 140—150° klar, über 200° dunkel und scheidet gegen 250° eine gelbe, dunkle M. ab. — *as. Trichloranilin*, durch Einleiten von Cl in die Lsg. von m-Chloracetanilid in 90%_{ig}. Essigsäure. — *as. Trichlorjodbenzol*, aus der vorigen Verb. durch Diazotieren u. Jodieren; F. 107°. — *as. Trichlorphenyljodidchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{JCl}_2$, schwefelgelbe Nadelchen; zers. sich bei 90°. — *as. Trichlorjodosobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{JO}$, aus dem Jodidchlorid durch Dicarbonat; erweicht bei 168°; Zersetzungspunkt 184°. — *as. Trichlorjodbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\cdot\text{JO}_2$, durch Behandeln von *as. Trichlorphenyljodidchlorid* mit einer Lsg. von Natriumhypochlorit; Nadelchen aus W. oder Eg.; zers. sich bei 240° ohne Knall; wl. in W., besser in sd. Eg.

as. Tetrachlorjodbenzol, $\text{C}_6\text{HCl}_4\text{J}$, durch Diazotieren und Jodieren von *as. Tetrachloranilin*, welche Verbindung durch Einleiten von Chlor in die Lsg. von m-Chloranilin in Eg. + konzentrierter HCl entsteht; F. 89°. Beim Ersetzen der NH_2 -Gruppe durch Wasserstoff bildet sich das bei 51° schmelzende *as. Tetrachlorbenzol*. Der Schmelzpunkt des *as. Tetrachlorjodbenzols* wurde zu 78,5° bestimmt. — Zwecks Herstellung des Jodidchlorids wurde *as. Tetrachlorjodbenzol* in wenig Chlf. gelöst, und unter Kühlung Cl eingeleitet. Es fiel aber selbst dann kein Jodidchlorid aus, wenn die Chlorzufuhr bis zur Verdunstung des Chlf. fortgesetzt wurde; das Reaktionsprod. war jodfrei. Das gleiche Resultat wurde erhalten bei Verwendung von Lg., Eg. oder Pyridin als Lösungsmittel. *as. Tetrachlorjodbenzol* vermag also kein Jodidchlorid mehr zu bilden; es verliert bei der Chlorierung sein Jod.

1,3,5-Dichloranilin; man nitrirt Acetanilid, verseift mit konz. HCl, chloriert das salzsaure p-Nitranilin mit konz. HCl + KClO_3 und verwandelt das Dichlornitranilin in üblicher Weise in Dichlornitrobenzol, welches dann mit Sn und HCl reduziert wird. Das 1,3,5-Dichloranilin läßt sich leicht in *Pentachloranilin* überführen, wenn man in seine äth. Lsg. sehr vorsichtig unter Lichtabschluß Chlor einleitet; das Pentachloranilin schm. bei 232°. — Durch Diazotieren in k. Eg. + konz. HCl und Behandeln mit KJ gelangt man zum *Pentachlorjodbenzol*, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{J}$; weißes Prod.; F. 208,5°. — Zwecks Herst. des Pentachlorphenyljodidchlorids wurde Pentachlorjodbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln mit Chlor behandelt, man erhielt jedoch in keinem Falle das Jodidchlorid, sondern ein dünnflüssiges, jodfreies, stark riechendes Öl.

Aus diesen, wie aus früheren Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen. *s. Trichlorjodbenzol* liefert nur Verb. mit dreiwertigem Jod; *s. Trichlorjodbenzol* ist auf keinerlei Weise zu erhalten. Gegen die Annahme sterischer Hinderung sprechen verschiedene Tatsachen; besonders die Existenz des leicht herstellbaren Jodomesitylens, in welcher Verb. die Jodogruppe zwischen zwei Methylradikalen liegt. — Nicht unwahrscheinlich ist es, daß zwei vicinal zum Jod gelagerte Halogenatome einen die Valenz neutralisierenden Einfluß auf das Jodatome auszuüben vermögen, und daß aus diesem Grunde der Eintritt eines zweiten O-Atoms an das Jod verhindert wird. Nitrogruppen üben solchen Einfluß in noch



weit größerem Maße. Die Hinderung der B. von Jodoverbb., sowie aller Verb. mit mehrwertigem Jod ließe sich durch Formel I., II. und III. versinnlichen. —

Anders verhalten sich das *as*-Tetrachlorjodbenzol und das Pentachlorjodbenzol, welche Körper keine Jodidechloride mehr bilden; das Jod ist in ihnen so gelockert, daß es austritt (als Jodtrichlorid), sobald genügende Mengen Cl eingeleitet werden. Die Grenze der Reaktionsfähigkeit der Chlormonoiodbenzole in bezug auf B. von Verb. mit mehrwertigem Jod scheint erreicht zu sein, sobald mehr als 3 Chloratome in das Monojodbenzol eintreten; zuvor muß jedoch noch festgestellt werden, ob auch das *s*. und das vicinale Tetrachlorjodbenzol gleichfalls keine Verb. mit mehrwertigem Jod zu bilden vermögen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2746—56. 22/10. [7/10.] Freiburg i Br.) JOST.

Catherine V. Gortner und **Ross Aiken Gortner**, *Die stereomeren Azobenzole*. Vff. haben die zweite theoretisch mögliche Form des Azobenzols dargestellt, der wahrscheinlich die *syn*-Formel (I.) zu geben ist, während die bekannte Form der *anti*-Formel (II.) entspricht. — *Azoxybenzol*, dargestellt nach LACHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1178; C. **1903**. I. 324) hat den F. 36° (korr.). — Bei der Dest. mit Fe-Feile entsteht außer Azobenzol in einer Ausbeute von 1% eine N-haltige Verb. F. 237° (korr.), Nadeln, unl. in Lg., l. in A. u. Ä.

— Extrahiert man das Prod. der Dest. mit Lg., so erhält man aus der Lsg. manchmal gewöhnliches, in Prismen krystallisierendes *Azobenzol* vom F. 68°, manchmal sternförmig gruppierte, orangerote Nadeln vom F. 25° (korr.). Dieselben Nadeln erhält man aus der Mutterlauge des gewöhnlichen Azobenzols. Sie sind ll. in Ä., Lg., A., Aceton, Methylalkohol. Die Schmelze krystallisiert nicht beim Impfen mit Krystallen der Form vom F. 68°. Beim Kochen mit verd. HCl wandelten sich in einem Falle die Nadeln in Krystalle der anderen Form um. Durch Reduktion geht die Verb. in Hydrazobenzol über. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1294—96. Okt. Cold Spring Harbor, Long Island, N.-Y.) PINNER.

R. Kremann, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. 4. Mitteilung: *Phenol und methylierte Harnstoffe*. (Nach Verss. von J. Daimer, F. Gugl und H. Lieb.) (Vgl. S. 454; Monatshefte f. Chemie **27**. 138; C. **1906**. I. 1540.) Es wurden in bekannter Weise die *Schmelzdiagramme* aufgenommen: *Phenol und as-Dimethylharnstoff* bilden eine äquimolekulare Verb. mit verdecktem Maximum; Umwandlungspunkt 25° bei 63% Phenol; Eutektikum [Phenol + Verb.] 84% Phenol und +9°. F. von Phenol 41,0°; *as-Dimethylharnstoff* 178°. — *Phenol und Monomethylharnstoff* bilden ebenfalls eine äquimolekulare Verb.; Umwandlungspunkt +8° bei 60% Phenol; Eutektikum [Phenol + Verb.] 77% Phenol und -7°. F. von *Monomethylharnstoff* 98°. — *Phenol und s-Dimethylharnstoff* bilden eine Verb. [2 Mol. Phenol + 1 Mol. s-Dimethylharnstoff] mit deutlichem Maximum bei ca. 68% Phenol; F. +14°; Eutektikum [Phenol + Verb.] 81% Phenol und +5°; Eutektikum [Verb. + s-Dimethylharnstoff] 47% Phenol und -3°. F. von s-Dimethylharnstoff 102°. (Monatshefte f. Chemie **31**. 843—53. 24. 9. [9.6.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. Kremann, *Über die binären Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Nitroaniline*. (Nach Verss. von J. Geba und F. Noss). F. von *o-Nitroanilin* 71°; *p-Nitroanilin* 147°; *m-Nitroanilin* 114°. Eutektikum [*o*- + *p*-Nitroanilin] 78% *o*-Nitroanilin und 52°; [*o*- + *m*-Nitroanilin] 66% *o*-Nitroanilin und 47°; [*m*- + *p*-Nitroanilin] 66% *m*-Nitroanilin und 86°. Verb. treten in keinem der drei binären Systeme auf. Die unregelmäßigen Schmelzkurven von TINGLE und ROLKER (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 822. 1764; C. **1908**. II. 403; **1909**. I. 524) sind auf das Arbeiten mit zu kleinen Mengen zurückzuführen; die in der organischen Chemie

meist übliche Art der Best. des F. gestattet nicht, wirkliche Gleichgewichte zu bestimmen. (Monatshefte f. Chemie **31**. 855—59. 24/9. [9/6.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Alfred N. Cook, *Phenyläther und einige seiner Derivate*. Bromierung von Phenyl- und Tolylläther. Die verwendeten Äther wurden durch Dest. der Al-Phenolate dargestellt. Bei der Dest. des Al-p-Kresolats traten helle Lichtblitze in der sich zers. Fl. auf. *Phenyläther* wird vorteilhaft durch Dest. bei hoher, *Tolylläther* bei niedrigerer Temp. dargestellt. — Bei 3-tägiger Einw. von überschüss. Br auf Phenyläther in CS₂ bildet sich ein Gemisch von Di- u. Tetrabromphenyläther. *Tetrabromphenyläther*, C₁₂H₆OBr₄ = (C₆H₃Br₂)₂O, aus Phenyläther und Br in CS₂ bei Ggw. von etwas J. Lange, farblose, schwertförmige Nadeln, F. 83—84°, Kp.₂₅ 280—290°, Kp. 410—425° bei Atmosphärendruck, l. in CS₂ und PAe., unl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, wird am Licht etwas braun. — Verss., höher bromierte Derivate darzustellen, waren ohne Erfolg. — *Dibrom-m-tolylläther*, C₁₄H₁₂OBr₂ = (CH₃C₆H₃Br)₂O, aus berechneten Mengen des Ä. und Br in CS₂. Weiße Krystallwarzen, F. 48°, Kp.₁₅ 250°, Kp. 340—350° (unkorr.) bei Atmosphärendruck, l. in CS₂, A., Ä., wl. in absol. Methylalkohol, unl. in W. Wird durch Kochen mit W. und Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 200° nicht verändert. — *Tetrabrom-m-tolylläther*, C₁₄H₁₀OBr₄ = (CH₃C₆H₂Br₂)₂O. Durch Einw. von überschüssigem Br auf den Ä. in CS₂ bei Ggw. von etwas J, aber auch bei direkter Einw. im Sonnenlicht bei 150°. Hellgelbe Warzen, Kp.₂₅ 260—270°, l. in CS₂, unl. in A. u. Ä. Verändert sich kaum beim Kochen mit W. oder Erhitzen mit NaOH auf 200—300°. Das Br scheint demnach ausschließlich im Kern zu stehen, Tolylläther verhält sich also bei der Bromierung im Licht und in der Hitze anders als Toluol.

Methyl-dinitrophenyläther und Derivate. *4-Methyl-2',4'-dinitrophenyläther*, C₁₃H₁₀O₅N₂ = CH₃C₆H₄OC₆H₃(NO₂)₂, beim Erwärmen molarer Mengen von k-p-Kresolat und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol in fast quantitativer Ausbeute. Gelbe Krystalle (aus A.), F. 93°, ll. in h., wl. in k. A. Durch NaOH entstehen p-Kresol und 2,4-Dinitrophenol. — Beim Eintragen des Ä. in konz. H₂SO₄ bei 100° entsteht eine *2-Methyl-2',4'-dinitrophenyläthersulfosäure*, C₁₃H₁₀O₆N₂S · 1½ H₂O = (NO₂)₂C₆H₃O C₆H₃(CH₃)SO₃H, feine Nadeln, F. 85°, an der Luft unter Verlust von W., zers. sich bei 150°, sl. in W. Ba-Salz, (C₁₃H₉O₆N₂S)₂Ba. Gelb. Na-Salz, C₁₃H₉O₆N₂S · Na + 1½ H₂O. Gelb, F. 145°. — *2,4-Dinitro-p-phenoxybenzoesäure*, C₁₃H₈O₇N₂ = (NO₂)₂C₆H₃OC₆H₄CO₂H, durch Oxydation des Ä. mit C₂O₃ in Eg. Gelb. Schm. nicht bei Temp. bis 200°, unl. in W., Ä., PAe., Methylalkohol, Bzl.; wl. in Äthylalkohol. Ag-Salz, C₁₃H₇O₇N₂ · Ag, kanariengelb.

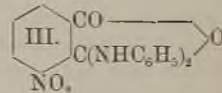
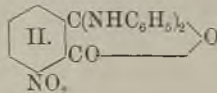
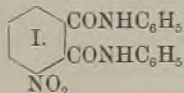
Dinitrophenyläther und Derivate. *2,4-Dinitrophenyläther*, C₁₂H₈O₅N₂ = (NO₂)₂C₆H₃OC₆H₅, beim Verreiben von k-Phenolat und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol. Krystalle (aus A.), F. 70°, Kp.₂₇ 230—250°, sl. in A., wl. in W. Riecht schwach und schmeckt brennend. Bei der Reduktion der Nitrogruppen entstand eine an der Luft zersetzliche Base, durch W. wird der Ä. nicht verändert, beim Erhitzen mit NaOH tritt eine nicht näher untersuchte Rk. ein. — *2,4-Dinitrophenyläthersulfosäure*, C₁₂H₈O₆N₂S = (NO₂)₂C₆H₃OC₆H₄SO₃H, durch Erwärmen des Ä. mit konz. H₂SO₄. Ll. in W., hat bitteren Geschmack. Ba-Salz, (C₁₂H₇O₆N₂S)₂Ba + 1½ H₂O, verliert beim Erhitzen sein W. — Durch Einw. von HNO₃ auf den Dinitrophenyläther bildet sich *Trinitrophenyläther*, C₁₂H₇O(NO₂)₃. Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). — Der Arbeit ist eine ausführliche Literaturübersicht angefügt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1285—94. Okt. Vermilion. S. Dak. State Univ.) PINNER.

R. J. Manning, *Äthyltannat*. Durch Veresterung mit Äthylalkohol konnte Vf. krystallisierte Derivate des Tannins erhalten. Die benutzte Gerbsäure war

nach WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3167; C. **98**. I. 299) dargestellt, sie gab mit Ammoniummolybdat u. $K_2Fe(CN)_6$ rote Färbungen, erstarrte mit alkoh. As_2O_5 -Lsg. zu einer unl. gelben Gallerte, gab mit Kalkwasser einen weißen, bald blau werdenden Nd., mit $FeCl_3$ einen blauen in viel W. l., mit Pb-Salzen einen weißen Nd., mit $AgNO_3$ Ag-Spiegel, mit $CuSO_4$ eine grünblaue, gallertartige Fällung, mit alkal. $KMnO_4$ einen rotbraunen Nd., l. beim Erwärmen. Verd. H_2SO_4 u. HCl sowie konz. Salzlsgg. fällen das Tannin aus konz. Lsgg. aus. 1 g Essigester löst 0,2 g Tannin bei 15°, 1 g n. Amylalkohol löst 0,1 g, geringe Mengen von W. erhöhen die Löslichkeit beträchtlich. Analysen ergaben die Zus. $C_{41}H_{52}O_{26}$. Bei der Best. der Glucose nach der Hydrolyse zeigte sich, daß die Extraktion mit Ä. der wss. Lsg. beträchtliche Mengen Zucker entzieht (unter den Arbeitsbedingungen des Vf. ca. 21%). Es wurde daher bei den Bestst. der Glucose im Tanninester eine entsprechende Korrektur angebracht.

Durch Behandeln der alkoh. Lsg. mit HCl entsteht *Gerbsäureäthylester*, $C_{51}H_{80}O_{26} \cdot 5H_2O = C_{41}H_{27}O_{21}(OC_2H_5)_5 \cdot 5H_2O$, hellgelbliche Krystallwarzen (aus Chlf.), F. 157°, ll. in Ä., A., W., wl. in Chlf., unl. in Gasolin und CS_2 . Die wss. Lsg. gab mit Ammoniummolybdat, Pb-Salz, $AgNO_3$, $CuSO_4$ u. $KMnO_4$ dieselben Rkk. wie die S. Der Ester verliert bei 125—135° W., bei höherer Temp. zers. er sich. Bestst. der durch Hydrolyse entstehenden Gallussäure und Glucose ergaben, das aus einem Mol. des Esters 5 Mol. der S. und 1 Mol. Glucose entstehen. Wie die Erhöhung des Kp. zeigte, wird in Lsgg. in Aceton, Essigester und W. das Krystallwasser abgespalten, nicht dagegen in Chlf. Die Acetonlsg. läßt sich mit $CaCl_2$ trocknen, beim Verdunsten wird alsdann statt der Krystalle eine amorphe braune M. erhalten. Bei langsamem Verdunsten einer k. wss. Lsg. des Esters entsteht ein höheres Hydrat, $C_{51}H_{52}O_{26} \cdot 15H_2O$, rhombische Krystalle, F. 132°, verwittern über H_2SO_4 . Durch Erwärmen von Äthylgallat und Glucose mit $POCl_3$ und fraktionierte Krystallisation des Eindampfrückstandes konnte das höhere Hydrat des Gerbsäureesters auch synthetisch erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1312 bis 1319. Okt. Univ. of Toronto.) PINNER.

J. Bishop Tingle und S. J. Bates, *Einwirkung von Aminen auf Phthalsäure*. VII. (VI. vgl. BISHOP TINGLE, BRENTON, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 113; C. **1910**. I. 735.) In vorliegender Mitteilung sind Verss. über Einw. von Aminen auf chlorierte und nitrierte Phthalamidsäuren mitgeteilt. 3,6-Dichlorphenylphthalamidsäure wird in Lsg. durch Basen nicht dehydratisiert, dagegen leicht durch 50%ig. A. — 3-Nitrophenylphthalamidsäure, $C_6H_5NHCOC_6H_3(NO_2)CO_2H$, geht durch Einw. von Anilin in 50%ig. A. in ein Dianilid über, ein Isomeres des von CHAMBERS (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 611; C. **1903**. II. 431) dargestellten. Nach seiner B. u. dem höheren F. besitzt es wahrscheinlich von den 3 möglichen Formeln die symmetrische Konstitution I.



4-Nitrophenylphthalamidsäure gibt nur in sehr geringer Ausbeute Dianilid, es scheint also, daß die Anhäufung negativer Gruppen bei der 3-Nitrosäure die Ursache ist, welche die Imidbildung verhindert. Sterische Hinderung ist kaum anzunehmen, da die 3,6-Dichlor- und die Tetrachlorphenylphthalamidsäure leicht Phenylimide bilden. — Campherphenylamidsäure und -naphthylamidsäure verhalten sich bezgl. der Beständigkeit gegen Basen u. A. wie aliphatische SS. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1235; C. **1910**. I. 159). Die frühere Anschauung der Vf., daß der

Benzolkern auf die B. von Imiden einwirkt, bestätigt sich also, jedoch wird durch Anhäufung negativer Gruppen die B. von Dianiliden begünstigt.

Experimentelles. *Derivate der 3,6-Dichlorphthalsäure.* Di-*m*-toluidinsalz, $(C_7H_9N)_2 \cdot C_6H_4O_2Cl_2$, hellgelbe Krystalle (aus W. oder A.), F. 176°. — Di-*p*-chloranilinsalz, $(C_6H_6NCl)_2 \cdot C_6H_4O_2Cl_2$, hellgelbe Krystalle (aus W. oder A.), F. 215°. Aus 3,6-Dichlorphthalsäure u. Anilin oder Acetanilid wurden nur teerige

Prodd. erhalten. — 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid, $Cl_2C_6H_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$, beim Erwärmen der S. im trocknen Luftstrom auf 40°. Man löst aus Bzl. u. Gasolin um. — 3,6-Dichlorphenylphthalamidsäure, $C_6H_5NHCOC_6H_2Cl_2CO_2H$, konnte nach der Methode von GRAEBE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2019; C. **1900**. II. 439) nicht erhalten werden. Das Anil bildet sich aus Anilin und Dichlorphthalsäureanhydrid in Bzl. und wird durch wss. KOH zur Amidsäure verseift. Diese bildet ein hellbraunes Pulver (aus A., dann aus Bzl. + Gasolin), F. 165°, ll. in Bzl., Aceton, Ä., A. u. k. wss. K_2CO_3 . Geht durch 50%ig. A. in das Anil über, dagegen nicht bei der Einw. von Aminen. — 3,6-Dichlorphthalanil, $Cl_2C_6H_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NC_6H_5$, F. 201°.

Versuche mit Tetrachlorphthalsäure. *Tetrachlor-o-tolylphthalamidsäure*, $CH_3C_6H_4NHCOC_6Cl_4CO_2H$, bildet sich augenblicklich aus Tetrachlorphthalsäure oder ihrem Anhydrid und o-Toluidin in Aceton. Glänzend weiße Krystalle (aus W. oder Essigester), F. 218—220°. — *Tetrachlorphenylphthalamidsäure*, $C_6H_5NHCOC_6Cl_4CO_2H$, durch Verseifung des Anils oder aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. Anilin in Bzl. Weiße Krystalle (aus A.), F. 266° (F. des Anils), ll. in Aceton, Ä., Essigester. Löst sich leicht in W. u. wss. K_2CO_3 u. Na_2CO_3 , jedoch schwer in k. Lsgg., da das K- und das Na-Salz seifenähnlich sind und leicht Gallerten bilden. Die S. wird durch Kochen in Bzl. und durch Erhitzen mit Anilin nicht dehydratisiert, dagegen durch 80%ig. A. — *Tetrachlor-β-naphthylphthalamidsäure*, $C_{10}H_7NHCOC_6Cl_4CO_2H$, aus β-Naphthylamin und Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Weiße Krystalle (aus Toluol + Eg.), F. 287° (F. des Imids), ll. in Essigester, Aceton und 95%ig. A., wl. in Ä., Chlf. und 50%ig. A., unl. in Bzl. Verwandelt sich bei gewöhnlicher Temp. langsam in Imid. Konz. Alkalien verseifen die S. langsam zu β-Naphthylamin u. Tetrachlorphthalsäure. — Beim Erhitzen auf 260—270° bildet sich *Tetrachlor-β-naphthylphthalamid*, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NC_{10}H_7$, weiße Krystalle (aus A.), F. 287°, l. in Aceton, Essigester, A. Löst sich nicht in wss. K_2CO_3 , wird durch w. wss. KOH zur Amidsäure verseift.

Derivate der Nitrophthalsäuren. *3-Nitrophenylphthalamidsäure*, $C_6H_5NHCOC_6H_3(NO_2)CO_2H$, durch Hydrolyse des Phenylimids. Krystalle (aus Essigester), F. 181°, ll. in k. wss. Na_2CO_3 . Geht durch die üblichen wasserentziehenden Reagenzien nicht in Imid über, durch Anilin quantitativ, durch andere Basen zum Teil in Dianilid. — *3-Nitrophthalsäuredianilid*, wahrscheinlich $NO_2C_6H_3(CONHC_6H_5)_2$, Krystalle, F. 233—234°, ll. in A., Chlf., Ä., Aceton, wl. in Bzl. und Toluol. Wird durch kochende wss. KOH oder HCl nicht angegriffen. — *3-Nitro-β-naphthylphthalamidsäure* (?), $C_{10}H_7NHCOC_6H_3(NO_2)CO_2H$, aus 3-Nitrophthalsäureanhydrid u. β-Naphthylamin, gelbe Krystalle (aus Aceton + Bzl. + Chlf.), F. 201—202°, ll. in A., Essigester, Aceton, Ä., wl. in Chlf., l. in Na_2CO_3 . — *4-Nitrophenylphthalamidsäure*, $C_6H_5NHCOC_6H_3(NO_2)CO_2H$, durch Hydrolyse des Imids oder aus Anilin und 4-Nitrophthalsäureanhydrid, F. 192°. Geht durch A. langsam in *4-Nitrophenylphthalamid*, $NO_2C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NC_6H_5$ (F. 200—201°), über. Daneben entsteht in sehr geringen Mengen eine gegen Kochen mit SS. und Alkalien beständige Verb. vom F. 199—200°, wahrscheinlich das *4-Nitrophthalsäuredianilid*, $NO_2C_6H_3(CONHC_6H_5)_2$.

— 4-Nitro- β -naphthylphthalamidsäure, $C_{10}H_7NHCOC_6H_5(NO_2)CO_2H$, aus β -Naphthylamin u. 4-Nitrophthalsäureanhydrid in Aceton oder Bzl. Hellgelbe Krystalle (aus Aceton + Bzl.), F. 202—204°, ll. in Aceton, Essigester, A., Ä., wl. in Chlf., unl. in Bzl., ll. in k. wss. Na_2CO_3 .

Derivate der Campherensäure. *Phenylcampheramidsäure*, $C_6H_5NHCOC_8H_{14}CO_2H$, und *β -Naphthylcampheramidsäure*, $C_{10}H_7NHCOC_8H_{14}CO_2H$ (weiße Krystalle aus A., F. 220—221°, ll. in Aceton, A., Essigester, Chlf., Ä., wl. in Bzl. u. h. W.), gehen durch Behandeln mit A. oder Basen nicht in Imide über. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1319—30. Okt. Toronto. Canada. MC MASTER Univ.) PINNER.

B. Engeland, *Über erschöpfende Methylierung einiger Aminosäuren.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2962; C. 1909. II. 1575.) *PtCl₄-Salz des N-Trimethylphenylalaninmethylesters*, $(C_{13}H_{20}O_2N)_2PtCl_6$. Man kocht α -Amino- β -phenylpropionsäure mit methylalkoh. KOH u. CH_3J , behandelt das erhaltene Jodid mit $AgCl$ u. fällt das Chlorid aus alkoh. Lsg. mit $PtCl_4$. Krystalle aus W., F. 177—178°. — *Chlorid des N-Trimethylphenylalanins*, $C_{12}H_{18}O_2NCl$. Aus dem obigen Pt-Salz durch H_2S . Krystalle. — $C_{12}H_{18}O_2N \cdot AuCl_4$. F. 94—95°; zwl. — Das Phenylalanin zeigt also bei der Methylierung ein n. Verhalten. — Behandelt man die *Glutaminsäure* in der oben angegebenen Weise, so erhält man ein Gemisch von Chloriden, aus dem sich mit $AuCl_3$ ein schwerer l. und ein leichter l. $AuCl_3$ -Salz isolieren lassen. — $C_6H_{14}O_4N \cdot HAuCl_4$ (vielleicht das $AuCl_3$ -Salz des salzsauren *N-Dimethylglutaminsäuredimethylesters*). Gelbe Nadeln, F. 128°; in W. weniger l. als die folgende Verb. — *Dimethylglutaminsäure*, $C_7H_{13}O_4N \cdot HAuCl_4$. Hyroskopische Krystalle. — Die Glutaminsäure zeigt also bei der erschöpfenden Methylierung ein wesentlich anderes Verhalten als die Asparaginsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2662 bis 2664. 22/10. [1/10.] Marburg. Physiol.-chem. Abt. des physiol. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

B. Engeland, *Zur Kenntnis des Carnitins; die Synthese der β -Oxy- γ -trimethylaminobuttersäure.* Zum Vergleich mit dem Carnitin, das der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2459; C. 1909. II. 736) als α -Oxy- β -trimethylaminobuttersäure angesprochen hat, wird die β -Oxy- γ -trimethylaminobuttersäure dargestellt und die Nichtidentität der beiden Verbb. nachgewiesen. — *Chlorid des γ -Trimethylamino- β -oxybutyronitrils*. Aus dem γ -Chlor- β -oxybutyronitril (v. HORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 23; LESPIEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 224; 99. II. 476) mittels 33%ig. alkoh. Trimethylaminlg. bei 110°. Krystalle, F. ca. 224—225°; ist ein starkes Gift. — $C_7H_{15}ON_2 \cdot AuCl_4$. Rotgelbe Prismen, F. 124—125°. — *Chlorid der β -Oxy- γ -trimethylaminobuttersäure*. Beim Kochen des obigen Nitrils mit einem Gemisch von konz. alkoh. und wss. HCl neben einer Verb. $C_{14}H_{30}O_5N_2Cl_2$, die in überwiegender Menge beim Erhitzen des Nitrils mit HCl im Rohr auf 120—130° entsteht. Man trennt die Chloride mittels der $AuCl_3$ -Salze. Nadeln, nicht ll. in A. — $C_7H_{16}O_3N \cdot AuCl_4$. Rotgelbe Platten, F. 145°, beginnt bei 225° sich zu zers., ll. in W. — $C_{14}H_{30}O_5N_2 \cdot 2AuCl_4$. Krystalle; wl. — *Chlorid des β -Oxy- γ -trimethylaminobuttersäureäthylesters*, $C_9H_{20}O_5NCl$. Aus der Aminosäure mittels HCl-haltigem A. — $(C_9H_{20}O_5N)_2PtCl_6$. Sintert von 200° an, schm. bei 210—212° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2705—7. 22/10. [1/10.] Marburg. Physiol.-chem. Abt. des physiol. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

Paul Praetorius und Franz Korn, *Belichtung ungesättigter Ketone in Gegenwart von Uranylsalzen.* Dibenzalacetone gibt in Eg. bei der Einw. des Sonnenlichtes in Ggw. von Uranylchlorid eine Verb. $C_{34}H_{28}O_2$ neben einem in Eg. leichter l. Prod. vom F. ca. 174°, das auch bei der Belichtung der krystallisierten Dibenzalacetone(2)-uranylchlorid(1)-essigsäure(2) in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu entstehen

scheint. Erfolgt die Belichtung der Lsg. in Abwesenheit von Uransalz oder unter Verwendung kleiner Salzmengen, so wird das Dibenzalaceton in der Hauptsache verharzt. Uranylchlorid wirkt ähnlich wie das Chlorid. Acetat und Nitrat geben abweichende Resultate (vgl. PRAETORIUS, Dissertation, Halle 1909). — Verb. $C_{34}H_{28}O_2$. Nadeln aus Eg., F. ca. 245° unter Zers., fast unl. in A., Ä., SS. und Alkalien, ll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Addiert Br in Chlf. Wird beim Destillieren unter B. von Dibenzalaceton zers. Gibt bei der Oxydation

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH - CH \cdot C_6H_5$$

mit CrO_3 + Eg. α -Truxillsäure,
Benzoessäure und CO_2 . Ihr kommt
daher nebenstehende Formel zu.

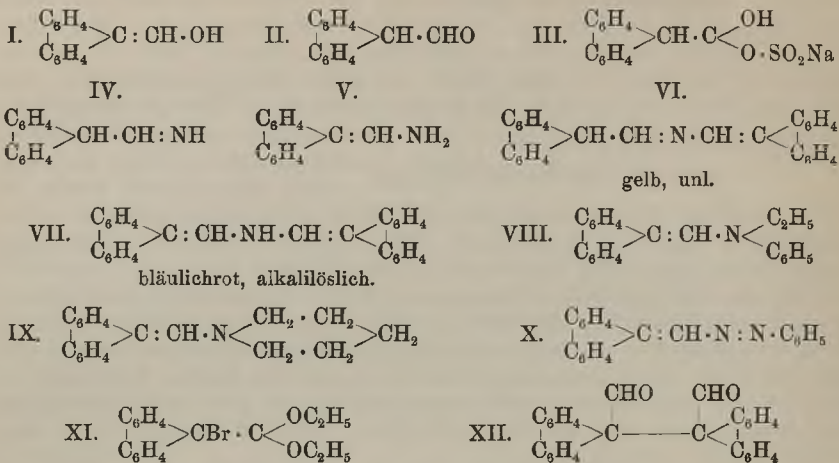
$$C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$$

— Ein ähnliches Umwandlungsprod. entsteht aus *Dibenzalcylopentanon* bei der Belichtung in Ggw. von Uranylchlorid. Das ziegelrote Dibenzalcylopentanon(2)-uranylchlorid(1) geht in Eg. bei Sonnenlicht unter Verlust der Farbe in eine Verb. über, die aus Chlf. in farblosen Prismen vom F. 248° krystallisiert. — Benzalacetophenon(2)-uranylchlorid(1) wird unter Dunkelfärbung nur langsam und unvollständig vom Licht verändert. — Die gelbe Anisalacetophenon(2)-uranylchlorid(1)-essigsäure(2) zeigt unter Eg. nach wochenlanger Belichtung nur eine geringe Aufhellung der Farbe. — Das rote *Dianisalacetone(2)-uranylchlorid(I)* ist licht- und luftbeständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2744—46. 22/10. [11/10.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Wilhelm Wislicenus und **Karl Ruß**, *Über das 9-Formylfluoren oder den Diphenylenacetaldehyd. II.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 785; C. 1909. I. 1003.) Formylfluoren entsteht leicht durch Kondensation von Ameisensäureester u. Fluoren mittels alkoholfreien K-Äthylats; je nach der Gewinnung erhält man es in zwei Formen, die ölige, meist gelbe α -Form und die farblose, krystallisierende, unscharf bei 70° schm. β -Form. Es handelt sich nicht um ein Desmotropenpaar (I. u. II.), sondern um den wahren Aldehyd II. (β -Form) u. ein Polymeres mit dem doppelten Mol.-Gew. Destillierte Präparate sind niemals frei von letzterem u. krystallisieren deshalb nicht. Formylfluoren ist im Vakuum zwar unzers. destillierbar (Dampf monomolekular), aber beim Abkühlen erfolgt Polymerisation. Das Polymere kann nicht dest. werden; es zers. sich beim Erhitzen zum größten Teil unter Verkohlung. Auch bei gewöhnlicher Temp. findet langsam Polymerisation statt. Aus der Lsg. in A. wird das Polymere durch W. als gelbliches, amorphes Pulver gefällt; sintert um 70°, bildet bei 100° eine durchsichtige zähe M., die bei 115° zusammenfließt. Das Prod. ist fast nicht mehr reaktionsfähig; die Rückverwandlung in das einfache Formylfluoren gelingt beim Dest. nur sehr unvollkommen. Der Polymerisationsvorgang (auch in Bzl.-Lsg.) wurde durch Mol.-Gew.-Best. verfolgt; in 3 Monaten ist der Vorgang fast vollendet.

Die Enolform des Formylfluorens ist unbeständig; nur wenn man öliges oder krystallisiertes Prod. in A. erst mit wenig NaOH und dann mit $FeCl_3$ versetzt, färbt sich die Fl. momentan, aber nur vorübergehend intensiv blau. In Lauge ist die Substanz ll. (Umlagerung in die Enolform); beim Kochen erfolgt Spaltung in ameisen-saures Salz und Fluoren. — Versetzt man die alkoh. Lsg. von Formylfluoren mit Na-Acetat, dann mit diazotiertem Anilin, so entsteht *Fluorenonphenylhydrason*; Prismen aus A.; F. 151—152°. — Die tautomere Natur des Formylfluorens zeigt sich darin, daß mit Disulfit und HCN Aldehydrk., mit Acetanhydrid u. Phenylisocyanat Enolrk. eintritt. — Na-Disulfitverb. (III.), flache Nadelchen aus w. W.; F. 151—152° unter Zers.; beim Erwärmen der wss. Lsg. auf ca. 78° scheidet sich öliges, zum Teil bereits polymerisiertes Prod. aus. Die Verb. wird von SS. auch erst in der Wärme rasch zerlegt. — *Acetylverb.* $[C_6H_4]_2C : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, durch Kochen mit Acetanhydrid; blättrige Krystalle; F. 132—133°. Addiert

in Chlf.-Lsg. glatt 2 Atome Brom unter B. des *Dibromids des Acetylprodukts*, $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, farblose Blättchen aus A.; F. 146—147° unter Zers.



Leitet man trocknes NH_3 in eine etwa 4⁰/₁₀ig., k. Bzl.-Lsg. von Formylfluoren, so entsteht ein Prod., das nach der Zus. entweder als Iminomethylfluoren oder als Aminomethylenfluoren (V.) aufzufassen ist; die Farblosigkeit spricht zugunsten von (IV.); dünne, verfilzte Nadelchen; läßt sich aus Bzl. + wenig PAe. umkrystallisieren; sintert bei 110°, schm. bei 148—149° unter NH_3 -Abgabe u. Gelbfärbung; ll. in A., Ä., Chlf.; färbt sich bei längerem Aufbewahren dunkelgelb. — Beim Erhitzen über den F. oder mit Eg. oder auch durch Sättigen der äth. Lsg. des Formylfluorens mit NH_3 entsteht unter NH_3 -Abgabe ein neuer, intensiv gelber Körper: $2\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N} = \text{NH}_3 + \text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}$. Er ist fast unl. in den gewöhnlichen Mitteln; swl. in sd. Toluol; kleine goldgelbe Prismen aus sd. Nitrobenzol; F. 316 bis 317°. Alkoh. KOH oder Na-Äthylatlg. löst mit intensiv bläulichroter Farbe, die beim Stehen langsam verschwindet. Entstehung und Verhalten der Substanz lassen sich am einfachsten durch Formel VI. u. VII. erklären. — Die *Anilinverb.*, $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (l. c.), ist ihrer gelben Farbe wegen als Enolderivat aufzufassen. Dementsprechend addiert sie in Chlf.-Lsg. Brom und wird dabei farblos, doch tritt bald Zers. ein. — Sekundäre Amine liefern gleichfalls intensiv gelbe Kondensationsprodd. Mit Äthylanilin entsteht das *Monoäthylanilind des Formylfluorens* (VIII.); feine, kanariengelbe Prismen aus w. A. oder PAe., F. 95—96°; l. in allen organ. Mitteln. — *Piperidinderivat* (IX.), gelbe Täfelchen aus h. A.; beim Erwärmen ll. in allen gewöhnlichen organischen Mitteln.

Bei Einw. von Hydroxylamin bilden sich die beiden *Oxime des Formylfluorens* nebeneinander, die niedriger schm. Form (*anti?*) in größerer Menge. Kocht man das Rk.-Prod. mit Lg. (Kp. 75—85°), so bleibt das höher schm. Isomere zurück, und aus der Lsg. erhält man das α -Oxim in feinen, farblosen Nadeln; F. 132 bis 133°; wird von ca. 166° an gelbrot; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; l. in w. NaOH unter Gelbfärbung. — β -Oxim (*syn?*), aus dem vorigen durch Umlagerung mit HCl in Ä.; farblose Nadeln aus w. Toluol durch PAe.; schm. bei 166—167° unter Gelbfärbung; in Ä. und PAe. schwerer l. als die α -Verb.; löst sich in w. NaOH mit gelber Farbe; aus der Lsg. krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln. — *9-Cyanfluoren* (Diphenylenacetonitril), $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{CN}$, aus beiden stereoisomeren Oximen durch Wasserentziehung mittels Thionylchlorid; lange, glänzende, farblose Nadeln von quadratischem Querschnitt aus Ä.; F. 151—152° unter vorherigem Sintern;

swl. in sd. W. und PAe.; in den übrigen organ. Mitteln in der Wärme leicht, in der Kälte mäßig l. Löst sich mit hellgelber Farbe und bläulichgrüner Fluorescenz in w. NaOH; beim Ansäuern fällt unverändertes Cyanfluoren aus. Die Substanz ist demnach zur Salzbildung befähigt (Umlagerung in eine Iminform). — Beim Behandeln mit KOH und H_2O_2 wird Fluorenon gebildet. Durch Verseifung mit SS. (HCl im Rohr bei 160°) erhält man *Diphenylenessigsäure* (F. 220°), die in alkal. Lsg. unbeständig ist; die Lsg. trübt sich schon bei gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von Fluoren.

Benzoylhydrazid des Formylfluorens, $[C_6H_4]_2CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, oder $[C_6H_4]_2C : CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Formylfluoren in A. und Benzoylhydrazin in W.; hellgelbe, glänzende Nadeln aus Eg.; F. $233-234^\circ$; wl. in A., fast unl. in Bzl., Chlf. — Das *Phenylhydrazon des Formylfluorens* (l. c.) wird an der Luft rotgelb, desgleichen die Lsgg. beim Durchleiten von Luft. Rascher gelangt man zu dem Oxydationsprod. beim Behandeln mit $FeCl_3$, HgO oder $KMnO_4$; es liegt offenbar eine *Azoverb.* (X.) vor; glänzende, alizarinrote Nadeln aus w. Xylol durch PAe.; F. $155-156^\circ$; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in PAe. Die Lsgg. sind wie K-Dichromat gefärbt; in konz. H_2SO_4 lösen sich Spuren (intensiv purpurrot). — Die *Azoverb.* addiert 1 Mol. Brom, doch ist das gebildete *p-Brombenzolazomethylenfluorendibromid*, $[C_6H_4]_2CBrCHBr \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$, schwer rein darzustellen. Glatter erhält man die Verb. durch Einw. von Brom auf *p-Brombenzolazomethylenfluoren* (s. u.) in Chlf.; tief dunkelrote, feine Nadelchen aus Aceton; F. $210-211^\circ$; nicht ganz ll. in A., leichter in Chlf., Ä., Bzl.; konz. H_2SO_4 löst mit tiefblauer Farbe.

p-Bromphenylhydrazon des Formylfluorens, $[C_6H_4]_2CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$, oder $[C_6H_4]_2C : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$, aus den Komponenten in A.; gelbe bis bräunlichgelbe, glänzende Blättchen aus Aceton; F. $158-159^\circ$ unter Zers.; ll. in w. Aceton, Bzl., Chlf., Ä., etwas weniger in A.; die Lsgg. werden an der Luft rot. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ gelangt man zum *p-Brombenzolazomethylenfluoren*, $[C_6H_4]_2C : CH \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot Br$, tiefrote, glänzende Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer; F. $187-188^\circ$; l. in konz. H_2SO_4 (intensiv violett). — *Hydrazon des Formylfluorens*, $[C_6H_4]_2CH \cdot CH : N : N : CH \cdot CH [C_6H_4]_2$, oder $[C_6H_4]_2C : CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C [C_6H_4]_2$, aus Formylfluoren und Hydrazinhydrat in A. + etwas Eg. farblose, seidglänzende Nadelchen (aus Bzl. umkristallisierbar); F. $158-160^\circ$ unter Rotfärbung; wird auch an der Luft rot. Durch Behandeln mit HgO in Bzl. erhält man das *Azomethylenfluoren*, $[C_6H_4]_2C : CH \cdot N : N \cdot CH : C [C_6H_4]_2$; mkr., tief dunkelrote Prismen mit blauem Oberflächenschimmer (aus Toluol); F. ca. 290° . — *Cyanhydrin des Formylfluorens* (Diphenylenmilchsäurenitril), $[C_6H_4]_2CH \cdot CH(OH)CN$, durch Einw. von KCN + HCl; Nadelchen aus Toluol; F. $142-143^\circ$; ll. mit Ausnahme von PAe.; spaltet einige Grade über dem F. HCN ab. Durch KOH und H_2O_2 entsteht Fluorenon. — *Diphenylenmilchsäure*, $[C_6H_4]_2CH \cdot CH(OH)COOH$, aus dem Nitril und HCl bei 125° ; Blättchen aus Nitrobenzol; F. $194-195^\circ$; zll. in A., Ä., Eg.; wl. in Bzl.

Beim Kochen des Nitrils in A. + etwas K-Äthylat verwandelt sich die eine Hälfte des Nitrils unter Wasserabspaltung in *Cyanmethylenfluoren*, $[C_6H_4]_2C : CH \cdot CN$, die andere wird in die K-Verb. des Formylfluorens übergeführt. Erstere Substanz bildet gelbe Nadelchen (aus A.); F. $109-110^\circ$; ll. in organischen Solvenzien, ausgenommen PAe.; sehr beständig gegen verseifende Mittel, Eg. + K-Dichromat, sowie gegen Br. $KMnO_4$ liefert Fluorenon; alkoh. KOH löst bei 150° unter NH_3 -Entw. (tiefblau, an der Luft verblässend). — Durch Einw. von Br auf Formylfluoren in Chlf. entsteht ein gelbes, öliges Bromierungsprod., das durch A. in das *Acetal des Formyl-9-bromfluorens* (XI.) übergeführt wird; farblose Nadeln aus A.; F. $119-120^\circ$. — *Dibiphenylenbernsteinaldehyd* (XII.), aus Formylfluoren in Eg. durch $FeCl_3$ -Lsg.; Prismen aus h. Eg.; F. $215-216^\circ$; zll. in Bzl., Chlf., weniger in A. u.

Ä. Beim Kochen mit Eg. und Zinkspänen wird Formylfluoren regeneriert. Durch alkoh. KOH erfolgt Spaltung in K-Formiat und *Dibiphenylenäthan*, $[\text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4]_2$; Nadeln, F. 244—245°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2719—34. 22/10. [1/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Julius Schmidt, *Bemerkungen zu meinen Arbeiten in der Fluorensreihe*. Der von SCHMIDT und STÜTZEL (LIEBIGS Ann. 370. 2; C. 1910. I. 277) beschriebene *Fluorenläther* ist ein Gemisch von *Dibiphenylenäthenoxyd* mit geringen Mengen von *Dibiphenylenäthen*, das die rote Farbe des Präparates bedingt (vgl. KLEGL, S. 1384). — Das von WAGNER und J. SCHMIDT (S. 316) dargestellte 9,9-Dichlorfluoren ist bereits von SMEDLEY (Journ. Chem. Soc. London 87. 1249; C. 1905. II. 1344) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2778—79. 22/10. [3/10.]) SCHMIDT.

H. Malarski und L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 163—77. Juni. Krakau. — C. 1910. II. 1226.) BLOCH.

J. Offringa, *Eine neue Methode zur Herstellung von Blutfarbstoffkrystallen*. Wesentlich bei der Methode sind erstens die Darst. einer möglichst konzentrierten Blutfarbstofflsg., zweitens das Absetzen der Krystalle aus dieser Lsg. Zu diesem Zwecke wird defibriniertes Blut auf der Zentrifuge mittels isotonischer Rohrzuckerlösung gründlichst ausgewaschen, die Rohrzuckerlsg. abgesaugt, der Blutkörperchenbrei mit Infusorienerde gemischt u. die teigförmige Masse durch Einhüllen in Watte für das Auspressen mit der hydraulischen Presse vorbereitet. Der dunkelschwarz gefärbte Preßsaft aus Pferdeblutkörperchen wird in einem Zentrifugierrohr in ein Kältegemisch von ca. —20° gestellt, bis sie ganz geforen ist, dann wird die geforene Lsg. in die Zentrifuge gebracht und bis zum Auftauen zentrifugiert; man erhält auf diese Weise eine ziemlich große Menge abgesetzter Krystalle. Man saugt die Mutterlauge ab, löst in wenig destilliertem W. und krystallisiert in derselben Weise zum zweiten Male aus. Das Trocknen der Krystalle erfolgt am besten nach der HÜFNERschen Methode. Die Krystalle stellen rhombische Nadeln ohne weitere Beimischung dar. $\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} = 1,59$; es liegt demnach reines Oxyhämoglobin vor. Zur

Darst. von Schweinehämoglobinkrystallen ist der Preßsaft zuerst mittels eines über die Flüssigkeitsoberfläche geblasenen Luftstromes bis zum dicken Sirup einzuengen. Aus dieser Lsg. setzen sich nach einigen Stunden ohne Hilfe des Gefrierprozesses bei Zimmertemp. eine große Menge reiner Hämoglobinkrystalle ab. (Biochem. Ztschr. 28. 106—11. 21/9. [20/7.] Groningen. Physiolog. Inst. der Reichs-Univ.)

RONA.

Iwan Ostromisslenski und Alexander Pamflow, *Über den Mechanismus der Indigobildung aus Anthranilsäure und mehrwertigen Alkoholen. Eine neue Indigosynthese*. Bei der B. des *Indigos* aus Anthranilsäure, KOH und Glycerin oder Acrolein etc. sind Zwischenprodd. wie $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, bezw. $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ etc. anzunehmen. Diese unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähigen Verbb. werden durch die Kalischmelze zu Phenylglycin-o-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oxydiert, die dann in bekannter Weise Indigo liefert. Die oxydierende Wrkg., die die Kalischmelze auf Alkoholgruppen ausübt, läßt erwarten, daß bei der Indigodarst. die Indigo liefernden SS., wie Anthranilsäure, durch die entsprechenden Alkohole, z. B. o-Aminobenzylalkohol, ersetzt werden können. Der Vers. bestätigt diese Annahme. Beim Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol, Glycerin und KOH auf 280—300° im Stickstoffstrome wird reichlich Indigo erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2774—76. 22/10. [10/10.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Wolf. Johannes Müller, *Über die Geschwindigkeiten der Umlagerung von Oxoniumbasen, Farbbasen und -cyaniden in die Carbinolbasen und Leucocyanide*. Dar Vf. bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die Oxoniumbase aus NaOH + dem Chlorid des 3,6-Dimethoxyphenylacanthoniumcarbonsäuremethylesters (KEHRMANN, LIEBIGS Ann. 372. 326; C. 1910. I. 1927) in die nichtleitende Form umlagert. Die Unters. geschieht nach HANTZSCH durch Best. der Leitfähigkeit bei 0°. Die Rk. ist von der zweiten Ordnung, während HANTZSCH und seine Mitarbeiter keine Konstanten, weder erster, noch zweiter Ordnung, erhielten. Eine Nachrechnung der HANTZSCHSchen Zahlen durch GERLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3958; C. 1904. II. 1653) hat gezeigt, daß sich sehr wohl bimolekulare Konstanten berechnen lassen. Der Vf. berechnet 10 Tabellen neu und findet ebenfalls durchweg sehr gute bimolekulare Konstanten. Die Substanzen sind (HANTZSCH und KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3109; C. 1900. I. 112, und HANTZSCH und OSSWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 278; C. 1900. I. 595): *Methylphenylacridiniumhydrat* (0°), *Auraminbase* (25°), *Brillantgrünbase* (0°), *Krystallviolettbase* (bei 0 u. 25° in zwei Verdünnungen), *Pararosaniliniumbase* (bei 0 und 25°), *Pararosaniliniumcyanid* (bei 0 und 25°). Die vom Vf. berechneten Konstanten unterscheiden sich von denen GERLINGERS nur wenig. Für die drei letzten Umsetzungen berechnet der Vf. den Temperaturkoeffizienten, der bei den schnell verlaufenden Rkk. (Pararosanilin) für 10° 1,4 ist, bei den langsam verlaufenden mit Krystallviolett 2,1.

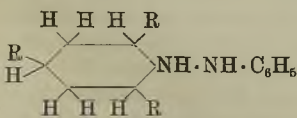
Die Tatsache daß bei allen Fällen der Umlagerung: gut leitende Base → nicht leitende Base die Rk. von der zweiten Ordnung ist, steht theoretisch vollständig mit HANTZSCHS Ansicht in Einklang, daß die Umwandlung mit einer weitgehenden Konfigurationsänderung verbunden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2609—13. 22/10. [1/10.] Mülhausen i.E. Städt. Chemieschule, phys.-chem. Abt.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Julius Schenkel, *Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α, γ, α' -Trioxypiperidins*. (Vgl. BUCHERER, SCHENKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1346; C. 1908. I. 2177.) Wendet man bei der Darst. des α, γ, α' -Trioxypiperidintrischwefligsäureesters einen Überschuß von Pyridin an, so treten infolge Zustandekommens eines Gleichgewichts höchstens $\frac{2}{3}$ des Natriumdisulfits in Rk. Zur Best. kann man den Ester mit Alkali zers. und das entstehende NH_3 titrieren, oder man benutzt die quantitative Umsetzung in überschüss. Dicarbonat enthaltender Lsg. mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, das eine ll., mit Alkalien blutrot, mit SS. wieder gelbbraun werdende Verb. liefert. In saurer Lsg. gibt das Diazoniumchlorid mit dem Ester gelbe Flocken, die sich noch feucht unter Gasentw. zu einem roten, schwefelfreiem Harz zers. — Bei Verss., die freie Iminogruppe des Esters in sodaalk. Lsg. zu benzoylieren, wird das gesamte Benzoylchlorid quantitativ in *Benzoesäureanhydrid* übergeführt, während der Ester unverändert bleibt; Phenylhydrazin geht mit der h. Lsg. des Esterdisulfidgemisches rasch in *Phenylhydrazin-N-sulfosäure* über. In beiden Fällen wirkt der Ester als Katalysator.

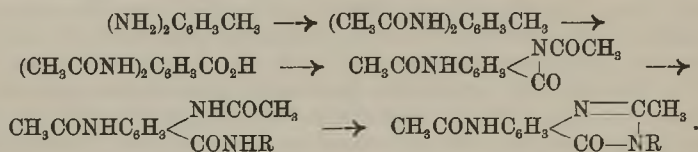
Der bei der Spaltung des Esters mit Alkali neben NH_3 und Sulfit entstehende *Glutaconaldehyd* konnte aus der alkoh. Lsg. des mit Alkali gekochten Esters mit Anilin und konz. HCl als *Diamilid* [*Hydrochlorid des Phenylamino-(1-phenylimino-(5-)piperylens*; vgl. KÖNIG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 105; C. 1904. I. 814], $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{HCl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, isoliert werden; rote Nadelchen mit $1\text{H}_2\text{O}$ (aus verd. CH_3OH , F. 141°.

— Phenylhydrazin substituiert im Ester die Iminogruppe unter Abspaltung von NH_3 ; es entsteht das *Na-Salz des α, γ, α' -Trioxypiperidin-N-aminotrischwefligsäureesters*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_3$ (Formel nebensteh.); weiße Nadelchen mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus verd. A.), äußerst

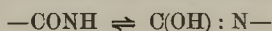


hygroskopisch. Zers. sich gegen 180°. Gegen Alkali beständiger als der Pyridinester; mit sd. Mineralsäuren entsteht ein rotes Harz. Gibt mit Bleiacetat in der Kälte, mit HgCl_2 beim Erwärmen einen wl. Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2597 bis 2601. 22/10. [1/10.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

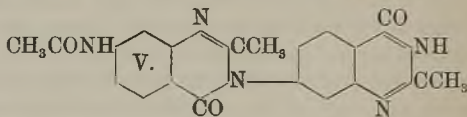
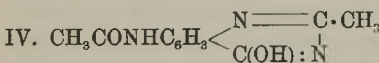
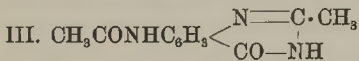
Marston Taylor Bogert, Carl Gustave Amend und Victor John Chambers, *Untersuchungen über Chinazoline.* (25. Mitteilung.) *Synthese von 6- und 7-Amino-2-methyl-4-chinazolonen aus 4- und 5-Acetaminoacetantranilen.* (24 Mitt. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 119; C. 1910. I. 748.) Die 4- u. 5-Acetaminoacetantranile wurden aus den entsprechenden Diaminotoluolen durch Acetylieren, Oxydation und Behandeln mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen und durch Kondensation mit primären Aminen in *Chinazoline* überführt:



Die Oxydation des 2,5-Diacetaminotoluols gab schlechtere Ausbeuten als die der 2,4-Verb. Bei der Kondensation der Anthranile mit sek. Butylamin blieb die Rk. beim Amidstadium stehen, während die meisten anderen Amine (NH_3 , Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Isoamylamin, Anilin, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Aminobenzonitril, α -Naphthylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin und 7-Amino-2-methyl-4-chinazolone) Chinazoline gaben. Die Bz-Aminochinazoline lassen sich diazotieren und zu Farbstoffen kuppeln, beim Erwärmen mit Chlf. und alkoh. KOH geben sie einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Die Acetaminochinazoline lassen sich direkt nitrieren und bromieren. Die Verb. mit der Gruppe:



l. sich in k. Alkalien und werden daraus durch CO_2 gefällt. Sie reagieren nicht mit Acylierungsmitteln oder Phenylhydrazin.



Experimentelles. I. Darst. der Anthranile. *4-Acetaminoacetantranil*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (I), beim Behandeln von 2,4-Diacetaminobenzoesäure (vgl. ULLMANN, UZBACHIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1808; C. 1903. II. 283) mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln (aus Essigsäureanhydrid), F. 220° (korr.). Wird durch W. zur Diacetaminobenzoesäure hydrolysiert. Gibt mit primären Aminen 7-Acetamino-2-methylchinazoline. — *2,5-Diacetaminobenzoesäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, bei der Behandlung von 2,5-Diacetaminotoluol mit KMnO_4 in Gegenwart von MgSO_4 . Farblose Krystalle (aus A.), F. 262° (korr.) unter Zers., l. in Nitrobenzol, Anilin und A., fast unl. in Ä., CCl_4 , Lg. und Bzl. Löst sich in konz. Mineralsäuren und Alkalien, nicht in verd. HCl oder Essigsäure. — *5-Acetaminoacetantranil*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (II), gelbliche Nadeln (aus Essigsäureanhydrid),

F. 253° (korr.). Wird leicht hydrolysiert, geht mit primären Aminen in 6-Acetamino-2-methyl-4-chinazolone über.

II. Chinazolone aus 4-Acetaminoacetantranil. 7-Acetamino-2-methyl-4-chinazolone, $C_{11}H_{11}O_2N_3$ (III.), reagiert auch in der tautomeren Form als 7-Acetamino-2-methyl-4-oxychinazolin (IV.), farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 344° (korr.), ll. in h. W., A., wl. in Essigester, wl. in Ä., CCl_4 , Toluol; krystallisiert aus W. mit 2 Mol. Krystallwasser. — Beim Verseifen mit KOH entsteht 7-Amino-2-methyl-4-chinazolone, $C_9H_9ON_3$, farblose, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 311°. Krystallisiert aus W. mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Ist identisch mit dem von BOGET u. KLABER (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 810; C. 1908. II. 174) durch Reduktion der Nitroverb. erhaltenen Körper. — K-Salz, farblose, quadratische Platten, ll. in W., wl. in A. — Hydrochlorid, hellbraunes Pulver, zersetzt sich beim Erhitzen. — Chloroplatinat, rote, körnige Krystalle. — Dinitro-7-acetamino-2-methyl-4-chinazolone, $C_{11}H_9O_6N_5$, entsteht bei der Einw. von überschüssiger, rauchender HNO_3 auf das Acetaminochinazolone. Orangefarbene, sandige Krystalle (aus verd. Essigsäure), F. 302° (korr.) unter Zers., l. in h. W., swl. in h. A., Ä. Nitrobenzol, löst sich dunkelorange in kaust. Alkalien. Die Nitrogruppen stehen wahrscheinlich in Stellung 6 und 8. — Brom-7-acetamino-2-methyl-4-chinazolone, $C_{11}H_{10}O_2N_3Br$, durch Einw. von Br in verd. Essigsäure. Farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure oder A. + Essigester), bräunen sich bei 287° (korr.), F. 292° (korr.), wl. in h. A. — Durch KOH entsteht Brom-7-amino-2-methyl-4-chinazolone, $C_9H_8ON_3Br$, hellgelbe Krystalle (aus A.), F. 272–273° (korr.), zl. in k., ll. in h. A., l. in h. W., Nitrobenzol, Isoamylalkohol, unl. in Ä., CCl_4 , Chlf. Das Br steht wahrscheinlich in 6-Stellung. — 7-Formamino-2-methyl-4-chinazolone, $C_{10}H_9O_2N_3$, beim 4-stdg. Kochen der 7-Aminoverb. mit Ameisensäure, farblose, federartige Krystalle (aus W.), dunkeln bei ca. 300°, F. 339–340° (korr.). — 7-Propionamino-2-methyl-4-chinazolone, $C_{12}H_{13}O_2N_3$, weiße, seidenglänzende Nadeln (aus W.), F. 326–327° (korr.), swl. in W. und A., zl. in h., verd., organ. SS. — 7-Oxy-2-methylchinazolone, $C_9H_8O_2N_2$, beim Behandeln der 7-Aminoverb. mit HNO_2 , hellbraunes Pulver, schm. nicht unter 343°, l. in h. A. und h. verd. Essigsäure, l. sich (rot) in KOH; unl. in Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl., Toluol, Aceton, l. in h. Isoamylalkohol, Anilin u. Nitrobenzol. — Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 7-Acetoxy-2-methyl-4-chinazolone, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, hellbraune Nadeln (aus A.), F. 266° (korr.). — 7-Cyano-2-methyl-4-chinazolone, $C_{10}H_7ON_3 = NCC_6H_3CONHC(CH_3):N$, entsteht beim Kochen der diazotierten 7-Aminoverb. mit Kaliumkupfercyanid, federartige Nadeln (aus A.), F. 303–304° (korr.), nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — 7-Acetamino-2,3-dimethyl-4-chinazolone, $C_{12}H_{13}O_2N_3 = CH_3CONHC_6H_3CON(CH_3)C(CH_3):N$, aus 4-Acetaminoacetantranil und Methylamin, farblose, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 284° (korr.), l. in h. W. und A., wl. in Aceton, unl. in Ä., CCl_4 und Lg. — 7-Amino-2,3-dimethyl-4-chinazolone, $C_{10}H_{11}ON_3$, feine, farblose Nadeln (aus W.), F. 224° (korr.), dunkeln an der Luft, ll. in w. W., A., Bzl., wl. in Chlf., unl. in Ä. und Lg. — Chloroplatinat, rote Krystalle. — 7-Acetamino-2-methyl-3-äthyl-4-chinazolone, $C_{13}H_{15}O_2N_3$, farblose Nadeln (aus A.), F. 254° (korr.), wl. in k., ll. in h. A., l. in W. — 7-Acetamino-2-methyl-3-n-propylchinazolone, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, Nadeln (aus W.), F. 206–207° (korr.). — 2,4-Diacetamino-sek-butylbenzamid, $C_{15}H_{21}O_3N_3 = (CH_3CONH)_2C_6H_3CO.NHC_4H_9$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 235° (korr.). Durch KOH entsteht Acetantranilsäure. — 7-Acetamino-2-methyl-3-isoamyl-4-chinazolone, $C_{16}H_{21}O_2N_3$, farblose, federförmige Nadeln (aus verd. A.), F. 288° (korr.), l. in A., wl. in k., zl. in h. W. — 7-Acetamino-2-methyl-3-phenyl-4-chinazolone, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, kleine, farblose Oktaeder (aus A.), F. 276° (korr.), ll. in h. A. und Nitrobenzol, swl. in CCl_4 , unl. in Ä., Chlf., Aceton und W. — 7-Acetamino-2-methyl-3-p-anisyl-4-chinazolone,

$C_{18}H_{17}O_3N_3$, fleischfarbene, glänzende Oktaeder (aus verd. A.), F. 273° (korr.), ll. in h. A., unl. in W., Ä., Chlf. — 7-Acetamino-2-methyl-3-p-phenyl-3-chinazolon, $C_{19}H_{19}O_3N_3$, rötliche Nadeln (aus verd. A.), F. 259° (korr.), ll. in w. Chlf., A., Isoamylalkohol, l. in heißem Bzl., wl. in heißem W. und CCl_4 , unl. in Ä. — Aus 4-Aminoacetantranil und p-Aminobenzonitril entsteht nicht das entsprechende Chinazolon, sondern eine Verb. vom F. 258° (korr.), l. in A., unl. in W. Beim Kochen mit KOH entwickelt sich NH_3 , doch wird durch SS. dann an der Lsg. kein Nd. gefällt. — 7-Acetamino-2-methyl-3- α -naphthyl-4-chinazolon, $C_{21}H_{17}O_2N_3$, hellgraues Pulver, F. 256° (korr.), l. in Chlf., Methyl- und Äthylalkohol und Eg., unl. in Ä.

Durch Kochen von Hydrazinhydrat mit 4-Acetaminoacetantranil entsteht 7-Acetamino-2-methyl-3-amino-4-chinazolon, $C_{11}H_{12}O_2N_4 = CH_3CONH \cdot$

$C_6H_5CON(NH_2)C(CH_3):N$, aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser, Nadeln (aus Ä.), F. 268° (korr.). Die wasserfreie Base ist unl. in Ä., Bzl., W., k. A., wl. in Chlf., zl. in h. A., ll. in Nitrobenzol. Kondensiert sich nicht beim Kochen mit Diacetbernsteinsäureester (vgl. BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2621. 3372; C. 1906. II. 1440. 1561). — Hydrochlorid, $2C_{11}H_{12}O_2N_4 \cdot 3HCl$, kurze, farbL Nadeln, zers. sich lebhaft bei 312° (korr.). — 2,4-Diacetaminobenzohydrazid, $C_{11}H_{14}O_3N_4 = (CH_3CONH)_2C_6H_5CONHNH_2$, bei der B. des Chinazolons intermediär entstehende Krystalle, die beim Schmelzen wahrscheinlich in das Chinazolon übergehen u. denselben F. besitzen wie dieses. — 3,7-Diacetamino-2-methyl-6-chinazolon, $C_{13}H_{14}O_3N_4$, aus der 3-Aminoverb. mit Essigsäureanhydrid, Krystalle (aus W.), F. 100° (enthaltend Krystallwasser), F. der aus Ä. umgelösten Substanz 304° (korr.). — Durch KOH entsteht 3,7-Diamino-2-methyl-4-chinazolon, $C_9H_{10}ON_4$, Krystalle (aus verd. A.), F. 238° (korr.). — 7-Acetamino-2-methyl-3-anilino-4-chinazolon, $C_{19}H_{16}O_2N_4 =$

$CH_3CONHC_6H_5CON(NHC_6H_5)C(CH_3):N$; farblose, federartige Nadeln (aus Ä.), F. 214° (korr.), l. in heißem W., Bzl., Chlf., Aceton, A., Isoamylalkohol, Nitrobenzol, wl. in Ä. und CCl_4 . — 7-Acetamino-2-methyl-3-(7'-2'-methyl-4'-chinazolon)-4-chinazolon, $C_{20}H_{17}O_3N_5$ (V.), aus 7-Amino-2-methyl-4-chinazolon und 4-Acetaminoacetantranil bei 250°. Dicke, hellgelbe Nadeln (aus Ä.), dunkeln bei ca. 330°, F. 335° (korr.), l. in kochendem W., A., Nitrobenzol, zl. in Aceton, swl. in CCl_4 , Bzl., Lg., Ä. Die alkoh. Lsg. fluoresciert grün.

III. Chinazoline aus 5-Acetaminoacetantranil. 6-Acetamino-2-methyl-4-chinazolon, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, farblose Nadeln (aus Ä.), F. 350° (korr.), wl. in Ä. — 6-Amino-2-methyl-4-chinazolon, $C_9H_9ON_3$, lange, farblose, starkbrechende Nadeln (aus W.), bräunen sich bei ca. 300°, F. 314—315° (korr.), wl. in Ä., Lg., Chlf., Bzl., l. in A., Isoamylalkohol, Aceton, Nitrobenzol. — 6-Acetamino-2,3-dimethyl-4-chinazolon, $C_{12}H_{13}O_2N_3$, farblose Nadeln. F. 278° (korr.), l. in A. — 6-Acetamino-2-methyl-3-äthyl-4-chinazolon, $C_{13}H_{15}O_2N_3$, farblose Nadeln (aus W.), F. 229° (korr.), l. in h. W. u. A. — 6-Acetamino-2-methyl-3-n-propyl-4-chinazolin, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, lange, farblose Nadeln (aus W.), F. 181° (korr.). — 6-Acetamino-2-methyl-3-phenyl-4-chinazolon, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, bräunliche Platten (aus verd. A.), F. 255° (korr.), ll. in h. A., swl. in h. W. — 6-Acetamino-2-methyl-3-amino-4-chinazolon, $C_{11}H_{12}O_2N_4$, farblose Nadeln (aus W.), F. 262—263° (korr.), l. in h. W. und A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1297—1312. Okt. [Juni.] Columbia Univ. HAVEMAYER Hall. Organ. Lab.)

PINNER.

H. Steudel und P. Brigl, Über die Guanylsäure aus der Pankreasdrüse. Im Referat von S. 1307 muß der Schlußsatz: Danach wäre die Pentose Arabinose (nicht l-Xylose) heißen. Danach gehört der Zucker wahrscheinlich der Arabinose-reihe an.

GUGGENHEIM.

G. Moruzzi, *Über die Änderungen der durch Harnstoff in eiweißhaltigen Flüssigkeiten hervorgerufenen inneren Reibung und elektrischen Leitfähigkeit.* Harnstoff gibt nicht nur bei 100°, sondern schon bei 25° zur Gelatinierung eiweißhaltiger Fll. Anlaß. Wahrscheinlich verläuft die Rk. zwischen *Eiweiß* und *Harnstoff* unter Entwicklung von NH_3 . — Die elektrische Leitfähigkeit von Eiweißlsgg. nimmt bis zur Konzentration 6η des Harnstoffes langsam ab, dann bis zur Konzentration $3n$ schnell zu, dann wieder rasch ab. — Die η -Werte der eiweißhaltigen Harnstoffmischungen verglichen mit denen der wss. Harnstoffmischungen fallen ungefähr bis zur Konzentration $2n$ zusammen, nachher nehmen die η -Werte in den wss. Harnstofflsgg. im Verhältnis zu den Harnstoffkonzentrationen zu, während die η -Werte der eiweißhaltigen Harnstoffmischungen zuerst langsamer zunehmen, dann aber sehr rasch steigen, ungefähr von dem Punkt an, wo die elektrischen Leitfähigkeitswerte zunehmen. Über Einfluß der Salze auf die studierten Erscheinungen vgl. Original. — Auch das Serum besitzt die Eigenschaft durch Einw. des Harnstoffes zu gelatinieren. (Biochem. Ztschr. 28. 97—105. 21/9. [14/7.] Parma. Histolog. u. klin.-chem. Lab. d. med. Klinik d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

J. Ofringa, *Bemerkungen über die Bereitung von Organpreßsäften mittels Infusorienerde.* Sowohl Preßtuch als Infusorienerde dürfen die Zus. der Preßsäfte nicht beeinflussen. Als Einhüllungsmittel für Preßkuchen bietet Watte große Vorteile. Entrollt man ein Paket BRUNSScher Watte und nimmt die Hälfte der Dicke von dieser Schicht, so erhält man ein Preßtuch, das zwei- oder dreimal um den Preßkuchen gewickelt, genügend Widerstand bietet. — Um Infusorienerde von den verunreinigenden Salzen zu befreien, verfährt man wie folgt. Etwa 100 g Infusorienerde (Superfin Weiß) werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 1 l eines Säuregemisches (2 Teile HCl, 1 Teil HNO_3 , 7 Teile W.) gemischt, bis der Brei eine gleichmäßige Masse geworden ist; man kocht den Brei ca. $\frac{1}{4}$ Std., dekantiert, vermischt den Brei mit viel Leitungswasser, dekantiert wieder und wiederholt das Verf. bis das Gemisch nicht mehr sauer reagiert. Schneller kommt man zum Ziele durch wiederholtes Absaugen des Washwassers. Schließlich bringt man den Kuchen auf Platten im Trockenschrank bei 100—110° zur Trockene. Das so erhaltene Präparat ist fertig und brauchbar für das Auspressen des Organzellenbreies. (Biochem. Ztschr. 28. 112—16. 21/9. [14/7.] Groningen. Physiol. Inst. der Reichs-Univ.) RONA.

Ed. Schär, *Über die Verbreitung des Cyanwasserstoffs und der Saponine in der Pflanzenwelt* gibt Vf. eine zusammenfassende Übersicht. Das gleichzeitige Auftreten von blausäurehaltigen Glucosiden und Saponinen ist bei 22 Pflanzenfamilien beobachtet worden. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 645—47. 15/10. Straßburg.) KEMPE.

Marie Korsakow, *Über den Einfluß der Zellipoide auf die Autolyse der Weizenkeime.* Die Verss. zeigen, daß durch Entziehung der Zellipoide eine Hemmung der Autolyse der Weizenkeime bewirkt wird. (Näheres vgl. Original.) (Biochem. Ztschr. 28. 121—26. 21/9. [25/7.] St. Petersburg. Botan. Inst. der Frauenhochschule.) RONA.

R. Rosemann, *Beiträge zur Physiologie der Verdauung. II. Mitteilung.* Über den Gesamtchlorgehalt des tierischen Körpers. Aus den Befunden des Vfs. ergibt sich in Übereinstimmung mit den Angaben von BUNGE u. MAGNUS-LEVY, daß der

Foetus chlorreicher ist als das Neugeborene u. dieses chlorreicher als der ausgewachsene Organismus. Die Werte des Vfs. für den Cl-Gehalt des ausgewachsenen Hundes sind 0,119%, 0,136%, 0,105%. (Näheres vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 135. 177—95. 22/10. Münster. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Rakoczy, *Über die milchkoagulierende und proteolytische Wirkung der Rinder- und Kalbsmageninfusion und des natürlichen Kalbsmagensaftes*. Es sollte die Frage entschieden werden, ob im Magensaft von jungen Säugetieren im Gegensatz zu dem älterer Tiere neben dem Pepsin noch ein zweites davon verschiedenes Ferment Chymosin (vgl. HAMMARSTEN, MALYs Jahresber. 2. 118) besteht, das ausschließlich milchkoagulierende Wrkg. hat. Vergleichende Verss. mit Magenschleimhautinfusionen von Rindern und Kälbern zeigten, daß bei jungen Tieren die milchkoagulierende Wrkg. vorherrscht, bei älteren die proteolytische. Beim Erwärmen der Infusionen auf etwa 40° zeigt die Rinderinfusion ein fast paralleles Zurückgehen der milchkoagulierenden u. proteolytischen Wrkg. Beim Kalbe dagegen sinkt die proteolytische Kraft gleichmäßig, während die milchkoagulierende im Laufe der ersten 2 Tage sehr schnell fällt, um dann vom 3. Tage an langsam, fast parallel der proteolytischen zu sinken. Auch HCl, NaOH und CaCl₂ wirken verschieden auf die fermentativen Eigenschaften beider Infusionen ein. Denselben Unterschied zeigen die ursprüngliche und die 84 Stdn. im Brutschrank erwärmte Kalbsinfusion. Die erwärmte Kalbsinfusion verhält sich ähnlich wie die Rinderinfusion. Vf. zieht daher den Schluß, daß in der Kalbsinfusion die milchkoagulierende Wrkg. durch 2 Fermente, Chymosin u. Pepsin, hervorgerufen wird, in der Rinderinfusion nur durch das Pepsin.

Es gelang auch, eine Trennung der beiden Fermente durch Dialyse mit nachfolgender Abkühlung und Zentrifugierung nach dem Verfahren von NENCKI und STIEBER (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 291; C. 1901. I. 1230) herbeizuführen. Am besten dialysiert man unter Verwendung von Thymol als Desinfizien starke Kalbsmageninfusion mit etwa $\frac{1}{20}$ -n. HCl-Gehalt bei 8—10° C gegen 20 Volumina W., das nach 24 Stdn. erneuert wird. Nach weiteren 24 Stdn., wenn der HCl-Gehalt auf 0,01 bis 0,004% herabgegangen ist, kühlt man den Inhalt des Dialysierschlauches auf 0° ab und zentrifugiert. Der abgesetzte schleimige Nd. enthält das Pepsin, die Lsg. das Chymosin, das aber nicht ganz frei von proteolytischer Wrkg. erhalten werden konnte. Das Chymosin wird durch Erwärmen leichter zerstört u. ist in schwacher HCl löslicher als das Pepsin. Man kann es daher auch mit $\frac{1}{200}$ -n. HCl aus abgeschabter Kalbsmagenschleimhaut extrahieren. Das Pepsin geht erst bei stärkerer Konzentration in Lsg. Eine derartige Trennung wurde auch an käuflichem Labpulver ausgeführt. Im natürlichen Saft aus dem nach PAWLOW isolierten, kleinen Magen eines Kalbes ließen sich gleichfalls beide Fermente nachweisen u. mittels Dialyse trennen. Die Identitätstheorie für die Pepsin- und Labwirkung des Magensaftes genügt also wohl für den Saft erwachsener Säugetiere und anderer Tiere. Die jungen, ausschließlich mit Milch ernährten Säugetiere aber produzieren daneben noch ein spezielles an diese Nahrung angepaßtes, milchkoagulierendes Ferment. Die Verss. von VAN DAM (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 316; C. 1910. I. 847) können das Vorhandensein dieses Fermentes nicht widerlegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 421—63. 5/10. [26/7.] Kiew. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) KEMPE.

P. A. Levene und **W. A. Jacobs**, *Über das Vorkommen des freien Guanosins in der Pankreasdrüse*. Zur direkten Gewinnung der Guanylsäure aus der Pankreas-säure wird in den h. wss. Extrakt derselben Kaliumacetat bis 5% eingetragen, nach dem Abkühlen mit 50%ig. KOH bis 5% versetzt. Das enteweißte Filtrat enthält die Thymonucleinsäure und die Guanylsäure. Zur Trennung beider wird

25%ig. Bleizuckerlsg. eingetragen; der Nd. enthält das Bleisalz der Thymonucleinsäure; in dem Filtrat bildet sich nach Zugabe von NH_3 ein Nd., der je nach der Drüse aus einer Bleiverb. entweder der Guanylsäure oder der Guanylsäure u. des Guanosins besteht. Das Rohprod. der freien Guanylsäure u. des Guanosins wird wie folgt getrennt. Es wird mittels eines Überschusses von NH_3 in h. W. gel., in A. filtriert. Es bildet sich dabei ein Nd. des Ammoniumsalses der Guanylsäure; das Filtrat enthält das Guanosin. Beim Einengen im Vakuum scheidet sich Guanosin in langen prismatischen Nadeln ab; wird aus verd. A. (ca. 60%ig.) umkristallisiert. — Das Guanosin ist in der Drüse wohl präformiert vorhanden und wird nicht etwa durch die chemischen Eingriffe aus der Guanylsäure in Freiheit gesetzt. (Biochem. Ztschr. 28. 127—30. 21/9. [4/8.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.)

RONA.

F. Battelli und L. Stern, *Die Alkoholoxydase in den Tiergeweben*. Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Die *Alkoholoxydase* ist ein Ferment, das hauptsächlich auf A. wirkt, und zwar verwandelt es den A. in Essigsäure unter Aufnahme molekularen Sauerstoffs. Als Zwischenprod. tritt Aldehyd auf. — Die Alkoholoxydase hat die Fähigkeit, auch andere Alkohole der Fett- u. aromatischen Reihe zu oxydieren, wie Methylalkohol, Propylalkohol usw., Glykol, Benzylalkohol und Saligenin. Die Oxydation dieser Alkohole ist geringer als die des A. Glycerin wird durch die Alkoholoxydase nicht oxydiert. — Die Alkoholoxydase oxydiert auch direkt Acetaldehyd zu Essigsäure unter Sauerstoffaufnahme. Die Oxydation der anderen Aldehyde kann nicht bestimmt bewiesen werden infolge des Dazwischentretens eines hydrolysierenden Fermentes, der *Aldehydase*, wodurch Aldehyd ohne O-Aufnahme in S. und A. gespalten wird. Die an Alkoholoxydase reichen Leberarten oxydieren auch Ameisensäure unter B. von CO_2 . — Bei O-Abschluß werden die verschiedenen Alkohole durch die Alkoholoxydase nicht angegriffen. — Der Alkohol wird durch die Hauptatmung nicht zerstört. — Die Alkoholoxidasemenge nimmt 1—2 Tage nach dem Tode des Tieres in den Geweben nicht ab. — Die Alkoholoxydase existiert in größerer Menge in der Leber der verschiedenen Tiere, sowie in der Niere des Pferdes. Die Pferdeleber ist das an Alkoholoxydase reichste Organ; die Menschenleber besitzt relativ wenig. Die übrigen Gewebe enthalten kaum nennenswerte Mengen Alkoholoxydase. — Die Alkoholoxydase kann in Pulverform durch Acetonfällung der an Alkoholoxydase reichen Leberarten dargestellt werden. — Das Temperaturoptimum der Alkoholoxidasewrkg. ist ungefähr 55° , wenn die alkoh. Rk. schwach ist (z. B. NH_3 1 : 5000). Bei stärkerer Alkalinität (NH_3 1 : 1500) ist das Temperaturoptimum ca. 40° . — Die Alkoholoxydase wirkt weder in leicht saurem, noch stark alkal. Medium. Das Optimum dieser Fermentwrkg. wird bei schwach alkal. Rk. erzielt.

Die Oxydationsintensität des Alkohols durch die Alkoholoxydase ist während der ersten Minuten unbedeutend, erreicht darauf ein Maximum u. nimmt von neuem allmählich ab. Nach 60—90 Minuten ist die Oxydation äußerst schwach. — Die O-Tension hat kaum einen Einfluß auf die Oxydationsintensität des Alkohols. Die Alkoholkonzentration beeinflußt die Oxydationsintensität nicht merklich. — Die Menge der Alkoholoxydase nimmt in den Geweben der an A. gewöhnten Tiere nicht zu. — Durch Zusatz von Milz zur Leber wird die fermentative Oxydation des Alkohols häufig gesteigert. Die übrigen Gewebe bleiben ohne Wrkg. — Zusatz von H_2O_2 hat auf die Oxydation des Alkohols durch die frische Leber oder durch deren Aceton-Nd. keinen Einfluß. (Biochem. Ztschr. 28. 145—68. 21/9. [7/8.] Genf. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Signe u. Sigval Schmidt-Nielsen, *Zur Kenntnis der „Schüttelinaktivierung“ des Labs*. 2. Mitteilung. Die Fortsetzung der früheren Verss. (vgl. 1. Mitteilung

Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 426; C. 1909. II. 723) ergab, daß die Schüttelinaktivierung ein teilweise reversibler Prozeß ist. Die dem widersprechenden Befunde von SHAKLEE u. MELTZER (Amer. Journ. Physiol. 25. 81; C. 1910. I. 460) rühren wohl von einer abweichenden Versuchsanordnung her. Auch Vff. beobachteten derartige Fälle, wenn nach dem Schütteln ein Teil der Lablösung herauspipettiert u. in einem andern Röhrchen aufbewahrt wurde. Die Wiederherstellung der Labwirkung fand dann nur in der zurückgebliebenen Fl. statt. Wurde dagegen der Schaum herauspipettiert und besonders aufbewahrt, so war die aus ihm sich nach einiger Zeit bildende Fl. bedeutend kräftiger wirksam als die im Versuchsröhrchen zurückgebliebene; sie konnte sogar kräftiger werden als die ursprüngliche ungeschüttelte Enzymflsg. Ein Teil des Enzyms wird also von dem Schaum adsorbiert und ruft den reversiblen Teil der Inaktivierung hervor.

Da aber die geschüttelte Fl. nach dem Zergehen des Schaums nicht die ganze ursprüngliche Aktivität wiedererlangt, muß ein anderer Teil des Enzyms definitiv inaktiviert sein. Bei diesem nicht reversiblen Anteil handelt es sich nach den Vff. ebenfalls um Adsorptionsercheinungen. Werden nach beendetem Schütteln das Versuchsröhrchen u. der Rührer gewaschen und mit W. stehen gelassen, so diffundiert nach einigen Stdn. etwa 5% des ursprünglichen Labs von der Glas- und Rühreroberfläche in die Lsg. Wird ferner eine Lablösung mit Saponin geschüttelt, das nach RAMSDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 336; C. 1904. I. 978) Eiweißkörper etc. von den Oberflächen vertreibt, so findet keine Schüttelinaktivierung statt, da das Lab nun nicht mehr von Oberflächen adsorbiert werden kann. — Eine Schüttelinaktivierung findet auch bei Abwesenheit von Luft, also ohne Schaumbildung, statt, aber nur in geringem Maße. — Die Menge der reversiblen Bestandteile des inaktivierten Labs nimmt bei längerer Schüttelzeit in geringeren Enzymkonzentrationen ab, nimmt aber bei größeren Konzentrationen einen konstanten Grenzwert an, wenn nämlich die Schaumoberfläche eine maximale Labmenge aufgenommen hat.

Bei Labpräparaten des Handels tritt im Gegensatz zu den von den Vff. bisher untersuchten, durch Extraktion mit wss. Glycerin aus den Labmagen junger Kälber hergestellten Lablösungen keine Schüttelinaktivierung ein. Der Gehalt an Borsäure oder Salzen in diesen Präparaten scheint nicht die Ursache für dieses Verhalten zu sein; denn selbst $\frac{1}{10}$ -n. Borsäure-Lsg. hat keinen Einfluß, und KCl und NaCl üben zwar einen hemmenden Einfluß auf die Inaktivierung aus, der geringer als der von SS. (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 69. 547; C. 1910. I. 459) ist, doch wurden die Labpräparate in solcher Verdünnung (1:4000) untersucht, daß die Salze keine merkbare Wrkg. ausüben konnten. Eine Inaktivierung ließ sich aber herbeiführen, wenn die Lsgg. dialysiert u. mit Glycerin versetzt wurden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 317—43. 5/10. [29/7.] Christiania. Physiolog. Inst.) KEMPE.

B. C. P. Jansen, *Beitrag zur Kenntnis der Enterolipase*. Verss. mit der THIRY-VELLASchen Fistel am Hunde bestätigten die Angaben von BOLDYREW (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 394; C. 1907. I. 649) über den Einfluß von Reizmitteln auf die Sekretion des Darmsaftes und seine lipolytische Wrkg. Lokale Reizung mit Pilocarpin erhöhte die Menge des Saftes, verminderte aber seine Wirksamkeit. Dieselbe Wrkg. hatte $\frac{1}{10}$ -n. HCl und H_2SO_4 . Die Reizung durch ein Gemisch von Ölsäure und Galle dagegen erhöhte in Übereinstimmung mit den Angaben LOMBROSOS (Archivio Ital. de Biol. 50) nicht nur die Quantität, sondern auch die lipolytische Wrkg. des Saftes. Ölsäure allein hat nicht diese Wrkg. Dagegen erhöht Galle allein die Aktivität des sezernierten Saftes, aber nicht seine Menge. Auch in vitro beschleunigt Galle die Fettspaltung durch Enterolipase. Zusatz von SS. zur Galle erhöht die Menge des abgesonderten Saftes, so daß man z. B. durch

Reizung mit Galle + HCl oder Essigsäure eine ebenso große Menge stark lipolytischen Saftes erhält, wie mit Galle + Olsäure. Diese eigentümliche Wrkg. der Galle scheint der Anwesenheit von Gallensäuren zuzuschreiben zu sein, da die Wrkg. von Taurocholsäure und Cholsäure derjenigen der angesäuerten Galle nahezu gleich ist. — Auf Reizung mit Seifenlg. wird ein schwach lipolytisches Sekret abgesondert. Die lipolytische Wrkg. des Darmsaftes wird durch Seifenlg. stark gehemmt u. durch einen geringen Überschuß von Lauge völlig aufgehoben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 400—15. 5/10. [19/8.] Amsterdam. Physiol. Lab. der Univ.)

KEMPE.

Emil Aberhalden, Ludwig Pincussohn und Adolf R. Walther, *Untersuchungen über die Fermente verschiedener Bakterienarten.* Es wurde die Einw. von Kulturflüssigkeiten verschiedenartiger Bakterien auf Peptone, die durch Einw. von 70% ig. H₂SO₄ auf verschiedene Proteine gewonnen waren, durch Best. der Änderungen in der optischen Drehung untersucht. Die Kulturflüssigkeiten zeigten sowohl untereinander ein verschiedenes Verhalten als auch die einzelnen Fll. selbst, je nach dem Alter der verwendeten Kultur. In gleicher Weise wurde das Verhalten von wachsenden Bakterien, mit denen die Peptonlsgg. geimpft waren, studiert. Auch hier wurde ein verschiedener Abbau der Peptone durch die einzelnen Bakterienarten festgestellt. Vff. hoffen, auf diesem Wege zu einer neuen Differenzierungsmethode für die verschiedenartigen Mikroorganismen zu gelangen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 471—76. 5/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Aberhalden und Akikazu Suwa, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus.* 16. Mitteilung. (15. Mitteilung vgl. S. 1233.) Es sollte die Frage entschieden werden, ob ein Hund ausschließlich mit ganz abgebautem Fleisch ohne Fett und Kohlenhydratzusatz ernährt werden könne. Zur Verwendung kam das von den Höchster Farbwerken nach den Angaben ABDERHALDENS dargestellte *Erepton*, das durch sukzessive Einw. von Magensaft, Pankreas- und Darmpreßsaft auf mageres Rindfleisch gewonnen war. Es enthielt 0,5% Fett und war nach dem Ergebnis der Formoltitrierung vollständig abgebaut. Der Hund wurde mit Fleisch und Erepton oder (6 Tage) ausschließlich mit Erepton ernährt. Sein Körpergewicht nahm während des Vers. zu. Es ergab sich, daß das vollständig abgebaute Eiweiß für in nicht verdaulichem Zustande zugeführtes eintreten kann. Die gegenteilige Ansicht von E. VOIT und J. ZISTERER (Ztschr. f. Biologie 53. 457; C. 1910. I. 1440) halten Vff. für nicht genügend begründet, da bei den Verss. dieser Autoren nicht die genügende Gewähr gegeben war, daß in dem dort verwendeten, abgebauten Casein noch sämtliche Aminosäuren intakt geblieben waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 416—20. 5/10. [21/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

E. S. London und C. Schwarz, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze.* 6. Mitteilung. *Das Distanzgesetz der Duodenalsäfteauslösung.* (5. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 207; C. 1910. I. 1844.) Verss. am polychymotischen Hund ergaben, daß eine saure Peptonlsg. nicht nur vom Duodenum, sondern auch vom Jejunum und oberen Ileum aus die Gallen- und Pankreassekretion auslöst. Dabei hat die Quadratwurzelregel (vgl. ARRHENIUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 323; C. 1910. I. 368) Geltung, so daß die Menge der abgesonderten Duodenalsäfte und deren N analwärts mit der Quadratwurzel der Entfernung von der Reizstelle abnimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 346—51. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. experim. Med.)

KEMPE.

E. S. London und O. J. Golmberg, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze*. 7. Mitteilung. *Die Neutralisationsgesetze der Verdauungssäfte*. Verss. am polychymotischen Hund, bei dem steigende Mengen reinen Magensafts im gleichen Volumen in den Darm eingeführt und die infolgedessen secretierten Galle- und Pankreassäfte aufgefangen wurden, ergaben: 1. Die Menge des ausgelösten Pankreassaftes ist direkt proportional der Quadratwurzel aus der auslösenden Magensaftkonzentration. 2. Die Alkalität des Pankreassaftes ist umgekehrt proportional der Konzentration des auslösenden Magensafts. 3. Der Gesamtgehalt des Alkalis in Galle u. Pankreassaft ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Magensaftkonzentration. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 352—57. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. experim. Med.) KEMPE.

E. S. London und A. P. Korchow, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze*. 8. Mitteilung. *Über die Einwirkung der verschiedenen äußeren Faktoren auf die Sekretion der Duodenalsäfte* ergaben die Versuche am polychymotischen Hund, in dessen unteres Duodenum Darmverdaungsprodd. des Gliadins in verschiedenen Mengen u. Konzentrationen mit konstanter Magensaftmenge eingeführt wurden, daß die Ausscheidung der Duodenalsäfte (Galle + Pankreassaft + Darmsaft) von der Konzentration der sie auslösenden Verdauungsprodd. und der Eintrittsgeschwindigkeit der Verdauungsprodd. in den Darm beeinflußt wird. Die Menge der ausgeschiedenen Säfte ist direkt proportional 1. der Quadratwurzel der Konzentration (bei Konzentrationen über 6%) bei gleichen Lösungsmengen, 2. der Quadratwurzel aus der Wassermenge, wenn die Konzentration der Verdauungsprodd. unter 6% ist (bei gleichen Substanzmengen), 3. der Quadratwurzel aus der Eintrittsdauer der Lsgg. der Verdauungsprodd. in den Darm. Der von beiden Duodenalpapillen abgesonderte N ist bei gleicher Lösungsmenge proportional der Quadratwurzel aus der Substanzmenge; bei höheren Konzentrationen (über 6%) wird die Proportionalität umgekehrt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 358—62. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. experim. Med.) KEMPE.

E. S. London und A. P. Korchow, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze*. 9. Mitteilung. *Zur Verdauung der Kohlenhydrate*. Ein Magen-fistelhund wurde mit Fleisch und wechselnden Mengen Stärke gefüttert. Die Unters. des nach 3 Stdn. gewonnenen Mageninhalts ergab für einen Teil der gefundenen Werte, daß die Prozentzahl der in den Darm beförderten Stärke proportional der Kubikwurzel aus der zugeführten Stärkemenge ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 363—65. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. experim. Med.) KEMPE.

E. S. London und W. N. Lukin, *Studien über die spezifische Anpassung der Verdauungssäfte*. 1. Mitteilung. *Zur Spezifität des Magensaftes und des Pankreassaftes*. Über die spezifische Wrkg. der verschiedenen Nahrungsmittel, Eiweiß, Kohlenhydrate und Fett, ergaben Verss. am polychymotischen Hund, daß die Einführung verschiedener Nahrungsbestandteile in den Darm zur Absonderung spezifisch verschiedener Mengen von Galle und Pankreassaft führt. Doch war keine spezifische Fermentabsonderung im Pankreassaft selbst zu beobachten. Fettzufuhr läßt im Kleinmagensaft meist kein Anwachsen des lipolytischen Ferments beobachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 366—70. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. des K. Inst. für experimentelle Medizin.) KEMPE.

E. S. London und R. S. Krym, *Studien über die spezifische Anpassung der Verdauungssäfte*. 2. Mitteilung. *Zur Spezifität des jejunalen Säftegemisches*. Als

Reizmittel für die Sekretion wurden die Darmverdauungsprodd. des Versuchshundes selbst benutzt. Es wurde entweder der Chymus selbst, der entfettete Chymus, die extrahierten Fettsubstanzen, der wasserlösliche oder der wasserunl. Teil des Chymus in das Jejunum gespritzt. Die verschiedenen Bestandteile führten eine Absonderung spezifisch verschiedener Mengen der Duodinalsäfte aber keine Spezifität im quantitativen Verhältnisse der einzelnen Fermente herbei. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 371—73. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. des K. Inst. f. experimentelle Medizin.)

KEMPE.

E. S. London und N. Dobrowolskaja, *Studien über die spezifische Anpassung der Verdauungssäfte*. 3. Mitteilung. Bei Einführung von verschiedenen Substanzen in den Hundedarm zeigte der *Darmsaft* keine spezifische Anpassung an die erregende Substanz hinsichtlich seines Fermentgehaltes. Nur die Menge des Saftes wurde beeinflusst. Die stärkste Anregung bewirkten von den Fettsubstanzen die Oleinsäure, von den Eiweißkörpern tief abgebautes Casein, von den Kohlenhydraten Erythrodextrin und Milchezucker, von den Verdauungssäften der Magensaft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 374—77. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. des K. Inst. für experimentelle Medizin.)

KEMPE.

E. S. London und C. Schwarz, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper*. 40. Mitteilung. *Zum Studium der Magenverdauung bei zusammengesetzter Eiweißnahrung*. (39. Mitteilung, vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 213; C. 1910. I. 1845.) Zum Studium des verschiedenen Verhaltens von rohem Fleisch und Eiereiweiß im Magen (vgl. E. S. LONDON u. W. POLOWZOWA, Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 113; C. 1908. II. 1525) wurde das Schicksal eines per os verfügbaren Gemenges beider Stoffe im Magen eines Magenstülperhundes untersucht. Nach 2 Stdn. hatte den Magen eine N-Menge verlassen, als ob nur Fleisch allein gereicht wäre, also die Eiweißart, welche bei einzelner Zufuhr am langsamsten aus den Magen befördert wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 378—80. 5/10. [30/7.] St. Petersburg. Patholog. Lab. des K. Inst. für experimentelle Medizin.)

KEMPE.

Emil Abderhalden, Hans Einbeck und Julius Schmid, *Studien über den Abbau des Histidins im Organismus des Hundes*. 2. Mitteilung. In Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten (vgl. 1. Mitteilung, ABDERHALDEN und EINBECK, Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 322; C. 1909. II. 1762) konnte nach Verfütterung größerer Mengen von Histidin per os keine Vermehrung der *Allantoinausscheidung* im Harn beobachtet werden, ebensowenig nach intravenöser Zufuhr. Die Best. des Allantoins geschah nach WIECHOWSKI (vgl. S. 401). Durch einen besonderen Vers. wurde festgestellt, daß die Ggw. von Histidin die Isolierung des Allantoins nicht beeinflusst. — Nach Verfütterung von 20 g Histidinmonochlorhydrat konnten 0,4 g derselben Substanz aus dem Harn wiedergewonnen werden. Das isolierte Prod. war optisch inaktiv. Nach intravenöser Zufuhr war die im Harn ausgeschiedene Menge so gering, daß sie nicht zur Wägung gebracht werden konnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 395—99. 5/10. [17/S.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Ernst Schmitz, *Über das Verhalten der p-Oxyphenyl- α -milchsäure und p-Oxyphenylbrenztraubensäure in der überlebenden Leber*. Nach Unterss. von NEUBAUER und FALTA, ferner von EMBDES, SALOMON und SCHMIDT gehen Verbrennlichkeit im Organismus des Normalen, Umwandlung in Homogentisinsäure beim Alkaptonuriker und Abspaltung des aromatischen Kernes unter B. von Acetessigsäure in der isolierten Leber miteinander parallel. Vf. hat nun einige Leberdurchblutungsverss.

mit der nicht homogentisinsäurebildenden p-Oxyphenyl- α -milchsäure und der homogentisinsäurebildenden p-Oxyphenylbrenztraubensäure vorgenommen, um zu prüfen, ob die erwähnte Parallelität auch hier besteht. Die Frage konnte im bejahenden Sinne beantwortet werden. (Biochem. Ztschr. 28. 117—20. 21/9. [24/7.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.)
RONA.

Erich Leschke, *Nochmals über das Verhalten des Phlorrhizins nach der Nierenexstirpation*. In Entgegnung auf die Einwände von GLAESSNER u. PICK (vgl. S. 585), weist Vf. darauf hin, daß seine Verss. zeigen, daß sowohl bei subcutaner, wie bei intravenöser Injektion von nur 1 g Phlorrhizin dieses auch nach der Nierenexstirpation im Körper nachweisbar ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 135. 171—75. 22/10.)
RONA.

K. Glaessner und E. P. Pick, *Antwort auf vorstehende Bemerkungen*. Vff. halten an ihrer Vorstellung, daß das Vorhandensein der Niere für die Giftwrkg. des Phlorrhizins von Bedeutung ist, trotz der vorstehenden Einwände von LESCHKE fest. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 135. 176. 22/10.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Schönfeld, Hinrichs und Roßmann, *Die Beeinflussung der Eigenschaften obergäriger Brauereihefen*. Vff. haben aus einer sog. Übergangshefe, die Eigenschaften der obergärigen und der untergärigen Hefen vereinigte, 3 Generationen von Nachzuchten hergestellt und die so erhaltenen Isolationen (im ganzen 400) auf ihr Verhalten beim Verrühren mit W. (Flocken- oder Fleckenbildung), Vergärung mit Meltriselslg., Sprossung und vor allem auf ihre Auftriebsfähigkeit geprüft. In keinem Falle zeigte die Hefe Auftrieb. Auch Behandlung mit h. W. u. Impfen mit Milchsäurebakterien (technisch empfohlene Mittel) bewirkten keine Auftriebsbildung. Dagegen bewirkten einige Fe-Salze geringen Auftrieb (Hefenrand). Ferrotartrat und Ferrilactat in Verb. mit fein gepulvertem Bimstein erzeugten Auftrieb bei dieser und auch bei anderen auf keinem anderen Wege zum Auftrieb zu bringenden Hefen. — Al-Salze können die Fe-Salze nicht ersetzen, ebenso sind Sand oder Kieselgur an Stelle des Bimsteins ohne Erfolg. (Wchschr. f. Brauerei 27. 493—98. 1/10. 515—18. 8/10. 532—36. 15/10.)
PINNER.

Paul Lindner und Saito, *Assimilierbarkeit verschiedener Kohlenhydrate durch verschiedene Hefen*. Da aus Verss. von ROSE hervorging, daß Vergärung u. Assimilierbarkeit durchaus nicht immer parallel gehen, haben Vff. durch Beobachtung der Entwicklungsfähigkeit verschiedener Hefen in Nährlsgg. mit verschiedenen C-Quellen die Assimilierbarkeit der letzteren festgestellt und folgende Resultate erhalten: Maltose ist die zur Assimilation geeignetste Zuckerart, sie wird fast immer aufgenommen, Lactose dagegen nur ganz vereinzelt. Dextrin wird sehr häufig, aber nur schwach assimiliert. Es findet bei den luftliebenden Hefen der Kahl-, Torula- und roten Hefengruppe ausgiebigere Verwendung. Rohrzucker steht in der Assimilationsfähigkeit hinter Glucose u. Fructose zurück, Raffinose u. Arabinose geben nur vereinzelt spärliches Wachstum, Glucose u. Fructose werden im allgemeinen nur mäßig assimiliert. Unter Umständen wird nur der eine der beiden Zucker benutzt, während der andere nicht assimilierbar ist. — Die luftliebenden Hefen (Kahl-, Torula- und rote Hefen) assimilieren fast alle Zucker kräftig. Der Fall, daß eine Zuckerart kräftig assimiliert, aber nicht vergoren wird, ist häufig, besonders für die luftliebenden Hefen typisch. Der umgekehrte Fall (Vergärung ohne Assimilation) ist seltener. — Die Assimilationsprobe

bildet eine gute Ergänzung zur Kleingärmethode. Das Ergebnis schwankt je nach dem physiologischen Zustand des Aussaatmaterials. (Wchschr. f. Brauerei 27. 509 bis 513. 8/10. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe. Botanische Abt.) PINNER.

A. Fernbach und E. Vulquin, *Über die mikrobicide Wirkung der Hefemacerationen und der Getreidemacerationen*. Das von FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 437; C. 1909. II. 1145) in Hefemacerationen nachgewiesene flüchtige Gift von Amincharakter ist nicht identisch mit der von HAYDUCK (Wchschr. f. Brauerei 27. 149; C. 1910. I. 1737) in Weizenmacerationen nachgewiesenen Substanz. Die Nichtidentität ergibt sich durch eine vergleichende Prüfung der Wrkg. der beiden Gifte auf die Vermehrungsfähigkeit und die Zymasewrkg. der Hefezellen. Das nach HAYDUCK aus Weizen dargestellte Macerat enthält eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz, welche die Vermehrungsfähigkeit der Zellen bei Abwesenheit von Zucker hemmt, ihre Gärtätigkeit aber nicht beeinflusst. Die Zymasewrkg. wird durch eine nicht flüchtige Substanz der Maceration gehemmt. Diese ist jedoch ohne Einfluß auf die Wachstumsfähigkeit.

Die nach FERNBACH dargestellte Hefemaceration enthält eine flüchtige Substanz, welche sowohl bei Ggw. als Abwesenheit von Zucker nur auf die Wachstumsfähigkeit, nicht aber auf die Zymaseigenschaften der Hefe wirkt. Der Destillationsrückstand ist unwirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 656—58. [10/10.*].) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Victor Henri, A. Helbronner und Max de Recklinghausen, *Neue Untersuchungen über die Sterilisation großer Wassermengen durch ultraviolette Strahlen*. Der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 932; C. 1910. I. 2127) beschriebene App. verwertet nur $\frac{1}{3}$ der von den Lampen emittierten Strahlungen. Die gegenwärtige Anordnung der Apparate (Figuren und Beschreibung s. im Original) gestattet eine Ausnutzung von mehr als $\frac{3}{4}$ u. dadurch eine Sterilisation von 25 cbm geklärten W. pro Stde. mit einem Verbrauch von 26 Wattstunden pro cbm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 677—80. [17/10.*]) GUGGENHEIM.

J. Kürsteiner, *Der Einfluß rostiger Milchaufbewahrungs- und Transportgefäße auf die Käseireimilch*. Rost in den Gefäßen bildet eine doppelte Gefahr durch B. von Ritzen u. Poren in den Wandungen, die zu Brutstätten für Keime aller Art werden, u. durch Verzögerung der Labwrkg. Infolge der gleichzeitigen Erhöhung des Eisengehaltes der Milch können leicht Verfärbungen des Käses eintreten, die diesen mehr oder weniger entwerten. (Molkereitechn. Rundschau; Milch-Ztg. 39. 496. 15/10. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchw. u. bakteriolog. Anst.) RÜHLE.

Richard Windisch, *Rahmuntersuchungen*. Vf. bringt eine Zusammenstellung von 93 Rahmuntersuchungen aus der Zeit von Oktober 1908 bis März 1909. Bestimmt wurde der Fettgehalt nach LIEBERMANN-SZÉKELY. Der geringste Gehalt war 8,36%, der höchste 24,09%. In sämtlichen Proben wurde gefunden:

weniger wie 10% (1 Probe)	1,07%
zwischen 10 u. 15 „ (36 Proben)	38,70 „
„ 15 u. 20 „ (39 „)	41,93 „
„ 20 u. 25 „ (17 „)	18,27 „

Die Prüfung auf Mehl und Stärke mit J verlief bei allen Proben negativ. Je

fünf an einem Tage gekaufte Proben wurden gemischt u. in der Mischung Trockensubstanz u. Asche bestimmt. Fettgehalt — Protein- und Milchzuckergehalt — Fettgehalt der Trockensubstanz wurden berechnet. Aus der vom Vf. angeführten Tabelle ergibt sich folgendes Bild:

	H ₂ O %	Trocken- substanz %	Fett %	Protein + Milchzucker %	Asche %	Fettgehalt oder Trockensubstanz %
Niedrigst .	69,67	21,00	13,36	6,96	0,52	63,55
Höchst . .	79,00	30,33	21,57	8,41	0,70	71,11
Mittel . .	74,95	25,16	16,83	7,75	0,58	66,88

(Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 803—5. Okt. Keszthely, Ungarn. Agrikulturchem. Versuchsstation.) GRIMME.

Benjamin Rubinsky, *Studien über den Kumiss*. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung der Darst. des Kumiss und dessen Zus. in den verschiedenen Altersstufen. Während der Kumissgärung wird die Lactose der Stutenmilch einerseits in Milchsäure, andererseits in A. und CO₂ übergeführt. Schon nach 12 bis 24 Stdn. weist der Kumiss 0,5—0,6% Milchsäure u. 0,7—0,9% A. auf; im mittleren Kumiss findet man 0,7—0,8% Milchsäure und 1—2% A., während Lactose nur noch in unbedeutenden Mengen nachweisbar ist. Der starke Kumiss enthält im Mittel 0,8—0,9% Milchsäure u. 1,8—3% A. Milchzucker ist in dieser Sorte nicht mehr nachweisbar oder nur in geringen Mengen vorhanden. Das Casein wird tiefgreifend verändert, in letzter Linie zu peptonartigen Körpern verwandelt. Der Anteil des Caseins, welcher als solches im Kumiss erhalten geblieben ist, besitzt die Mineralbestandteile in ganz anderem Verhältnis, als das Casein der frischen Stutenmilch.

Im Kumiss sind fast stets 4 Arten von Mikroorganismen anwesend, und zwar: Kumisshefe, Kumissbacterium, Streptococcus lactis, der Erreger der spontanen Milchgerinnung, und Bact. aerogenes (Bac. acidi lactici Hüppe), außerdem kommt noch zuweilen Bact. caucasicum Nicolajewa vor. Für die Kumissbereitung sind jedoch nur die beiden erstgenannten Mikroben notwendig. Der genannte Streptococcus und der Aerogenes können aber als nützlich für die Darst. des Kumiss bezeichnet werden, da sie durch Säurebildung das Kumissbacterium in seinem Kampf gegen schädliche Keime unterstützen. In mittelstarkem und in starkem Kumiss, in denen die Gesamtacidität über 1% (auf Milchsäure berechnet) beträgt, gehen sie zugrunde, weil ihnen schon 0,7—0,8% Milchsäuregehalt schädlich ist.

Die *Kumisshefe* wächst besonders gut in Milch, in der der Milchzucker stürmisch vergoren und bis zu 0,36% Milchsäure von ihr gebildet wird. Die Milch gerinnt etwa zur Hälfte bis $\frac{2}{3}$, und zwar vorwiegend am Boden des Gefäßes. Die Hefe ist untergärig, baut Casein und Albumin ab und bildet aromatische esterartige Stoffe, event. auch flüchtige SS. Der Kumisshefe verdanken demnach folgende Stoffe ihre Entstehung: A., CO₂, Milchsäure (z. Tl.), fast alle peptonartigen Subst., sowie die dem Kumiss das Aroma verleihenden esterartigen Verb. — Das *Kumissbacterium* ist ein den übrigen Lactobacillen aller Arten von fermentierter Milch und dem Bac. acidophilus Moro nahe verwandter Organismus und gehört wie diese zu dem rankenbildenden Typus der III. Gruppe des von LÖHNIS aufgestellten Systems der Milchsäurebakterien. Es wächst nicht unter 23—24° und meist nicht über 40°; die frisch aus Kumiss isolierten Stämme haben ihr Optimum bei ca. 32—36°. Die Milch wird meist nach 3—5 Tagen zur Gerinnung gebracht; das Maximum der gebildeten S. (als Milchsäure berechnet) war 1,1%. Die Stoff-

wechseldprod. der Kumisshefe begünstigen das Wachstum des Bacteriums u. dessen Säureproduktion. Mit Reinkulturen von Kumisshefe und -bacterium läßt sich n. Kumiss nur aus Pferde- oder Kamelmilch, nicht aber aus Kuhmilch bereiten, wahrscheinlich deshalb, weil die Eiweißstoffe der Stutenmilch viel leichter angreifbar sind.

Vf. bespricht schließlich den Verlauf der n. Kumissgärung, die fehlerhaften Gärungserscheinungen und die therapeutischen Wrkgg. des Kumiss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. 161—219. 15/10. Menselinsk [Rußl.])
PROSKAUER.

L. van Giersbergen und G. L. Voerman. *Eigenschaften und äußerliche und chemische Beurteilung von Honig.* (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 369—75. 15/10. 401—8. 30/10. — C. 1910. II. 588.)
RÜHLE.

Robert Cohn. *Die Konservierung von Fruchtsäften mit Fluäl (Flußsäure).* Gegenüber den Ausführungen LOOCKS (S. 1399) tritt Vf. für die Brauchbarkeit u. Unschädlichkeit des Fluäls zur Fruchtsaftkonservierung ein. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 376—78. 15/10. [2/10.] Berlin N 24. Chem.-analyt. Lab.)
RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. A. Hofmann, *Zur Kenntnis der Zirkonerde und der Erbinerde aus Titanat-mineral.* (Vgl. HOFMANN, KIMBREUTHER, Ztschr. f. physik. Ch. 71. 312; C. 1910. I. 1217.) Der Vf. hat gefunden, daß die reinsten Stücke eines *Euxenits* von BREVIG sich vom typischen Euxenit durch einen sehr hohen *Titangehalt* unterscheiden. Sie nähern sich der Zus. nach einem Titanat $3\text{TiO}_2, 2\text{RO}$. Die untersuchten Stücke waren fast kieseläurefrei, glänzend schwarz, mit braunem Strich, hatten einen Brechungsindex höher als 1,7 und ein spezifisches Gewicht 4,98—5,01 (bei 20°). Analysenwerte: 2,80% Glühverlust, 4,65% Nb_2O_5 , 45,74% TiO_2 , 36,17% seltene Erden, 0,53% SiO_2 , 0,33% PbO , 2,83% ZrO_2 , 2,06% Fe_2O_3 , 2,73% U_3O_8 , 1,60% CaO . Die seltenen Erden enthalten an gefärbten Elementen neben Didym namentlich Erbium u. Holmium. Das durchschnittliche Äquivalentgewicht der seltenen Erdmetalle wurde nach der Sulfatmethode = 41,15 gefunden. Die Gesamtstrahlung beträgt nur $\frac{1}{33}$ von der der Pechblende. Während nach NAEMANN-ZIRKEL Euxenit von SS. nicht angegriffen wird, konnte das untersuchte Mineral durch wiederholtes Abrauchen mit konz. H_2SO_4 gänzlich aufgeschlossen werden. Zur Identifizierung der *Zirkonerde* wurde das *Kaliumdoppelfluorid*, ZrF_6K_2 , dargestellt: farblose, glänzende, doppeltbrechende, zugespitzte Prismen. Außer durch Fluoridkrystallisation ließ sich das Zr von dem in ziemlicher Menge begleitenden Scandium auch durch Fällung mit Na-Jodat trennen, wobei Sc gel. blieb. Die Mutterlauge von der Fluoridkrystallisation wurden durch wiederholtes Schmelzen des Oxyds mit K_2CO_3 und durch Anwaschen mit W. und HCl von Fe u. Ti größtenteils befreit. Es hinterließ ein weißes Oxyd, das die Phosphorsalzperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme milchweiß trübte; spezifisches Gewicht 6,3, Äquivalentgewicht 36,2 für das Oxyd. Das Bogenspektrum weist, außer Zr- und Ti-Linien, folgende fremde Linien auf: 4519,6, 4322,65, 3682,43, 3662,29, 3253,83, 3194,30, 3031,32. Die Trennung dieser Zirkonerde vom Ti gelingt durch Fällung des bei 360° getrockneten Sulfats aus wss. Lsg. mit konz. H_2O_2 . Das Ti-freie Material hatte das spezifische Gewicht 6,628 (18°), und für das bei 450° konstante Sulfat das Äquivalentgewicht des Oxyds = 34,46 (also höher als das Äquivalentgewicht der Zirkonerde aus Zr-Silicat). Bei 575° entweicht SO_3 ; der Rückstand

gibt an W. fast nur Zirkonsulfat ab. Die unbekanntenen Linien waren auch nach der Abtrennung des Ti neben den bekannten Zr-Linien noch vorhanden.

Die genauere Unters. der Erbinerde aus obigem Euxenit ergab, daß durch Krystallisation des Acetylacetonats und des Ammoniumdoppeloalats, sowie durch teilweise Zers. des Sulfats das *Neo-Erbium* von HOFMANN u. BURGER nicht mehr wesentlich verändert wird. Zur Entfernung von Beimengungen aus Reagenzien u. Gefäßen wurde die Chloridlsg. 48 Stdn. lang mit H_2S gesättigt, das Filtrat mit NH_3 gefällt, das Hydroxyd in HNO_3 gel. und mit Oxalsäure das hellrosenrote *Oxalat*, $Er_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$, gefällt: stark doppelbrechende, rosettenförmig gruppierte Krystallfitter. Nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vakuum hinterbleibt das Trihydrat. Bei längerem Erhitzen des Oxalats auf 575° hinterbleibt fast reines, bei 845° absolut reines Oxyd. Auch SO_3 wird durch Glühen (bei 1055°) gänzlich ausgetrieben. Durch Kathodenstrahlen wird das Oxyd nicht zum Leuchten gebracht; in einer Spiritus- oder Gasflamme glühend, sendet es grünes, diskontinuierliches Licht aus. In Verdünnung mit anderen Oxyden bleibt das Reflexspektrum des Erbiumoxyds unverändert, wenn keine Bindung eintritt. Kommt eine solche zustande, so treten an Stelle der Linien unscharfe Absorptionsbänder; so liefern z. B. Absorptionsbänder die beim Glühen der gemischten Nitrats hinterbleibenden Verbb. von Erbiumoxyd mit ZrO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 . Rohes, viel Yttererden enthaltendes Oxyd zeigt die stärkeren Reflexlinien des reinen Erbiumoxyds nach Lage und Schärfe ungeändert; diese Oxyde sind also nur Gemische und keine Verbb.

Zur Äquivalentgewichtsbest. eignet sich die Synthese und die Analyse des bei 575° gewichtskonstanten Sulfats, wenn man während des Erhitzens, Erkaltsens und Wägens den Zutritt von feuchter Luft ausschließt. Für das Atomgewicht ergibt sich aus 3 Bestst. der Mittelwert **167,68** (Er^{III}). Ytterbium war spektralanalytisch nicht mehr nachzuweisen; doch enthalten die bei 845° am leichtesten zersetzbaren und damit in W. unl. werdenden Anteile Spuren von Ytterbium und Thulium, die aber das At.-Gew. nicht wesentlich beeinflussen. Beim Erhitzen des reinsten Erbiumsulfats über 575° tritt allmählich das basische Sulfat $Er_2O_3 \cdot SO_3$ auf, dessen B. bei 845° für analytische Zwecke hinreichend schnell erfolgt. Bei weiterem Erhitzen (bis 1055°) resultiert das Oxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2631—36. 22/10. [3/10.] München. Chem. Lab. der K. Akad. der Wissenschaften.) BUGGE.

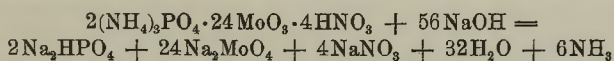
R. Nasini und M. G. Levi, *Über die Radioaktivität italienischer Materialien*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. 532; C. **1909**. I. 400.) Die Vff. geben eine Bibliographie der Arbeiten über die *Radioaktivität* italienischer Mineralien, Gesteine, Wässer etc. u. vergleichen die Ergebnisse eigener u. fremder Forschungen untereinander. — Bemerkenswert ist die Radioaktivität von römischem *Puzzolan*. Durch hohe Radioaktivität zeichnen sich ferner aus: Tuff u. Trachyt vom Monte Amiata, Prodd. aus der Gegend der borhaltigen Soffionen, Eruptivgesteine vom Monte Cimini, Ausscheidungen der Bäder von Lucca etc. Exakte Vergleiche der erhaltenen Zahlen werden erschwert durch die Verschiedenheit der zugrunde gelegten Aktivitätsmaße. Es wird empfohlen, Apparate von bestimmter Kapazität zu verwenden (Elektroskop von ELSTER u. GEITEL), bezw. als Standard den pulverisierten, getrockneten *Fango* von Battiglia zu benutzen, der sich durch eine konstante Aktivität auszeichnet. (Gazz. chim. ital. **40**. II. 101—22. 13/10. 1910. [Dez. 1909.] Pisa, Univ. Chem. Inst.) BUGGE.

Analytische Chemie.

A. Rzehulka, *Die Bewertung der Erze. II*. Die früheren Betrachtungen (vgl. Vf. Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 481; C. **1910**. I. 1454) werden auf die Be-

wertung von Kupfererzen ausgedehnt. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1970—75. 21/10. [28/7.] Borsigwerk O.-S.) RÜHLE.

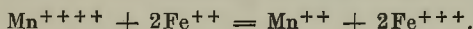
Hermann Kaserer und Ignaz K. Greisenegger, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure in Böden und Ernteprodukten*. Vff. haben das NEUMANNsche Verf. zur Best. der Phosphorsäure nach Einführung einiger Verbesserungen auf pflanzliche Prodd. und Böden angewandt. Sie stellen folgende Methode auf: Verbrennen einer entsprechenden Menge Substanz (2—3 g, bei feuchten Substanzen dementsprechend mehr) mit H_2SO_4 , 1 Tropfen Hg und 1 g K_2SO_4 , Umfüllen in einen 165 ccm-Kolben und Auffüllen, Stehenlassen über Nacht zur Abscheidung der SiO_2 u. Filtrieren. Versetzen von 150 ccm Filtrat mit 50 ccm Ammoniumnitratlsg. (500 g zu 1 l), Erwärmen auf 80—90°, Ausfällen der P_2O_5 mit 40 ccm 10%ig. Molybdänlsg. (100 g molybdänsaures Ammonium zu 1 l) und Erkaltenlassen. Abfiltrieren (frühestens nach 15 Min., spätestens innerhalb 3 Stdn.) durch einen Goochtiigel (Asbest), Nachwaschen mit W. u. A. Nd. und Filter werden in dasselbe Becherglas zurückgespült, 150 ccm W. zugegeben und Lösen mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH (Indicator Phenolphthalein), 10 Min. Kochen und h. Zurückfiltrieren. Nach der Gleichung:



entspricht 1 ccm $\frac{1}{4}$ -n. NaOH 0,634 mg P_2O_5 .

Zur Unters. von W. werden 500 ccm eingedampft und wie oben verarbeitet. Ackerböden werden wie folgt behandelt: Aufschließen von 50 g Boden mit 100 ccm HNO_3 (1:1), Auffüllen auf 500 ccm und Verarbeiten von 100 ccm Filtrat mit H_2SO_4 ohne K_2SO_4 , bei kalkarmen Böden mit K_2SO_4 . (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 795—802. Okt. Wien. Landwirtschaftl. Lab. u. Versuchswirtschaft der Hochschule für Bodenkultur.) GRIMME.

F. J. Metzger und Robert F. McCrackan, *Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Mangan*. Die Methode der Vff. gründet sich auf die von METZGER u. HEIDELBERGER (vgl. S. 42) gemachte Beobachtung, daß Manganosalze in schwefelsaurer Lsg. durch Na-Bismutat zum vierwertigen Zustand oxydiert werden. Zur Ausführung versetzt man 50 ccm der Mn-Lsg. mit 10—15 ccm konz. H_2SO_4 u. fügt zu der erkalteten Lsg. 1—2 g Na-Bismutat, erhitzt dann langsam u. kocht, bis der Nd. der basischen Bi-Salze körnig aussieht, kühlt ab u. versetzt mit überschüssiger 0,1-n. FeSO_4 -Lsg. Der Überschuß der Fe-Lsg. wird mit 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. zurücktitriert. Die Mn-Menge berechnet sich nach der Gleichung:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1250—51. Okt. HAVEMEYER Lab. Columbia Univ. Quant. Lab.) PINNER.

Lily G. Kollock und Edgar F. Smith, *Die Bestimmung von Indium unter Anwendung einer Quecksilberkathode*. Bei Analyse einer Lsg. von Indiumsulfat (10 g In in 500 ccm) bei einer Stromstärke von 2—4 Amp., 7,5—6,5 Volt Spannung u. 750 Umdrehungen der Anode pro Min. wurden übereinstimmende Resultate erhalten. Im Original ist der zeitliche Verlauf der Metallfällung durch eine Kurve veranschaulicht. — Nach Verss. von **John Frazer** kann man bei Anwendung einer rotierenden Pt-Spiralanode auf einer Pt-Kathode schöne Ndd. von In erhalten, die besten aus einer Lsg., die 0,75—1,5 g ROCHELLESches Salz enthielt, bei 60° mit einem Strom von 5,6 Amp. u. 4 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1248—50. Okt. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) PINNER.

R. C. Benner, *Die Schnellbestimmung von Kupfer, Silber, Cadmium und Wismut mittels der Quecksilberkathode und stationärer Anode*. Vf. benutzt an Stelle komplizierter Einrichtungen die zuerst von STODDARD (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 385; C. 1909. I. 1436) angewendete Methode, die Fl. mittels des an der Kathode entwickelten Gases durchzurühren. Bei Stromdichten von 35—40 Amp. pro 100 qcm an der Kathode wurden gute Resultate erzielt. Um Verluste durch herausgeschleudertes Hg zu vermeiden, muß man Elektrodengefäße von längerer Form nehmen u. die Anode von Hg-Tröpfchen sorgfältig befreien. Nach beendeter Elektrolyse wird die Fl. allmählich durch W. ersetzt, dann der Strom unterbrochen u. der Nd. mit A. u. Ä. gewaschen. Eine Anzahl von Analysen zeigen, daß für Cu, Ag, Cd u. Bi gute Resultate erhalten wurden, wenn 0,2—0,4 g Metall in 20 ccm Lsg. mit einem Strome von 3—4 Amp. elektrolysiert wurden. — Im Original ist das Anwachsen des Nd. mit der Zeit durch Kurven dargestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1231—37. Okt. Tucson. Univ. of Arizona.) PINNER.

Mary E. Holmes und Mary V. Dover, *Die Anwendung organischer Elektrolyte bei der Trennung des Cadmiums*. In Verfolgung früherer Verss. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1865; C. 1909. I. 687) haben die Verfasserinnen die elektrolytische Fällung des Cd aus Lsgg. von Acetaten, Formiaten und Lactaten der Erdalkalien untersucht. Gute Resultate wurden nur mit schwachen Strömen erhalten. Die Eigenschaften des Nd. zeigten sich abhängig von der Art der in Lsg. befindlichen Ionen. Die besten Ndd. entstanden aus CdSO₄-Lsgg. in Ggw. der organischen Elektrolyte. Auch aus Cd-Formiat-Lsg. wurden bei Ggw. von Acetat oder Lactat das Metall in günstiger Form niedergeschlagen, während Acetat und Formiat allein keine guten Resultate gaben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1251—56. Okt. South Hadley, Mass. Mount Holyoke Coll.) PINNER.

W. Trautmann, *Die Bestimmung des Molybdängehaltes im Calciummolybdat*. Die Substanz wird in 20 ccm HCl (1,19) und 1—2 ccm HNO₃ (1,4) gel., die Lsg. in konz., einige ccm dunkles (NH₄)₂S enthaltendes NH₃ gegossen, vom FeS u. SiO₂ abfiltriert u. das auf Zusatz von HCl zum Filtrate als Trisulfid ausfallende Molybdän in MoO₃ oder MoS₂ übergeführt u. gewogen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1981. 21/10. [21/9.]) RÜHLE.

E. Schürmann, *Bestimmung von Zinn in Weißmetallen durch Elektrolyse*. Die Trennung des Sn von Sb ist nach dem Verf. von CZERWEK (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 505; C. 1906. II. 911) nicht durchführbar, da der Zinnphosphatniederschlag stets wechselnde Mengen Sb enthält. Wohl aber gelingt die Best., wenn dieser Nd. in KOH gel., die Lsg. stark mit Oxalsäure angesäuert und Sb und etwa vorhandenes Cu mit H₂S gefällt wird. Aus dem alkal. eingeeengten Filtrate läßt sich dann das Sn durch den elektrischen Strom abscheiden (vgl. SCHÜRMAN u. ARNOLD, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 470; C. 1910. I. 685). Das Verf. eignet sich zur Best. des Sn in Weißmetallen und in Elektrolytzinn. (Chem.-Ztg. **34**. 1117—18. 20/10. Groß-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

Le Roi W. McCay, *Die Analyse von Zinn-Antimon-Legierungen*. Bei der Trennung von Sn u. Sb (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 373; C. 1909. I. 1354) löst man den zuerst erhaltenen Nd. der beiden Sulfide + S zweckmäßig durch Erhitzen mit konz. H₂SO₄ statt mit HCl, da sonst der ungelöste Schwefel immer Sb einschließt. — Das aus fluorwasserstoffsaurer Lsg. gefällte Sb₂S₃ ist in dieser Lsg. etwas l., umso mehr je mehr HF vorhanden ist. Daher soll man nur so viel HF zugeben, wie nötig ist, um das Sb in Lsg. zu halten. — Das Filtrat vom Sb verdampft man

bis zur Entw. von SO_3 -Dämpfen und gießt dann in W., dabei scheidet sich das Sn aus: $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ und wird als SnO_2 gewogen.

Die Aufschließung mittels konz. H_2SO_4 empfiehlt sich auch bei der Analyse von Sn-Sb-Legierungen. Blei wird dabei in Sulfat verwandelt u. nach dem Verdünnen filtriert und gewogen. Enthält die Legierung viel Pb (über 50%), so schließt das PbSO_4 noch Sb ein. Man schm. es alsdann mit einem Gemisch aus je 3 Teilen S u. Na_2CO_3 , löst in W., säuert an und behandelt das Gemisch der ausgeschiedenen Sulfide nochmals mit konz. H_2SO_4 . — Das Filtrat von PbSO_4 versetzt man mit HF und leitet durch ein Rohr aus Pt oder paraffiniertem Glas H_2S ein. Dabei fallen Sb u. Cu als Sulfide aus (Bi, Cd u. As waren in den vom Vf. untersuchten Legierungen nicht enthalten), die man durch farbloses Na_2S oder NaSH trennt. Das Cu kann man nach dem Lösen des Sulfids in HNO_3 elektrolytisch bestimmen. Das beim Ansäuern des Filtrats ausfallende Sb_2S_3 wird zur Entfernung des S im CO_2 -Strome erhitzt. — Im Filtrat vom Cu u. Sb bestimmt man das Sn entweder wie oben oder auch als Sulfid. — Über die Ausführung der Analyse im einzelnen vgl. Original. Eine Anzahl von Bestst. zeigen die Anwendbarkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1241—48. Okt. Princeton, N.-J.)
PINNER.

A. H. Clark, *Bestimmung von Jodoform und Jodoformgaze*. Vf. fand eine Vereinfachung der Methode von GANE und WEBSTER (Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 555; C. **1909**. I. 2019), bei der man die Anwendung von Ä. und rauchender HNO_3 vermeiden kann. Jodoform wird mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg., 3 ccm HNO_3 , U. S. P., und 50 ccm A. am Rückflußkühler im Wasserbade etwa $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sd. erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige AgNO_3 mit Rhodankalium zurücktitriert. Zur Best. des Jodoforms in Gaze wird die Gaze in einen Soxhlet-extraktionsapp. getan und dieser mit einer Kochflasche, welche die $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. u. HNO_3 enthält, verbunden. Dann wird A. durch den Kühler zu der Gaze gegeben, bis er durch den Heber abfließt, u. im Wasserbade zum Sd. erhitzt. In 1 Stde. ist die Extraktion beendet, und man titriert wie vorher. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 451—53. Okt. Illinois. School of Pharmacy.)
KEMPE.

Hesse, *Die Rahmuntersuchung nach dem Salverfahren*. Das GERBERSche Salverf. (vgl. Vf. S. 1410) hat in seiner Anwendung auf Rahm zu sehr guten Ergebnissen geführt. (Jahresbericht der Milchwirtschaftl. Zentralstelle Güstrow; Milch-Ztg. **39**. 495—96. 15/10.)
RÜHLE.

Josef Mayrhofer, *Zur Beurteilung der Ausbruchweine nebst Bemerkungen über die Glycerinbestimmung in Süßweinen*. Anschließend an seine Arbeit über Tokayer (Archiv f. Chemie u. Mikroskopie **2**. 231) bringt Vf. die Analysen von 3 Ausbruchweinen aus Retz (Niederösterreich). Hierbei ergibt sich eine auffallende Übereinstimmung mit Tokayer. Trotzdem lassen sich aus dem Resultat keine allzu sicheren Schlüsse auf die Art des Ausbruchweines machen, da auch die aus starken Naturweinen und konz. Most oder Sifonen erzeugten Süßweine ähnliche Analysenzahlen liefern. Von ausschlaggebender Bedeutung ist nur die Best. des Glycerins. Vf. unterzieht dann die üblichen Glycerinbestst. einer Kritik und kommt zu dem Ergebnis: Das Jodidverfahren von ZEISEL u. FANTO (Ztschr. f. anal. Ch. **42**. 549; C. **1903**. II. 1143) angewandt auf Wein von SCHINDLER und SVOBODA (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel **17**. 753; C. **1909**. II. 563) liefert ungenaue Werte, da mit der Höhe des Extrakt- und Zuckergehaltes die Menge des ausgeschiedenen AgJ schwankt. Das deutsche Reichsverfahren (Kalkmethode) ist unter Einhaltung folgender Bedingungen brauchbar: Statt im Kolben auf dem Wasserbade mit Kalk zu erwärmen, werden 50 ccm Wein in einer Porzellanschale etwa auf die

Hälfte eingedampft, mit Kalk bis zur stark alkal. Rk. verrührt, dann mit A. auf ein bestimmtes Volumen gebracht und davon ein aliquoter Teil wie üblich weiter untersucht. Zum Schluß stellt Vf. die Glycerinzahlen von Weinen verschiedenen Zuckergehaltes, nach beiden Methoden bestimmt, in einer Tabelle gegenüber, woraus sich ergibt, daß die Jodidmethode fast regelmäßig höhere Werte liefert. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 806—11. Okt. Wien. K. K. Landwirtschaftl.-chem. Versuchsstation.) GRIMME.

Eug. Grandmougin, *Zum spektroskopischen Nachweis einfacher Lackfarbstoffe auf der Faser.* (Vgl. S. 1417.) Für den spektroskopischen Nachweis von Naphtholazofarben eignet sich die Lsg. in konz. H_2SO_4 , während die in Xylol oder Eg. erhaltenen Absorptionsspektren weniger scharf sind; bei den indigoiden Farbstoffen hat sich besonders Xylol bewährt, bei den Anthrachinonküpenfarbstoffen konz. H_2SO_4 oder konz. $H_2SO_4 + H_3BO_3$. Für die wichtigsten auf der Faser erzeugten Naphtholazofarben und Küpenfarbstoffe der Indigo- und Anthrachinonreihe sind die Farben der Lsgg. u. die Lage der Absorptionsstreifen in Wellenlängen tabellarisch zusammengestellt. (Chem.-Ztg. 34. 1076—77. 11/10. Prag. Lab. von FORMANEK.)

HÖHN.

Georg Grasser, *Die Bestimmung der Säuren in Gerbbrühen.* Da die verschiedenen hier in Frage kommenden SS. (CO_2 , Essigsäure, Milchsäure u. zuweilen Gallussäure) als Schwellmittel auch verschieden stark wirken, so ist es wichtig, sie getrennt bestimmen zu können. Es wird deshalb an Hand einer Abbildung ein App. beschrieben, der dies in einer Best. vorzunehmen gestattet (vgl. Original). Sind CO_2 u. Essigsäure aus der Brühe entfernt und bestimmt, so wird die Brühe zur Best. der verbleibenden, nichtflüchtigen SS. (meistens Milchsäure; bei Brühen aus Dividivi, Myrobalanen oder Sumach zumeist Gallussäure) zunächst mit Gelatine-lösung (Verf. KOCH, vgl. nachfolg. Ref.) zur Entfernung der Gerbstoffe behandelt und danach mit Baryt-lsg. und Phenolphthalein titriert. Zur Best. von Gallussäure neben Gerbsäuren und organischen SS. (Milchsäure) ist das Verf. von DREAPER (Journ. Soc. Chem. Ind. 12. 412; C. 93. II. 168) nicht gut verwendbar. Vf. benutzt hierzu die Tatsache, daß Jod in schwefelsaurer Lsg. von Gallussäure nicht, wohl aber von Gerbsäuren gebunden wird. Es wird deshalb einmal die nicht mit H_2SO_4 angesäuerte Gerbstoff-Gallussäure-lsg., ein anderes Mal die angesäuerte Lsg. mit Jod gesättigt. Aus dem Unterschiede der verbrauchten Jodmengen ist der Gehalt an Gallussäure zu berechnen u. durch Abzug des dafür gefundenen Wertes von der Summe Gallussäure + Milchsäure der Gehalt an letzterer. Als Jodlösung dient eine etwa $\frac{1}{50}$ -n. wss. Jodlösung, die gegen eine wss. Lösung von Gallussäure eingestellt wird. Hierfür genügt die im Handel befindliche kristallinische Gallussäure, von der nach dem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 7 g in 1 l W. zu lösen sind. Wegen der Einzelheiten der Best. vgl. Original (vgl. Vf. S. 1265. 1343). (Collegium 1910. 406—10. 15/10. [24/9.] Graz. Chem. Lab. d. Lederfabrik von FRANZ RIECKH SÖHNE.) RÜHLE.

J. H. Yocum, T. A. Faust und G. A. Riker, *Die Bestimmung des Säuregehaltes in Gerbebrühen.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine Schwellwrkg. üben besonders H_2SO_4 , Milchsäure, Ameisensäure und Essigsäure aus, während eine solche den Gerbstoffen und der Gallussäure nicht zuerkannt werden kann. Der Gerber bedarf daher eines Verf. zur Feststellung der Menge der in den Gerbebrühen vorkommenden, eine Schwellwrkg. ausübenden SS. Von allen hierfür angegebenen Verf. befriedigt keines. Das von REED verbesserte KOCHSche Verf. (das Alkohol-Gelatineverf.) ist das beste von allen, es leidet aber an dem Fehler, daß die Gallussäure mit als Schwellwrkg. auslösende S. bestimmt wird, was in Gerbereien, in

denen viel Kastanienextrakt, Myrobalanen, Valonea und andere Pyrogallolgerbstoffe verarbeitet werden, von Bedeutung ist. Vff. haben deshalb dieses Verf. dahin abgeändert, daß sie außer der Gelatinelsg. noch eine 2%ig. Lsg. von Gummi arabicum zufügen, wodurch auch die Gallussäure praktisch vollständig entfernt wird. Die die Schwellwrkg. bedingenden SS. werden hierdurch nicht auch nur zum kleinsten Teile mit gefällt; auch ist es ohne Einfluß auf das Ergebnis, ob die Gelatine in wss. oder alkoh. Lsg. verwendet wird. Es konnte festgestellt werden, daß Gelatine ungefähr $\frac{1}{4}$ der in einer Gerbebrühe vorhandenen Gallussäure fällt, entgegen der herrschenden Meinung, daß dies nur in Spuren geschähe. Die Ausführung des *Gelatinegummiverfahrens* geschieht wie folgt: Es werden 15 ccm der Brühe mit 50 ccm wss. oder alkoh. Gelatinelsg. und 15 ccm einer 2%ig. Lsg. von Gummi arabicum versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und nach Zusatz von 5 g Kaolin geschüttelt und filtriert. 40 ccm Filtrat (= 3 ccm Brühe) werden mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Die Lsgg. der Gelatine und des Gummi arabicum müssen mit NaOH neutralisiert worden sein, wobei Hämatin als Indicator dient. Bei Vergleichsverss. mit gallussäurehaltigen Brühen gab das Verf. der Vff. etwa $\frac{1}{4}$ niedrigere Werte, die aber mit den berechneten Werten übereinstimmten, als bei Verwendung von Gelatine allein; bei Verwendung gallussäurefreier Brühen gaben beide Verff. nahezu gleiche Werte. (Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. 1910. Juni; Collegium 1910. 410—12. 15/10.) RÜHLE.

Thomas S. Githens und **Charles E. Vanderkleed**, *Physiologische Bestimmung von stimulierenden und deprimierenden Herzmitteln. Vergleich einer solchen Bestimmung mit den Resultaten einer chemischen Untersuchung.* Vff. nehmen an, daß bei den von ihnen untersuchten Drogen die toxische Wrkg. der therapeutischen entspricht, u. benutzen daher zur Best. der therapeutischen Aktivität die Feststellung der minimalen letalen Dosis für Meerschweinchen. Sie untersuchten Präparate folgender *Drogen*: Apocynum, Convallaria, Scilla, Strophanthus, Digitalis, Aconitum, Gelsemium und Veratrum. Bei den vier letzten Drogen wurde diese physiologische Wertbest. mit der chemischen Best. des Alkaloidgehaltes verglichen. Für Digitalis ergab die nach REED und VANDERKLEED (Amer. Journ. Pharm. 80. 110; C. 1908. I. 1801) ausgeführte chemische Unters. des Digitoxingehaltes eine gute Übereinstimmung mit der physiologischen Wertbest. — Für Aconitum ergab die chemische Best. nach der U. S. P. eine weit geringere Übereinstimmung. So zeigten 2 Fluidextrakte der Wurzel eine etwa 25% größere Toxizität, als nach der chemischen Best. zu erwarten war. — Für Gelsemium wurde zur chemischen Best. die Methode von WEBSTER (vgl. L. E. SAYRE, Proceedings of the American Pharmaceutical Association 1908. 855) benutzt. Hierbei zeigte sich, daß eine physiologische Kontrolle der chemischen Wertbest. durchaus notwendig ist, da letztere ganz erhebliche Abweichungen von der Best. mittels der minimalen letalen Dosis ergab. — Für Veratrum wurde zur chemischen Best. folgende Methode benutzt: 10 ccm Fluidextrakt oder 100 ccm Tinktur werden mit gereinigten Eichensägespänen getrocknet u. das Gemisch mit einer Mischung von 80 ccm Ä., 20 ccm Chlf. und 10 ccm 10%ig. Ammoniakwasser maceriert. Ein aliquoter Teil des äth. Auszugs wird mit 5%ig. Essigsäure ausgeschüttelt, mit NH_3 alkal. gemacht, mit Chlf. ausgeschüttelt, eingedampft, getrocknet und gewogen. Die hiernach für den Gesamtgehalt an Alkaloiden erhaltenen Werte zeigten fast alle gute Übereinstimmung mit den nach der physiologischen Methode erhaltenen Werten. (Amer. Journ. Pharm. 82. 453—65. Okt. Unters.-Lab. d. H. K. MULLFORD Co.) KEMPE

Technische Chemie.

C. von Linde, *Rückblicke und Vorblicke auf die Entwicklung der Kältetechnik*. Der Vf. gibt einen historischen Überblick über die Kälteerzeugungsmaschinen, erwähnt die Kompressionskaltluftmaschinen, das Absorptionsprinzip, die Eismaschinen von CARRÉ, die Kaltluftmaschine von KIRK und die Gasverflüssigungsmaschine. In bezug auf die wahrscheinliche Entw. der Kältetechnik in der Zukunft weist er auf die neuen Verss. über Kälteerzeugung durch Verdampfung von W. unter der Wrkg. der Luftpumpe hin. Dieses Verf. wird anwendbar werden durch eine geeignete Art der Wasserdampfkondensation. Ein anderes Zukunftsbild wird eröffnet, durch die Möglichkeit mit einfachen Maschinen bis zu den tiefsten Tempp. zu gelangen; die wirtschaftliche Bedeutung dieser neuen Tieftechnik gipfelt in der Fähigkeit, Gasgemische zu trennen und zu reinigen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 252—54. 15/10. München. Vortrag v. d. Kältekongreß. Wien.) BLOCH.

Dünkelberg, *Zur Verhütung des Kesselsteins* läßt man das Wasser durch eine feinere und eine gröbere senkrechte Sandschicht laufen, der eine 0,58 m starke Koksschicht vorgelagert ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 852—53. 10/9. Wiesbaden.) LEIMBACH.

Bunte, *Ammoniakverfahren von Professor Dr. Haber*. Vf. betrachtet von der wirtschaftlichen Seite die NH_3 -Darst. HABERS, welche darin besteht, daß man bei 200 Atmosphären und 500° 1 Tl. N_2 und 3 Tle. H_2 in Ggw. einer aus Uran gewonnenen Kontaktsubstanz aufeinander einwirken läßt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 868—69. 17/9. [10/4.*] Karlsruhe. Vortrag auf der 31. Jahresversammlung in Berlin des Märkischen Vereins von Gas-, Elektrizitäts- u. Wasserfachmännern.) LEIMBACH.

Carl Tostmann, *Die Bedeutung des Ausdehnungskoeffizienten in der Keramik*. Vf. diskutiert den Einfluß der Zus. von Glasuren auf den Ausdehnungskoeffizienten derselben unter besonderer Berücksichtigung der B. von Haarrissen in den Glasuren. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Sprechsaal 43. 623—25. 20/10. 638—40. 27/10. [9/6.] Berlin. Verband keramischer Gewerke in Deutschland.) GROSCHUFF.

William Foster, *Die Zusammensetzung einiger griechischer Vasen*. Analysen altgriechischer Töpfereien ergaben, daß die schwarze Glasur ihre Farbe höchstwahrscheinlich dem Gehalte von Ferroisen (wohl Ferrosilicat) verdankt. Die rote Glasur mykenischer Gefäße enthält viel Fe_2O_3 , erheblich mehr als das eigentliche Gefäß. Vf. fand die folgenden Zahlen für die Zus. mykenischer Vasen: SiO_2 40,60, 47,51; Al_2O_3 17,07, 20,40; Fe_2O_3 6,93; FeO 0,56, CaO 19,80, 13,82; MgO 4,42, 4,41; K_2O 2,96; Na_2O 0,21; CO_2 5,40; H_2O 2,95. Nach diesen Bestst. enthalten die mykenischen Vasen erheblich weniger SiO_2 , dafür mehr CaO als campanische und attische Gefäße. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1259—64. Okt. Princeton. Univ. Chem. Lab.) PINNER.

Thomas Steel, *Korrosion gußeiserner Rohre durch frisches Wasser*. In den Rauchkanal einer Kesselanlage eingebaute gußeiserne Rohre, die zur Anutzung der Hitze der Abgase von frischem W. durchströmt wurden, waren nach Verlauf einiger Monate bis auf eine dünne, äußere Schicht unveränderten Metalls im Innern völlig in eine dicke, leicht ablösbare, graphitähnliche M. übergegangen. Die nähere Unters. ergab, daß, wenn das ursprüngliche Gußeisen 93,5% Fe enthalten hatte,

etwa 84,5% des Fe in Lsg. gegangen waren, während der Rest unl. in oxydiertem Zustande zusammen mit Graphit und P_2O_5 und SiO_2 (entstanden durch Oxydation des P und Si des ursprünglichen Metalls) verblieben war. Das W. war ein weiches, gutes W.; es enthielt in 1 l in mg: CaO 2,4, MgO 2,4, Cl 38,9, SO_3 2,1, Al_2O_3 + Fe_2O_3 1,4, organische Substanz 22,0, Gesamtrückstand 88,0, temporäre Härte 3, permanente Härte 21, Gesamthärte 24. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1141. 15/10. [18/5.*])

RÜHLE.

Felix Thomas, *Über den Einfluß von Wasserdampf, bezw. Kohlenwasserstoffen auf die Röstung der Zinkblende*. Die günstige Einw. der Brikettierung von Blende mit KW-reicheren Bindemitteln und der Benutzung wasserdampfhaltiger Röstluft gaben Veranlassung, den Einfluß von Wasserdampf auf Zinksulfid und seine Oxydationsprodd, zu untersuchen. Es wurde festgestellt, daß die Zers. von Zinksulfat, $ZnSO_4$, durch W. bei 600° mit merklicher Geschwindigkeit beginnt u. bei ca. 820° vollendet ist, daß die Einw. auf Zinksulfid, ZnS, schon bei ca. 650° beginnt und daß die Zers. von ZnS bei Luftabschluß etwa 30% beträgt, unter Bedingungen, unter denen die Sulfatzers. in H_2O -Atmosphäre vollendet ist. Es ist demnach eine wesentliche Vereinfachung des jetzigen Röstverf., außer durch mechanische Verbesserungen, möglich, wenn das Erz mit einem wasserstoffhaltigen, backfähigen Brennstoff, z. B. Teer, Pechpulver, Backkohle etc. brikettiert wird und die Erzbriketts in der oxydierenden Flamme eines wasserstoffhaltigen Brennstoffes bei 700 – 750° oxydierend geröstet werden. Das Verf. hat folgende Vorteile: niedrigere Rösttemp. und damit Einschränkung der Verflüchtigung von ZnO, der Reduktion von ZnO zu Zn und der Gefahr der Sinterungen und Schmelzungen, bedeutende Zeit- und Brennstoffersparnis, Möglichkeit der Anwendung mechanischer Röstöfen und endlich die Erzielung besserer Ergebnisse als bisher. (Metallurgie 7. 610–13. 8/10. 637–43. 22/10. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie. K. Techn. Hochschule. Aachen.)

BLOCH.

Yoshio Tanaka, *Die Einwirkung von Säuren auf die enzymatische Zersetzung von Öl durch Ricinussamen*. Die Vers., zu denen Sojabohnenöl und Preßkuchen von geschälten Ricinussamen verwendet wurden, ergaben, daß ein gewisser Zusatz von S. zum Ricinussamen nötig ist, um eine Hydrolyse des Fettes durch ihn herbeizuführen. Dabei ist die absolute Menge der S. der hauptsächlichste Faktor für die lipolytische Aktivität, während die Konzentration der S. keinen bemerkenswerten Einfluß ausübt. Bei Zusatz einer bestimmten, für jede S. verschiedenen Menge findet ein Optimum der fettspaltenden Wrkg. statt. Ein weiterer Zusatz von S. wirkt hemmend. Für die Mineralsäuren und die starken organischen SS. ist die optimale Säuremenge proportional den Äquivalentgewichten der SS. für NaOH. Für die weniger dissoziierten organischen SS. ist die nötige Menge größer. Sie steigt in der Essigsäurereihe mit dem Molekulargewicht der Homologen. Die zur Erreichung eines Optimums der Hydrolyse nötige Menge S. ist außer von der Natur der angewandten S. nur abhängig von der Menge des Ricinussamens, nicht von der Menge des anwesenden Öles.

Der Ricinussamen enthält die Lipase als unl. Zymogen, welches durch verd. SS. leicht in das aktive unl. Enzym übergeführt wird. Die S. verbindet sich hierbei wahrscheinlich mit basischen Bestandteilen des Ricinussamens. Denn wenn man den Ricinussamen mit der optimalen Säuremenge behandelt, so scheint die abfiltrierte Lsg. keine freie Säuremenge mehr zu enthalten. Ein Lipasepräparat, das man erhält, wenn man Ricinuspreßkuchen mit der optimalen Menge einer S. behandelt und dann alle l. Substanzen mit W. vollständig auswäscht, wirkt stark hydrolysierend auf fette Öle, ohne daß man S. hinzusetzen braucht. Die Lipase

wirkt energischer in einem neutralen Medium als bei Ggw. von freier S. In alkal. Lsg. ist sie inaktiv. Sie wird leichter durch verd. Alkalien zerstört als ihr Zymogen. (Journ. of the College of Engineering Tokyo 5. 25—42. 23/5. [15/1.]

KEMPE.

Ernst Täuber, *Über den Einfluß des Lichtes auf Bleiweiß, das durch Schwefelwasserstoff geschwärzt ist.* (Vgl. SACHER, S. 964.) Der Vf. nimmt auf Grund seiner neuesten Beobachtungen über die Einw. des Lichtes auf Ölbleiweiß an, daß es als Peroxyde bezeichneten intermediären Oxydationsprodd. des trocknenden Öles sind, welche ihrerseits unter dem Einflusse des Lichtes eine Oxydationswirkung ausüben u. aus dem Schwefelblei Bleisulfat oder -sulfid erzeugen. Die Bleichung erfolgt bei frischen Anstrichen sogar im Dunkeln, wenn auch viel langsamer als im Licht. Ähnlich vollzieht sich der Vorgang des Bleichens von Ölbleiweiß oder auch Ölzinkweiß, das mit Indigo oder Thioindigorot getönt ist. Auch hier nimmt der Vf. nunmehr eine Oxydationswirkung an. (Chem.-Ztg. 34. 1126. 22/10.)

BLOCH.

Fr. Herbst, *Über die neuere Entwicklung der Kokerei nach Bauart der Öfen und Ausbildung des mechanischen Betriebes.* Zusammenfassende Darst. der Entw. des Kokereiofenbaues und des Kokereibetriebes. (Stahl u. Eisen 30. 1483—96. 31/8. 1582—93. 14/9. 1633—45. 21/9. 1793—1801. 19/10. Aachen.) GROSCHUFF.

A. Rispler, *Die Großindustrie des Steinkohlenteers.* (Vgl. S. 605.) Beschreibung der Anthracenfabrikation. (Chem.-Ztg. 34. 1074—76. 11/10. 1089—90. 13/10.) HÖHN.

O. Peischer, *Die Kammerofenanlage in Innsbruck.* Vf. hat sich seinerzeit für Kammeröfen und nicht für Vertikalöfen entschieden, einmal wegen der geringeren Anlageerfordernis, dann wegen der 24-stdgen. Gasungsdauer, wegen der geringeren Unterhaltungskosten und wegen der günstigen Destillationsergebnisse. Die Ausbeuten aus sechsmonatlichem Betriebe werden im einzelnen mitgeteilt. Die Beheizung der Kammeröfen ist höchst einfach und läßt sich leicht regulieren, die stündlich erzeugten *Gasmengen* sind auffallend gleichmäßig, die täglichen Heizwertschwankungen für Stadtgas sind normal nicht größer als 2—300 Kal. Graphit wird gar nicht erhalten. Heikler als jeder Retortenbetrieb wird der Kammerbetrieb durch die Notwendigkeit einer stets ordnungsgemäßen und anpassenden Gasabsaugung. Die größere Zahl der Arbeiter macht sich durch sonstige Rentabilität der Anlage bezahlt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 841—43. 10/9. 27/5.* Innsbruck. Vortrag auf der Wiener Jahresversammlung des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn.) LEIMBACH.

R. Geipert, *Retorte oder Kammer.* Die grundsätzlichen Unterschiede in der Ausführung der Vergasungsöfen liegen einmal in der Größe der Vergasungsräume, dann in deren Lagerung. Die senkrechte Lagerung in der Vertikalretorte bedingt weniger Bedienung. Gewisse Bedenken gegen die senkrechte Lagerung gelten heute als überwunden. Versuche mit einem aus 18 entsprechend engen Retorten, welche in den Ofenraum eines gewöhnlichen 12er Ofens eingebaut waren, zusammengesetzten Ofen zeigten den Vorteil besonders großer Heizflächen. Die Unterfeuerung des 18er Vertikalofens beträgt nur $31,7 : 46,0 = \frac{2}{3}$ derjenigen des Kammerofens. Das Vertikalofengas enthält nie mehr als 1,5% Stickstoff. Die Qualität des Kammerofengases weist während der 24-stdgen. Gasung unerträgliche Schwankungen auf und machte das Aufgeben der ausschließlichen Tagesarbeit nötig, um die Gasungen sich überschneiden zu lassen. Die mittlere Kammer ist wesentlich heißer als die äußere und muß demnach häufiger chargiert werden. Unvermeidlich sind auch Undichtheiten der Kammern. Also sind enge Retorten mit möglichst

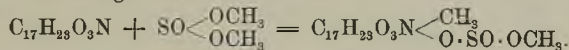
großen Heizflächen vorzuziehen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 843—47. 10/9. [27[5.*]. Vortrag auf der Wiener Jahresversammlung der Gas- u. Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn.)
LEIMBACH.

H. Rauch, *Der Münchener Kammerofen*. Vf. spricht sich unter Mitteilungen zahlenmäßiger Betriebsergebnisse für den Kammerofenbetrieb aus. Auf den Mann u. die Schicht treffen 18000 cbm Gas. In München schwankt der CO₂-Gehalt des Kammerofengases zwischen 0,9 und 4,8%, der N₂-Gehalt bleibt unter 2%. Die Herstellungskosten sind allerdings hoch, die Reparaturkosten aber gering, nur ca. 2 1/2% des Anlagekapitals. Die Unterfeuerung betrug nach den letzten Verss. 13,5%. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 861—65. 17/9. [27[5.*]. München. Städt. Gasanstalt. Vortrag auf der Wiener Jahresversammlung der Gas- und Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn.)
LEIMBACH.

Patente.

Kl. 12 p. Nr. 228204 vom 12/6. 1909. [5/11. 1910].

A. Gerber, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylaten und Alkylnitraten der Alkaloide der Tropein- und Scopoleinreihe*. Es wurde gefunden, daß sich die Basen der Tropein- und Scopoleinreihe unter geeigneten Bedingungen mit den Schwefligsäuredialkylestern zu Anlagerungsprodd. vereinigen lassen. Es entstehen auf diese Weise Alkylammoniumalkylatsulfite. Durch Vereinigung von Atropin mit Dimethylsulfid erhält man beispielsweise das Methylatropiniummethylatsulfid nach der Gleichung:



Die so erhaltenen quaternären Alkylsulfitalkylate lassen sich mit Metallhalogeniden und mit Metallnitratem umsetzen. — *Methylatropiniummethylatsulfid* bildet eine äußerst hygroskopische, auch in A. ll., glasartige M., welche in Ä. swl. ist u. aus absolut alkoh. Lsg. mit trockenem Ä. krystallinisch gefällt werden kann. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Atropinbrommethylat*, F. 220° (aus Methylatropiniummethylatsulfid u. Bromkalium), sowie von *Atropinmethylnitrat*.

Kl. 12 q. Nr. 227999 vom 17/7. 1908. [31/10. 1910].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Diglykolyldisalicylsäure*. Das Verf. besteht darin, daß man auf *Salicylsäure* oder salicylsaure Salze, zweckmäßig in Ggw. von tertiären Basen als Kondensationsmittel, das Anhydrid der Diglykolsäure oder Gemische, welche dieses Anhydrid liefern, einwirken läßt. *Diglykoldisalicylsäure*, $O \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ bildet glänzende Blätter (aus alkoholhaltigem Bzl.), F. 168—170°. Sie ist geruchlos, schmeckt mild säuerlich, hat die reine Wirkung der Salicylsäure und wird besser vertragen als die Acetylsalicylsäure.

Kl. 12 q. Nr. 228206 vom 6/12. 1908. [5/11. 1910].

Karl Sünder, Legnano, Italien, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Formaldehydsulfoxyssäure*. Das Verf. besteht darin, daß man *Anilinbisulfid*, bezw. die aus *Hexamethylenetetramin* und schwefiger S. in Ggw. von W. erhältlichen Verbb. in wss. Lsg., mit Zinkstaub zweckmäßig bei

40—50° nicht wesentlich überschreitenden Temp. reduziert und das Reduktionsprod. aus Anilinbisulfit mit *Formaldehyd* kondensiert. Man kann auch so verfahren, daß man Anilinbisulfit zunächst mit Formaldehyd kondensiert und dann mit Zinkstaub reduziert. Die Prodd. entfärben mit Nitranilinrot gefärbte Gewebe in einer über 100° überhitzten Dampfatosphäre u. sollen als Ätzmittel verwendet werden.

Kl. 12 q. Nr. 228207 vom 9/1. 1909. [5/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228206 vom 6/12. 1908; vorstehend.)

Karl Sünder, Legnano, Italien, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Formaldehydsulfoxylsäure*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man zwecks Darst. des Anilinderivates der Formaldehydsulfoxylsäure das durch Einw. von *Zinkhydrosulfit* auf ein Anilinsalz in wss. Lsg. erhältliche Doppelsalz mit *Formaldehyd*, zweckmäßig unter Abkühlung des Reaktionsgemisches, behandelt. Um eine Zers. und infolgedessen B. gefärbter Prodd. zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei der Einw. des Formaldehyds auf die Doppelhydrosulfite stark zu kühlen. Das Kondensationsprod. aus Zinkanilinhydrosulfit und Formaldehyd bildet einen mehr oder weniger gelb gefärbten Sirup.

Kl. 12 r. Nr. 228208 vom 12/2. 1909. [5/11. 1910].

Franz Wolf, Bochum, *Vorrichtung zur Bindung des freien Sauerstoffs von Feuergasen*. Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines Ventilators, welcher die Feuergase durch ein von ihnen erhitztes Kohlenfilter drückt.

Kl. 21 f. Nr. 228287 vom 17/3. 1908. [5/11. 1910].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 16/3. 1907 ist anerkannt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zum Verbinden von Glühfäden aus schwer schmelzbaren Metallen, z. B. Wolfram, mit Stromzuleitungsdrähten oder Haltern aus Metallen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Faden durch einen sich mit beiden Materialien vereinigenden, im wesentlichen metallischen Zuschlag einer aus fein verteiltem Eisen gebildeten Paste in zentraler Lage zum Schmelzkügelchen gehalten wird.

Kl. 22 a. Nr. 227945 vom 12/5. 1909. [28/10. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung roter beizenfärbender Wollfarbstoffe*. Es hat sich gezeigt, daß man rote beizenfärbende Wollfarbstoffe erhält, wenn man die durch Sulfurieren von *o-Aminoazobanisol* entstehende Monosulfosäure mit Salicylsäure oder deren Homologen kombiniert. Wolle wird in saurem Bade orange gefärbt. Die Färbung geht beim Nachchromieren in ein gelbliches Rot über.

Kl. 22 a. Nr. 228258 vom 1/9. 1909. [4/11. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffs*. Es hat sich gezeigt, daß ein brauner Azofarbstoff, der sich durch Lichtechtheit auszeichnet, entsteht, wenn man die Diazoverb. des *p-Aminodiphenylamins* mit *Resorcin* kombiniert. Der Farbstoff läßt sich mit den üblichen Substraten gemischt für Tapeten- und Steindruck verwenden. Er kann ferner in der Spirituslackfärberei und auch zum Färben von Holz benutzt werden, das er in tiefdunkelbrauner Nuance anfärbt.

Kl. 22 a. Nr. 228259 vom 21/12. 1909. [4/11. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines substantiven Disazofarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß durch Kom-

bination der Tetrazoverb. aus 2,6-Toluyldiamin-4-sulfosäure mit 2 Mol. 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure in saurer Lsg. ein Disazofarbstoff entsteht, der Baumwolle in orangefarbenen Tönen anfärbt, die beim Nachbehandeln mit diazotiertem p-Nitranilin in ein lebhaftes Bordeaux übergehen. Diese entwickelten Färbungen sind trotz der Anwesenheit von 3 Sulfogruppen im Farbstoffmolekül vorzüglich waschecht.

Kl. 22e. Nr. 228095 vom 5/4. 1910. [3/11. 1910].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Leukofarbstoffen der Gallocyaninreihe.* Es wurde gefunden, daß die Gallocyaninfarbstoffe mit Hydroxylamin leicht u. glatt unter B. von Kondensationsprodd. zu reagieren vermögen. Die Rk. vollzieht sich in geeigneten Medien, wie z. B. A., Eg. etc., mittels Hydroxylaminsalzen bei Ggw. von säurebindenden Substanzen, wie Soda, Natriumacetat etc., bei mäßig hoher Temp. Schon bei gewöhnlicher Temp. scheint die Umwandlung vor sich zu gehen, aber nur langsam. Die Kondensationsprodd. unterscheiden sich in verschiedener Hinsicht von den Ausgangsfarbstoffen. Während die einfachen Gallocyaninfarbstoffe sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen, die beim Verdünnen mit W. nach Rot umschlägt, lösen sich diese Prodd. mit rotbrauner, bezw. mit braunvioletter Farbe, die auf Wasserzusatz braungelb wird. In verd. überschüssiger Salzsäure sind die Körper mit brauner Farbe l. Gegenüber den Ausgangsprodd. ist die Basizität vermindert. In Alkalien sind sie, soweit sie nicht Sulfogruppen enthalten, wl. bis unl. mit Ausnahme der Kondensationsprodd. aus Gallussäuregallocyaninen, welche sich wegen der freien Carboxylgruppe in Alkalien glatt mit violetter Farbe lösen. Letztere Kondensationsprodd. lassen sich, analog wie Gallocyanin selbst (Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin u. Gallussäure), entcarboxylieren, wenn sie mit wss. Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen erhitzt werden, bis das Prod. in Alkali unl. ist. Die neuen Prodd. lassen sich mit den üblichen Reduktionsmitteln, wie z. B. Zinkstaub und Salzsäure oder Hydrosulfit, leicht in die entsprechenden, für Druckzwecke besser geeignete Leukokörper überführen. Auf Chrombeize erzeugen diese Derivate schöne blaue Nuancen, die viel blauer sind wie die entsprechenden Ausgangsfarbstoffe.

Kl. 22e. Nr. 227862 vom 8/4. 1909. [28/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; frühere Zus.-Patt. 182261, 193150, 206537, 206538, 215785 und 225242; C. 1907. II. 867.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Die weitere Ausbildung des durch Patent 193150 (C. 1908. I. 576) geschützten Verf. zur Darst. von Küpenfarbstoffen besteht darin, daß man hier die reaktionsfähigen α -Isatinderivate mit α - und β -Indanon oder deren Substitutionsprodd. kondensiert. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. des Küpenfarbstoffs aus β -Indanon und α -Isatinanilid. Der Farbstoff läßt sich durch Hydrosulfit in eine braungefärbte Küpe überführen. Die Leukoverb. hat zur Wollfaser eine sehr große Verwandtschaft; man erhält bereits aus einer Färbeküpe mit 2 g Farbstoff im Liter in einem Zug eine tief violett-schwarze Färbung. Gegenüber Baumwolle besitzt der Farbstoff eine geringere Affinität.

Kl. 22e. Nr. 228093 vom 30/8. 1907. [3/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224809 vom 29/8. 1907; C. 1910. II. 704.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung neuer Bromierungsprodukte mehrfach halogenerter Indigos.* Das durch das Hauptpatent geschützte Verf. zur Bromierung von mehrfach halogeniertem Indigo läßt sich auch auf die Monohalogensubstitutionsprodd., insbesondere auch

auf das monochlorierte Prod., welches man gemäß Patentschrift 168683 (C. 1906. I. 1204) aus Indigo, bezw. Indigoweiß und Sulfurylchlorid durch vorsichtige Chlorierung erhält, anwenden. Das monochlorierte Prod. gibt mit einem Überschuß von Brom ein Perbromid, das sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe löst, beim Erwärmen mit W. halogenierte Isatine liefert, in der Hydrosulfittküpe Baumwolle und Wolle in schönen blauen Tönen färbt. Mit Jodnatrium- oder Bisulfittslg. behandelt, entsteht aus dem grünschwarzen, krystallinischen Prod. ein blauer Farbstoff, der als ein *Chlortribromindigo* aufzufassen sein dürfte.

Kl. 22e. Nr. 228137 vom 1/3. 1908. [3/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223544 vom 5/10. 1907; C. 1910. II. 353.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrahalogenindigo*. Es wird zwecks Darst. von Tri- und Tetrahalogenindigo *Indigo* oder niedrig halogenerter Indigo in konz. Schwefelsäure bei mäßiger Temp. mit weniger als der theoretischen Menge Brom behandelt. Das Verf. beruht darauf, daß der bei der Bromierung entstehende und in der Schwefelsäure gel. Bromwasserstoff im Laufe der Rk. von der Schwefelsäure unter B. von schwefliger S. oxydiert wird und so wieder in Brom übergeht. Zur Erzeugung des Tri- und Tetrahalogenindigos geht man zweckmäßig nicht unter drei Viertel der theoretischen Menge des Broms zurück, jedoch läßt sich, wenn man das Entweichen von Bromwasserstoff aus der Reaktionsmasse, z. B. durch Arbeiten in geschlossenen Gefäßen, verhindert, die Rk. auch schon fast mit der Hälfte der theoretischen Menge Brom ausführen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Tri-* und von *Tetrabromindigo*.

Kl. 22f. Nr. 227905 vom 20/10. 1909. [31/10. 1910].

Fritz Scharf, Leipzig-Sellerhausen, *Verfahren zur Herstellung von Farbblacken*. Es hat sich gezeigt, daß künstlich, durch Fällung l. Magnesiumsalze, insbesondere Magnesiumsulfat, hergestelltes *Magnesiumsilicat* mit Vorteil als Lackbildner verwendbar ist.

Kl. 23b. Nr. 228260 vom 28/9. 1909. [5/11. 1910].

Dr. Konrad Baumgärtel, Lengenfeld i. Vogtl., *Verfahren zum Entwässern von durch Destillation mit direktem Dampf wasserhaltig gewordenen Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Sättigung mit gasförmigem Ammoniak*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Destillat zunächst durch mehrere feine Siebe leitet und dann durch ein Gemisch von kaustischem Alkali mit einem Ammoniumsalz strömen läßt. Es wird hierdurch die Reinigungskraft des KW-stoffs (Benzin) erhöht und seine Explosionsfähigkeit herabgesetzt.

Kl. 23c. Nr. 227993 vom 10/7. 1907. [28/10. 1910].

Louis Blumer, Zwickau i. Sa., *Verfahren zur Herstellung neuer Sulfoderivate des Ricinusöles*. Das Verfahren zur Herstellung türkischrotölartiger Seifen aus auf 150—250° erhitzter *Ricinusölsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die genannte S. in der bei der *Türkischrotölherstellung* üblichen Weise sulfuriert, die von der überschüssigen Schwefelsäure durch Waschen befreite Sulfosäure mit Alkalien neutralisiert und gegebenenfalls das so erhaltene ölige Prod. zu einer festen, kernseifenartigen Seife eindampft. Die neutralen Alkaliseifen geben mit beträchtlichen Mengen von Kalk- und Magnesiumsalzen keine unl. *Seifen*. Das Prod. mit einem Fettgehalt von ungefähr 75% ist eine feste, den gewöhnlichen Kernseifen durchaus gleichende, nicht hygroskopische, neutrale Seife, die, wie die Kernseifen, in Tafeln und Stücke geschnitten werden kann.

Kl. 23 e. Nr. 228139 vom 22/12. 1908. [4/11. 1910].

Karl Roth, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung anorganische Kolloide enthaltender Seifen*. Das Verf. besteht darin, daß man geschmolzene Kali- oder Natronseifen oder ihre konz. Lsgg. mit 1. Metallsalzen und den äquivalenten Mengen ätzender Alkalien versetzt, worauf die die betreffenden Metalle als kolloidale Oxide, bezw. Hydroxyde enthaltenden Seifen durch Digerieren mit wenig W. oder durch Dialysieren von den bei der Rk. gebildeten 1. Salzen und überschüssigem Alkali befreit u. durch Eindampfen zur gewünschten Konsistenz gebracht werden. Infolge der Anwesenheit der als Schutzkolloide dienenden Seifen wird das betreffende Metallhydroxyd nicht unl. abgeschieden, sondern kolloidal in Form einer sog. Adsorptionsverb. von anorgan. Hydrosol mit Seife erhalten. Bei Anwendung leicht reduzierbarer Schwermetallsalze, z. B. Silber- und Quecksilbersalze, unter Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels entstehen die Adsorptionsverb. der kolloidalen Metalle mit den fettsauren Alkalien (Seifen). Durch Digerieren mit wenig W. oder auch durch Dialyse lassen sich die neuen Prodd. von den bei der Rk. entstehenden 1. Salzen, überschüssigem Alkali etc. befreien und durch Trocknen, je nach der Anwendung von Kali- oder Natronseife in Form mehr oder minder festen, die anorgan. Hydrosole enthaltenden Seifen gewinnen. Die in der Patentschrift angegebenen Beispiele betreffen die Herst. von *Seifen*, die kolloidales *Quecksilberoxyd*, kolloidales *Quecksilber*, kolloidales *Silber*, kolloidalen weißen *Präcipitat* und kolloidales *Zinkoxyd* enthalten.

Kl. 26 a. Nr. 227946 vom 9/9. 1909. [31/10. 1910].

Ernst Henss, Soden, Taunus, *Verfahren zur Abscheidung des Ammoniaks aus Gasen der trockenen Destillation durch Schwefelsäure*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die heiß entteerten Gase durch ein Säurestrahlgebläse angesaugt und durch ein Schwefelsäurebad unter geringer Eintauchung gedrückt werden.

Kl. 28 a. Nr. 228262 vom 21/12. 1909. [4/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 218 534 vom 21/7. 1908.)

Nitritfabrik Akt.-Ges., Cöpenick, *Verfahren zur Herstellung von Gerbstoff-extrakten und Gerbstoffen*. Man kann die teilweise Zers. des Gerbstoffs auch dadurch vermeiden, daß man die Gerbmaterialeinige Zeit in eine Atmosphäre von Schwefeligsäuregas bringt und erst daraufhin das Auslaugen vornimmt. Diese Operation kann zweckmäßig in den Diffuseuren selbst ausgeführt werden, u. zwar wird die schwefelige S. vorteilhafterweise durch sterilisierte Luft angetrieben, um eine spätere B. von Schwefelsäure in den Laugen zu vermeiden. Die erhaltenen Laugen sind sogar in verd. Zustände außerordentlich lange haltbar.

Kl. 40 b. Nr. 228017 vom 28/11. 1908. [31/10. 1910].

Dagobert Landenberger, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metalllegierungen der Eisengruppe mit Zink*. Es wurde gefunden, daß es gelingt, in bequemer Weise die schwer schmelzbaren Metalle der Eisengruppe, wie Chrom, Mangan, Eisen, Wolfram, Vanadium etc., mit Kupfer und Zink zu legieren, wenn man nicht von den schwer schmelzbaren Metallen oder von ebenso schwer schmelzbaren Legierungen derselben mit Eisen ausgeht, sondern wenn man als Ausgangsmaterial die Chlorverb. anwendet.

Kl. 78 e. Nr. 227635 vom 25/1. 1910. [4/11. 1910.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 185957 vom 17/7. 1906; C. 1907. II. 1136.)

Christian Emil Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Verdichtung schmelzbarer, explosiver Nitrokörper*. Die Abänderung des durch das Hauptpatent und dessen

Zusatz 185958 geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Luftdruck während des Erstarrens der Nitrokörper nur von innen auf die umhüllende, einen etwas geringeren Durchmesser als die Gießform besitzende Pappbüchse wirkt und diese dicht gegen die Wandung der Gießform preßt.

Kl. 89 c. Nr. 228289 vom 27/4. 1909. [4/11. 1910].

Leon Dautrebande, Daussoulx, Belg., *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren und leicht zerreibbaren Trockenproduktes aus Zuckerrüben*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die gewaschenen, ungeschälten Rüben zunächst zwecks Ablösung der Haut der Einw. eines heißen Luftstromes ausgesetzt, nach der hierauf erfolgten Zerkleinerung u. Trocknung einer plötzlichen Abkühlung unterworfen u. schließlich durch Absieben von den losgetrennten Hautteilchen getrennt werden.

Bibliographie.

- Berzelius, J.**, Versuche, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind. Mit Einleitung von **J. Haas**. Leipzig 1910. 12. 122 SS. Mark 0,50.
- Beyschlag, F., Krusch, P., und Vogt, J. H. L.**, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine nach Form, Inhalt und Entstehung. (3 Bände.) Bd. I. 2. Hälfte: Magmatische Erzausscheidungen; Kontaktlagerstätten; Zinnstein- und Quecksilberganggruppe. Stuttgart 1910. gr. 8. S. 13—32 und 239—509 mit 125 Figuren. Mark 8,60.
- Band I, jetzt vollständig, 541 SS. mit 291 Figuren. Mark 15,60.
- Clennell, J. E.**, The Cyanide Handbook. London 1910. 8. with figures. cloth. Mark 22,50.
- David, L.**, Ratgeber im Photographieren. Leichtfaßliches Lehrbuch für Amateurphotographen. 53., neubearbeitete Auflage. Halle 1910. kl. 8. 271 SS. mit 26 Tafeln und 106 Figuren. Mark 1,50.
- Ebeling, M.**, Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. 3. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Unorganische Chemie. Berlin 1910. gr. 8. IX und 378 SS. mit 4 Bildnissen und 386 Figuren. Leinenband. Mark 4.
- Ewell, A.**, Textbook of Physical Chemistry, Theory and Practice London 1910. 8. 380 pg. bd. Mark 10.
- Farrell, F. J.**, Dyeing and Cleaning. Practical handbook. 2. edition. London. 1910. 8. 252 pg. cloth. Mark 5,50.
- Fenton, H. J.**, Outlines of Chemistry, with practical Work. 2. edition. Part I. London 1910. 8. 434 pg. cloth. Mark 9.
- Friend, J. N.**, Introduction to the Chemistry of Paints. London 1910. 8. 214 pg. with figures. cloth. Mark 3,80.
- Gildemeister, E., und Hoffmann, F.**, Die Ätherischen Öle. 2. Auflage von **E. Gildemeister**. (2 Bände.) Band I. Leipzig 1910. gr. 8. mit 2 Karten und Figuren. Mark 17.
- Gissing, C. E.**, Spark Spectra of the Metals. London 1910. 4. with figures. cloth. Mark 8.
- Hale, W. J.**, The Calculations of General Chemistry. 2. edition. London 1910. 8. bd. Mark 3.