

# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 3.

20. Januar.

## Apparate.

Gaede und Georg Meyer, *Demonstration einer neuen Saug- und Druckluftpumpe nach Gaede*. Die Pumpe ist als Vorpumpe zur GAEDE'schen rotierenden Quecksilberluftpumpe, aber auch, wenn man die Luft frei eintreten läßt, als Druckpumpe zu verwenden. Pumpe (Kapselpumpe) und Motor (ca.  $\frac{1}{10}$  PS.) sind auf einem Grundbrett angeordnet. In einem Raum mit Sangrohr u. Druckventil dreht sich exzentrisch ein massiver Stablzylinder, der radial zwei durch Federkraft auseinandergepreßte Schieber trägt, die an der Gefäßwandung schleifen u. den sichelförmigen Hohlraum in zwei Teile teilen. Bei der Drehung drücken sie die Luft zu dem Ventil hinaus und erzeugen hinter sich eine Luftverdünnung. Wird Feuchtigkeit mitgerissen, so vermischt sie sich mit dem vom Zylinder mitgerissenen Öltröpfchen, sammelt sich in einem Bassin unter dem Öl und ist unschädlich. (Demonstrationen: Vorpumpen für eine rotierende Quecksilberpumpe; Gefrieren von W., das im Vakuum über konz.  $H_2SO_4$  rapid verdunstet; Druckwrg. an einem Gebläsebrenner.) Preis 600 M. (Physikal. Ztschr. 9. 780—82; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 753—56. 1/11. [23/9.\*]. Freiburg i. Br.—Köln.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Wendler, *Ein Wagevoltameter*. Ein Balken aus nicht leitendem Material trägt die beiden gleich großen Cu-Elektroden, die während des Verss. in ein mit  $CuSO_4$ -Lsg. gefülltes U-förmiges Gefäß eintauchen. Die Stromzuführungen befinden sich vorn und hinten auf dem Wagebalken. Durch zwei Justierschrauben wird die Wage vor dem Stromdurchgang zum Einspielen gebracht. Der Ausschlag nachher entspricht der doppelten Cu-Menge (da etwaige sekundäre Elektrodenverluste beiderseitig sind) und wird durch Reiterverschiebung gemessen. Es empfiehlt sich bei einem zweiten Vers. die Stromrichtung umzukehren. Das Instrument ver trägt einen etwas stärkeren Strom als die gewöhnlichen Kupfervoltameter. (Physikal. Ztschr. 9. 806—7. 15/11. [15/9.] 1908. München.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Edwin Hill, *Eine neue Form der Gasbürette*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 24. 95; C. 1908. II. 1481.) Die im Original abgebildete Bürette besitzt bei großem Inhalt eine handliche Form und ermöglicht zugleich sehr genaue Ablesungen. Sie besteht aus 10 Kugeln von je 10 ccm Inhalt, die durch enge Röhren miteinander verbunden sind, auf denen die Teilstriche für je 10 ccm angebracht sind. Bruchteile von 10 ccm werden in einem engen Seitenrohr abgelesen, das bei einem Inhalt von 10 ccm in  $\frac{1}{30}$  ccm geteilt ist; es mündet in das Hauptrohr durch eine Capillare unterhalb des Hahnes, der die Verb. mit den Pipetten herstellt, und bildet gleichzeitig den zweiten Arm eines U-förmigen Manometers, das den Gasdruck in der Bürette anzeigt. Die jeweils notwendigen Kommunikationen zwischen Manometer, Hauptrohr und Niveaugefäß werden durch einen zweckmäßig eingerichteten Hahn hergestellt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 210. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1857—59. Nov. 1908. Konstantinopel.)

FRANZ.

Joh. Königsberger, *Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung*. Die stärkste Empfindlichkeit ( $1,10^{-4} \lambda$ ) erreichte Vf. mit einem Okular aus vier paarweise gekreuzten, sehr dünnen Glimmerblättchen, deren Schwingungsrichtungen unter  $45^\circ$  zu Analysator und Polarisator standen. Diese haben auch den Vorzug, daß keine Unsymmetrie bei der Kompensation des Gangunterschiedes hinzukommt. Zu letzterer u. deren Messung empfiehlt Vf. einen Kompensator nach BABINET-BIOT mit vollkommen gleichförmigem Gesichtsfeld, der Gangunterschiede von  $0,0001 \lambda$  sicher zu messen gestattet. Mit beiden Vorrichtungen, dem Okular und Kompensator, läßt sich leicht die Anisotropie des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion an anisotropen Erzen erkennen und messen, mit dem Okular ist sofort die Doppelbrechung eines mit zwei Fingern leicht gepreßten Glases zu konstatieren. Bezugsquelle: R. FÜESS, Steglitz-Berlin. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 729—30. 1/12. 1908. Freiburg i/B.) ETZOLD.

F. Löwe, *Gitterspektroskop mit nach Wellenlängen bezifferter Mikrometerschraube*. Nur an Gitterspektroskopen läßt sich eine Einrichtung zur direkten Ablesung von Wellenlängen anbringen; doch sind die üblichen Gitterspektroskope wegen ihrer zu großen Dispersion nicht zu verwenden. Die Mikrometerschraube des App. (Sinusschraube) besitzt einen einfachen Umdrehungszähler und eine in 10 Teile geteilte Trommel. Die mittlere Dispersion des Beugungsgitters ist dem eines üblichen Flintprismas gleich; der violette Teil des Spektrums erscheint heller als bei einem Prismenspektroskop. Der kompendiöse App. (Kollimatorrohr mit meßbar verschiebbarem Schlitz, verschiebbarem Objektiv, Gitter, Fernrohr mit eigenartiger Fadenzweibeleuchtung nach FORMANEK, Schiebern zum Abblenden von Nebenlicht, auswechselbarem Okular und Wellenlängen-Mikrometerschraube) wird beschrieben und abgebildet. Das Gitter hat ca. 140 Striche auf den Millimeter u. kann noch die Eisenlinie 5270 auflösen. Als Lichtquelle wird eine NERNST-Lampe benutzt. (Physikal. Ztschr. 9. 752—54; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 671—74. 1/11. [22/9.\*] 1908. Jena—Köln.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. Tissot und Félix Pellin, *Apparat zum Empfange funktentelegraphischer Stundensignale auf Schiffen*. Die Vf. benutzen *thermoelektrische Detektoren*, entweder mit schwachem Widerstand (Tellurmetall) oder mit höherem (Kupferkies oder Chalkosin). Die letzteren sind empfindlicher. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 791—92. [2/11.\* 1908.]) BUGGE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Strache, *Die Erklärung des periodischen Systems der Elemente mit Hilfe der Elektronentheorie*. Umfassende Spekulation. Die Korpuskeln, die Bausteine der Atome, die Elektronen und die Ätherteilchen sind identisch. Entfernte Korpuskeln ziehen sich an, ganz nahe stoßen einander ab, dazwischen existieren mehrere Gleichgewichtslagen. Korpuskeln in der einen Gleichgewichtslage, wo die gegenseitige Entfernung groß ist, bilden den Weltäther, in naher Entfernung bilden sie die Atome. Die Wrkg. des Weltäthers auf die Atome sind gleichbedeutend mit elektrischer Ladung. Wirkt ein kleines Atom noch anziehend auf die umgebenden Ätherteilchen, so wirkt ein größeres abstoßend etc. wegen der wechselnden Wrkg. der Attraktion. Es wechselt also mit zunehmender Größe der Atome elektropositive und elektroegative Atome ab. Ähnlich erklärt sich die verschiedene Wertigkeit etc. Der Vf. sagt *neue Elemente vorher* mit den Atomgewichten 99, 176, 223, 235. Die Ätherteilchen zwischen den Atomen haben keine bestimmte Gleichge-

wichtslagen; die Metalle sind also undurchsichtig und gute Leiter. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 798—803. 30/10. [25/9.\*] 1908. Wien-Köln.) W. A. ROTH-Greifswald.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten*. Teil IV. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1588; C. 1908. II. 2.) Vf. hat seine Methode in der Art vereinfacht, daß nunmehr bestimmte Schwierigkeiten beim Abmessen des Luftvolumens im Rohr, sowie hierdurch notwendig werdende Korrekturen in Fortfall kommen. Das Vergasungsrohr wird völlig mit Hg gefüllt, das Substanzgläschen (welches zwecks Ausschließung von Luft ganz gefüllt ist) darauf gebracht und das Rohr mit einem Kautschukstopfen verschlossen, der ein U-förmig gebogenes Kapillarrohr trägt. Alsdann kehrt man das Rohr um, versieht es mit einem Heizmantel und heizt an. Sobald das Volumen konstant geworden ist (das ausfließende Hg wird in einem Bechergläschen aufgefangen), vermerkt man den Stand am Rohr und mißt die Höhendifferenz zwischen den Menisken in Meßrohr und U-Rohr. Zum Schluß wird das vom Gas innegehabte Volumen durch Einfließenlassen von W. aus einer Bürette gemessen. — Vf. gibt die Formel zur Berechnung und erläutert den App. sowie einige Modifikationen durch Abbildungen; die erzielten Resultate sollen sehr genau sein. Versuchsdauer ca. 60 Minuten; Beispiele sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4141 bis 4144. 12/12. [5/11.] 1908. London. Hackney Technical Inst.) JOST.

Chaudesaigues, *Die Brownsche Bewegung und die Formel von Einstein*. Im Anschluß an die Überlegungen u. Verss. von PERRIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 967; 147. 475. 530. 594; C. 1908. II. 3. 1149. 1403. 1711) findet Vf. die Formel EINSTEINS gut bestätigt für  $N = 64 \times 10^{22}$ . Je größer die Zahl der Beobachtungen, desto besser die Übereinstimmung mit der Formel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1044—46. [30/11.\* 1908.]) LÖB.

Eduard Jordis, *Kritik der Grundlagen einer Theorie der Kolloide*. (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 361; C. 1908. II. 1555.) V. Chemische Theorien. Während die physikalischen Theorien nur aus dem Verhalten fertiger Kolloide unter der unzutreffenden Annahme abgeleitet sind, daß diese definierte, sowohl in sich wie mit der Lsg. im Gleichgewicht befindliche Stoffe seien, leisten die chemischen Theorien weit mehr, wenn sie auch für einzelne Erscheinungen Bestandteile physikalischer Theorien übernehmen müssen. Besonders eingehend werden die Vorstellungen von DUCLAUX (Diss. 1904; Journ. de Chim. physique 5. 29; C. 1907. I. 1300) und des Vfs. diskutiert. [Gele, die in ganzer M. gestehen (z. B. Leim), bezeichnet Vf. im Gegensatz zu flockigen u. wabigen Massen als Salze.] Weiter wird der Begriff der chemischen Verb. und die Wrkg. der Solbildner auf die Kolloidteilchen erörtert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 153—66. Okt.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und F. Flury, *Über das Auftreten und Ausfrieren der Hydrosol*. Mit Rücksicht auf BOBERTAG, FEIST, FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3675; C. 1908. II. 1798) und LOTTERMOSER (S. 3) teilen Vff. mit, daß sie bereits früher über ähnliche Beobachtungen an den fl. Hydrosolen des Schwefeltellurs berichteten (Ztschr. f. anorg. Ch. 32. 292; Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 358 u. 452; C. 1902. II. 1295; 1905. I. 1554; II. 108.) Die Befunde stimmen speziell mit den Angaben von LOTTERMOSER überein; besonders gut ließ sich beim fl. Hydrosol des Selen die Erscheinung verfolgen, daß die Gelatinierung beim Ausfrieren um so vollständiger ist, je mehr das fl. Hydrosol durch Dialyse von Elektrolyten befreit wurde. Daß nicht die Größe der Temperaturerniedrigung ausschlaggebend sei für das Ausfallen

der Kolloide beim Ausfrieren ihrer Hydrosole, sondern das vollkommene Erstarren der Lsg. zu einer krystallinischen Eismasse, diese Annahme LOTERMOSERS dürfte noch eingehend zu prüfen sein, da sie durch die Beobachtungen der Vf. wie auch anderer Forscher nicht bestätigt wird. — Bezüglich der Anwendung tiefer Temperaturen zur Vergrößerung des Kornes von Ndd., weisen Vf. darauf hin, daß bei präparativen Arbeiten mit dieser Methode bereits gute Erfolge erzielt wurden (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 337; LIEBIGS Ann. 310. 45; 314. 259); einer der Vf. ist mit ähnlichen Verss. auf analytischem Gebiete beschäftigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4259—60. 12/12. [26/11.] 1908. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ. JOST.

**Mathias Cantor**, *Über eine neue Wirkung des elektrischen Stromes*. Wenn der elektrische Strom auch in Leitern erster Klasse mit der Translation träger Teilchen verbunden ist, müßte man das experimentell nachweisen können an Stellen, wo die Stromfäden eine plötzliche Richtungsänderung erfahren. Eine scharfkantige Glasplatte wird mit einem dünnen Metallüberzug versehen. Parallel der Kante läuft isoliert ein Draht, der zu einem geladenen Voltmeter führt. Schließt man den durch die vergoldete Glasplatte fließenden Strom, so wird das Voltmeter stark entladen. Positive Ladungen verschwinden rascher als negative. Auch eine 2 mm von der Kante befindliche photographische Platte zeigt nach 30 Minuten Exposition (Stromschluß) ein scharfes Abbild der wirksamen Kante. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 726—27; Physikal. Ztschr. 9. 887—88. 30/10. [23/9.\*] 1908. Würzburg-Köln.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**Felix Kaufler**, *Zur Erklärung der Überspannung*. III. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 321; C. 1908. II. 217.) Der Vf. polemisiert gegen E. MÜLLER (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 425; C. 1908. II. 923) u. sucht dessen Einwendungen zu widerlegen. Erfahrung und Thermodynamik beweisen in gleicher Weise, daß eine Elektrode mit Überspannung eine höhere Temperatur zeigen muß, als eine solche ohne Überspannung. Ferner wird durch einfache Verss. gezeigt, daß bei der Reduktion des *Acetophenons* eine Pb-Kathode ein kathodischeres Potential zeigt, als eine Pt-Kathode. Die Beobachtungen MÜLLERs sind nicht einwandfrei, weil bei ihm nicht das Kathodenpotential, sondern die Klemmenspannung abgelesen wurde. Schließlich verwahrt sich Vf. dagegen, daß er als alleinige Ursache der Überspannung einen Übergangswiderstand angenommen haben soll. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 737—40. 6/11. 1908. Zürich. Elektroch. Lab. d. Eidgen. Polytechnikums.)  
SACKUR.

**Felix Kaufler**, *Zur Erklärung der Überspannung*. IV (vgl. vorat. Ref.). Die Abhandlung von BILLITER (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 628; C. 1908. II. 1321) über den Zusammenhang zwischen den capillar-elektrischen Erscheinungen u. der Überspannung läßt es interessant erscheinen, die Übergangswiderstände an *Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse von Schwefelsäure* genau zu messen. Zu diesem Zwecke wird in einem elektrolytischen Trog mit Hg-Kathode und Pt- oder Pb-Anode die Stromstärke, Klemmenspannung u. der Widerstand (nach der Telephonmethode) bestimmt. Durch Füllung des Troges mit 0,1-n. KCl-Lsg. wurde der Widerstand des Systems ohne Übergangswiderstand bestimmt. Bei Verwendung von Pt-Anoden ergab sich an der Kathode pro qcm bei einer Stromstärke von 0,025 Amp. ein Übergangswiderstand von ca. 14 Ohm, bei Verwendung von Pb-Anoden ein solcher von ca. 10 Ohm. Der Spannungsverlust im Übergangswiderstand beträgt demnach unter Berücksichtigung der Stromdichte einige Hundertstel Volt, ist also zur Erklärung der Überspannung allein nicht ausreichend. Eine Bewegung des Quecksilbers übt keinen deutlichen Einfluß aus; dagegen zeigten qualitative Verss. an festem Quecksilber bei  $-45^{\circ}$  in 38%ig.  $H_2SO_4$  das Auftreten sehr bedeutender

Übergangswiderstände. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 749—52. 13/11. [10/10.] 1908. Zürich. Elektrochem. Lab. d. Eidgen. Polytechnikums.) SACKUR.

Richard Lorenz, *Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode*. Bekanntlich ist die EMK. der Knallgaskette kleiner als der Wert, der sich thermodynamisch für die freie Energie der Wasserbildung berechnen läßt. Die Ursache ist mehrfach auf eine Oxydbildung an der Sauerstoffelektrode zurückgeführt worden. Dementsprechend haben LORENZ u. HAUSER gefunden, daß Sauerstoffelektroden aus leichter oxydierbaren Metallen noch weit niedrigere Potentiale zeigen als Elektroden aus edleren Metallen. Zur Aufklärung der sehr verwickelten Vorgänge, die sich auf u. in der Nähe der *Elektroden* abspielen, eignet sich die Methode der Polarisationsentladung. Die Elektrode wird nicht während des Durchganges des polarisierenden Stromes gegen eine Hilfs elektrode kompensiert, sondern nach der Unterbrechung des Stromes durch ein empfindliches Galvanometer mit großem Widerstand geschlossen. Wenn die Dämpfung des Galvanometers groß genug ist, kann man die Polarisationsentladungskurven (als Abszisse dient die Zeit in Sekunden) direkt ablesen und aus ihren Knickpunkten Rückschlüsse auf die Vorgänge auf den Elektroden ziehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 781—83. 27/11. [7/11.] 1908. Zürich. Lab. für physik. u. Elektrochemie des eidgen. Polytechnikums.) SACKUR.

B. Reinhold, *Zur Berechnung der Ionenhydratation aus Überführungszahlen und elektromotorischen Kräften*. Die HITTORFSche Überführungszahl ist nur dann ein Maß für das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten, wenn unter dem Einfluß des Stromes lediglich Ionentransport und keine Wanderung undissoziierter Molekeln oder von Hydratwasser stattfindet. Ist letzteres der Fall, so erhält man eine scheinbare Überführungszahl, und kann aus der Differenz gegen die wahre den Hydratationsgrad berechnen. Nach NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 49; C. 1902. II. 1400) ist die wahre Überführungszahl der Salzsäure 0,168; der Vf. fand für  $\frac{1}{2}$ -n. HCl 0,162. Daraus berechnet sich, daß an ein Cl<sup>-</sup>-Ion 3,7 H<sub>2</sub>O-Molekeln gebunden sind.

Auch aus den Abweichungen der EMK. von Konzentrationsketten gegenüber der einfachen NERNSTschen Formel kann man die Ionenhydratation berechnen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 765—66. 20/11. [3/11.] 1908. Chem. Universitätslab. Freiburg i. B.) SACKUR.

Rud. Wegscheider, *Die Ionisationskonstanten des 2. Wasserstoffions zweibasischer Säuren*. Vf. knüpft einige Bemerkungen an die Abhandlung von CHANDLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 694; C. 1908. II. 924); die Resultate dieses Forschers stehen mit den früheren Ergebnissen des Vfs. (Monatshefte f. Chemie 23. 290 und 608; C. 1902. II. 199) durchaus im Einklang. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 740—41. 6/11. 1908.) SACKUR.

Josef Rosenthal, *Über einige Versuche mit lichtelektrischen Gaszellen bei großen Stromstärken*. Da lichtelektrische Gaszellen selbst bei relativ großen Stromstärken nur eine geringe Trägheit zeigen, müßten sie zur schnellen Übertragung von Lichteffekten (Fernsehen, Übertragung von Photographien) geeigneter sein als Selenzellen. Der Vf. erreicht bei entsprechend starker Belichtung Stromstärken von mehreren Milliampères. Eine *Rubidium-Heliumzelle* ist für möglichst intensive Ströme geeigneter als eine *Rubidium-Wasserstoffzelle*; letztere eignet sich als Stromregulator auch bei schnell sich ändernden Strömen. Bezugsquelle: Polyphos-Gesellschaft, München. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 828—29; Physikal. Ztschr. 9. 803—4. 30/10. [18/9.] 1908. München.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark und W. Stöubing, *Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese*. Die Vff. arbeiten mit Wasserstoff. Sie verwenden einen sehr lichtstarken Spektrographen und ein großes ROWLANDSches Plangitter (15000 Furchen pro Zoll, 0,1 mm der Platte = 0,1–0,2  $\mu$ ). Ist  $e$  die oszillatorische, elektromagnetische Energie, die einem Resonator mitgeteilt oder von ihm ausgestrahlt werden kann,  $z$  eine ganze Zahl,  $h$  das PLANCKSche Wirkungselement ( $6.55 \times 10^{-27} \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$ ),  $n$  die Schwingungszahl des Resonators,  $\lambda$  die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes im Vakuum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit, so ist nach PLANCK  $e = z h n = z h \frac{c}{\lambda}$ . Die vom Resonator ausgestrahlte Energiemenge

variiert also sprungweise. Aus der Lichtquantenhypothese ergibt sich als erste Folgerung, daß der *Dopplereffekt bei Kanalstrahlen*, der aus einer Lichtemission infolge einer Bewegung im Visionsradius resultiert, unterhalb einer gewissen Grenzggeschwindigkeit ( $v_I$ ) nicht auftritt. STARK u. andere Forscher haben schon früher zwischen der ruhenden Linie und dem Dopplereffekt einen lichtlosen Stroifen gefunden. Unterhalb eines Grenzwertes der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen war eine bewegte Lichtintensität (Dopplereffekt) nicht nachweisbar; der Grenzwert  $v_I$  für ihren Beginn ist vom Kathodenfall unabhängig und nimmt langsam mit abnehmender Wellenlänge zu. — Mit steigender kinetischer Energie wird in der betrachteten Spektrallinie durch den Zusammenstoß zunächst nur ein Lichtquantum erzeugt, bei noch weiterer Steigerung ( $v_{II}$ ) können es zwei werden: „Zweiteilung des Dopplereffektes“, die aber nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen deutlich zu beobachten ist. Für  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  ist  $\frac{v_{II}}{v_I} = 1.39$  und 1.38. In einem Fall konnte bei  $H_\delta$  auch eine Dreiteilung beobachtet werden (Superposition dreier Verteilungskurven, den Emissionen von 1, 2 u. 3 Lichtquanten entsprechend). PASCHENS Erklärung der Mehrteilung des Dopplereffektes (Vorkommen von Wasserstoffionen  $H^+$  und  $H^+ - H$ ) wird abgelehnt.

Auch andere optische Tatsachen lassen sich durch die Lichtquantenhypothese einfach erklären.

In der Diskussion wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Grenzggeschwindigkeiten  $v_I$  für verschiedene Linien sich verhalten müssen wie die Wurzeln aus den Schwingungszahlen, was in der Tat für  $H_\alpha$  und  $H_\delta$  fast genau der Fall ist. (Physikal. Ztschr. 9. 767–73; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 713–25. 1/11. [22/9.\*] 1908. Greifswald-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Über die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen)*. Die Diskussion zwischen KOHLSCHÜTTER, FISCHER u. ihren Mitarbeitern (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 677. 681; C. 1908. II. 1563) gibt den Vf. Veranlassung, seine Anschauungen über die Ursachen der kathodischen Zerstäubung mitzuteilen. Diese ist nicht als rein thermische Verdampfung aufzufassen — dazu ist die Temp. der Kathode nicht hoch genug —, sondern als Emission von *Metallatomen*, hervorgerufen durch den Anprall der mit großer kinetischer Energie behafteten Kanalstrahlen. Erhöhung des Gasdruckes wird eine bremsende Wrkg. auf die primären Kanalstrahlen, sowie auf die sekundären Atomstrahlen ausüben, und daher die Zerstäubung herabmindern. Die Annahme KOHLSCHÜTTERS von der B. endothermer Verbb. zwischen Metallen und Edelgasen ist wohl unzulässig, da bei den einatomigen Gasen der chemischen Rk. keine Molekeldissoziation hervorgeht, und daher die Aufnahme von Wärme nicht erklärt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 752–56. 13/11. [16/10.] 1908.)

SACKUR.

**A. Remelé, Über chemisch wirkende elektrische Strahlungen.** Borstickstoff wurde auf eine in undurchsichtiges, schwarzes Papier gehüllte photographische Platte gelegt; nach reichlich zweijähriger Exposition zeigt sich eine Einw. wie von Thor- und Uransalzen. Thalliumchlorür als Kontrollsubstanz erweist sich als wirkungslos. Borstickstoff zeigt beim Erhitzen ein Aufleuchten in grünweißem Licht, das nicht an Erglügen gebunden ist, sondern schon bei ca.  $110^{\circ}$  auftreten kann. Dieses Licht wirkt durch schwarzes Papier hindurch stark auf die Platte; einige Stunden Expositionszeit genügen. Platin, Nickel, Silber, Asbest senden in voller Glühhitze ebenfalls Strahlen aus, die durch Papier hindurch auf die Platte wirken. Die Strahlung des leuchtenden Borstickstoffs kann Glas durchdringen, aber selbst die dünnste Metallfolie nicht. Der Borstickstoff sendet negativ-elektrische Teilchen aus. Dasselbe tun andere Körper in gepulvertem Zustande, die durch Reibung leicht elektrisch werden. Diese Art von Elektroaktivität zeigt weder metallisches Bor, noch irgend eine andere Borverb., wohl aber andere Nitride, *Magnesiumnitrid*, *Lithiumnitrid* und am allerstärksten frisches *Urannitrid*. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 804—7. 30/10. [24/9.\*] 1908. Eberswalde-Köln.) W. A. ROTH-Greifswald.

**P. Villard, Über das positive Licht und den Durchgang der Elektrizität in Gasen.** Die Ionisation eines Gases kann die nicht kontinuierliche Entladung einleiten. Erreicht sie einen bestimmten Betrag, so verschwindet der Funke. Die Lichterscheinung hört zwar auf, aber der Strom geht weiter durch. Bei der Einw. starker ionisierender Mittel, wie Radium-, Kathoden-, Lenardstrahlen, Flammen etc., auf die elektrischen Lichtentladungen läßt sich dies nachweisen. — Es folgen Betrachtungen und Verss. über die Formen der Entladung, die magnetische Ablenkung des positiven Lichtes, den Einfluß des Abstandes der Elektroden etc. (Le Radium 5. 336—38. November [15/7.] 1908.) BUGGE.

**Erich Ladenburg und Karl Markau, Über die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen.** LADENBURG hatte (Physikal. Ztschr. 8. 590; C. 1907. II. 1378) gezeigt, daß die Anfangsgeschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen der Schwingungszahl des auslösenden Lichtes proportional sind. Falls zu jeder Schwingungszahl nur eine Geschwindigkeit gehört, nämlich diejenige, welche der Aufladung entspricht, so wäre damit erwiesen, daß die lichtelektrische Wrkg. ein reines Resonanzphänomen ist. Durch neue Verss. werden die früheren Resultate bestätigt und bewiesen, daß der lichtelektrische Effekt in der Tat eine einfache Resonanzerscheinung ist. Durch Licht bestimmter Periode werden die Elektronen zum Mitschwingen angeregt, deren Eigenperiode mit der Periode des erregenden Lichtes übereinstimmt; diese Elektronen verlassen dann die bestrahlte Metallplatte mit einer Geschwindigkeit, welche um so größer ist, je größer die Schwingungszahl des Lichtes ist. Die sehr komplizierten Versuchsanordnungen haben rein physikalisches Interesse. (Physikal. Ztschr. 9. 821—28. 15/11. [14/10] 1908. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Jean Becquerel, Über den Einfluß der Kathodenstrahlen auf die Kanalstrahlen. Antwort auf eine Abhandlung von Herrn A. Bestelmeyer.** Der Vf. hat eine Reihe von Erscheinungen beschrieben (Le Radium 5. 193; C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 121; C. 1908. II. 524), die nur durch die Annahmen freier, positiver Elektronen erklärt werden konnten. BESTELMEYER hat dieser Anschauung widersprochen (Physikal. Ztschr. 9. 541; C. 1908. II. 1080) und die Versuchsanordnung des Vfs. als fehlerhaft bezeichnet. Die Einwände BESTELMEYERS sind jedoch durchweg nicht stichhaltig, vielmehr bestätigt ein von BESTELMEYER selbst angestellter Vers. die Anschauungen des Vfs. (Le Radium 5. 329—30. Nov. [11/11.] 1908.) SACKUR.

A. H. Bucherer, *Messungen an Becquerelstrahlen. Die experimentelle Bestätigung der Lorentz-Einsteinschen Theorie.* Die Entw. der Theorie des Äthers wird skizziert. Die frühere dualistische Auffassung von Äther und Materie muß einer monistischen weichen. Die KAUFMANNschen Verss. mit Becquerelstrahlen haben die Relativtheorie widerlegt, wodurch eine schwierige Situation geschaffen wurde, die durch präzisere Verss. geklärt werden mußte. Die Versuchsanordnung des Vfs. ist kurz folgende: Er läßt Becquerelstrahlen durch ein Kondensatorfeld fliegen und kompensiert die auf die Elektronen wirkenden elektrischen Kräfte durch Überlagerung eines gleichförmigen Magnetfeldes, welches den Kondensatorplatten parallel ist. Nach dem Austritt aus dem Kondensatorfeld wirkt das Magnetfeld allein auf die Strahlen. Die Ablenkungen der Elektronen werden auf einem Film gemessen. Nur Elektronen von einer bestimmten Geschwindigkeit können aus dem Kondensatorfeld austreten. Als Strahlungsquelle wird ein Körnchen *Radiumfluorid* verwendet, das seines hohen Ra-Gehaltes wegen besonders stark *strahlt* und die Expositionszeit kürzt. Es genügt eine einzige Exposition zur Prüfung der verschiedenen Theorien des Elektrons. Strahlen von  $\frac{1}{3}$  Lichtgeschwindigkeit werden untersucht. Die sehr sorgfältig ausgeführten Verss. ergeben die Richtigkeit der LORENTZ-EINSTEINSCHEN Theorie;  $\frac{\epsilon}{\mu_0} \times 10^{-7}$  wird konstant zu 1,730 gefunden, während die nach MAXWELL berechnete Zahl inkonstant ist. Das Relativitätsprinzip wird also bestätigt. In der Diskussion werden KAUFMANNs Verss. eingehend besprochen. (Physikal. Ztschr. 9. 755—62; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 688—99. 1/11. [22/9.\*] 1908. Bonn-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Wien, *Über positive Strahlen.* Nach den Verss. des Vfs. befinden sich die *Kanalstrahlen* in einem Gleichgewichtszustande, bei dem die in Bewegung befindlichen Atome ihre Ladungen kürzere oder längere Zeit behalten und wieder abgeben, ein Zustand, der sich wieder herstellt, wenn er durch äußere Einww. gestört wird. Läßt man die Kanalstrahlen in ein äußerst starkes Vakuum austreten (Holzkohle, die in fl. Luft taucht, befindet sich im System) und setzt sie nacheinander zwei Magnetfeldern aus, so bilden die Kanalstrahlen auch in dem höchsten Vakuum wieder neugeladene Teilchen, wenn durch das erste Magnetfeld die zunächst vorhandenen abgelenkt sind. Aus besonderen Beobachtungen geht hervor, daß die magnetisch wenig ablenkbaren Teilchen der Kanalstrahlen die hauptsächlichsten Träger der Lichtemission sind. Komplizierte photometrische Verss. zeigen, daß sich der durch den Magneten gestörte Gleichgewichtszustand erst nach einem längeren Wege herstellt, bei dem die von Kanalstrahlen ausgesandte Lichtintensität wieder der transportierten Elektrizitätsmenge entspricht. Die Länge dieses Weges ist bei höherer Spannung eine größere als bei niederer. (Physikal. Ztschr. 9. 765—67; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 705—9. 1/11. [22/9.\*] 1908. Würzburg-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Voigt, *Eine Einwirkung natürlich aktiver Körper auf das an ihnen reflektierte Licht (nach Beobachtungen von K. Försterling).* Ein Spiegel aus ferromagnetischem Metall sei zwischen den Polen eines Magnets befestigt; auf den Spiegel falle polarisiertes Licht, das in einer den Kraftlinien parallelen Ebene reflektiert wird. Bei Erregung der Magnete wird das Licht in einem ganz geringen Grade unpolarisiert (KERRsches Phänomen). Die vom Vf. vertretene *Elektronentheorie der magnetischen Erscheinungen* kann die Resultate erklären. Der magnetisch erregte Spiegel verhält sich wie ein natürlich aktiver Körper. Das KERRsche Phänomen muß also auch an solchen Körpern vorhanden sein, wenn es auch bisher noch nicht beobachtet werden konnte. Überdies ist die Theorie hier weiter durchgearbeitet als bei Metallen. Wenn die Reflexion in der Nähe der beginnenden totalen Reflexion stattfindet, wird die Wrkg. der zirkularen Doppelbrechung auf

das reflektierte Licht ausnahmsweise stark für den Fall, daß der Brechungsindex der Fl., in der beobachtet wird, ganz wenig größer ist als der des stärker brechbaren Strahles im aktiven Körper. Die Vff. arbeiten mit *Natriumchlorat in Anisol* (kritische Farbe Gelbrot) und beobachten die erwartete Erscheinung, die nach Zusatz von *Xylol* bis ins Blau hinüberwandert. Auch bei einachsigen aktiven Krystallen wie Quarz (in Äthylenbromid) läßt sich die Erscheinung sehr deutlich beobachten. (Physikal. Ztschr. 9. 782—84; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 757—62. 1/11. [23/9.\*] 1908. Göttingen-Köln.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lüppo-Cramer, *Über das Silbergel in den photographischen Schichten.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 33; C. 1908. II. 843.) Das mit Rhodan-silbermischung sekundär entwickelte photographische Bild zeigt, wie die „B-Form“, nur geringe Adsorptionsfähigkeit (beim Weglösen des Ag, z. B. mit  $\text{CrO}_3$ , bleibt kaum ein Rückstand). Dagegen läßt sich bei chemisch entwickelten Bildern Adsorption (Silbergel mit AgBr und  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) nachweisen, ebenso bei physikalisch mit saurem Metol-Silberverstärker entwickelten Schichten (zum Teil wahrscheinlich durch Adsorption des Oxydationsprod. des Metols blaugefärbt) nach Behandlung mit Thiosulfat. Das u. Mk. anscheinend „grobkörnige“ Ag muß ein außerordentlich feines Gelgerüst haben, u. das „feinkörnige“ Ag offenbar viel kompakter sein. — Das Verhalten des Bromsilberkollodiums gegen verschiedene Entwickler (Wrkg. des Sulfits analog wie bei der Reduktion von Silberlag.) deutet ebenfalls auf die geringere Schutzwirkung des Kollodiums gegen die B. größerer Silberkomplexe. Während die Geschwindigkeit der Entw. bei Kollodiumplatten stets größer als bei Gelatineplatten ist, zeigen bei wirklicher „Ausentwicklung“ die Kollodiumplatten, physikalisch entwickelt, eine mindestens dreimal größere, chemisch entwickelt, annähernd halb so große Empfindlichkeit wie die Gelatineplatten. — Bei der Herst. der Ferrotypien (Schnellphotographien) wird entweder das normal schwarze Ag durch Ausbleichen mit Sublimat in ein weißes Gemenge von AgCl + HgCl übergeführt oder schon bei der Entw. möglichst weißes Ag (LIESEGANGSche B-Form) zu erzeugen gesucht durch Zusatz von Bromsilberlösungsmitteln zum Entwickler oder durch Verwendung von Lsgg. geringer Reduktionskraft. Besonders helles Ag erhält man bei den Kollodiumferrotypplatten (infolge der geringeren Schutzwirkg. des Kollodiums). — Zwischenstufen zwischen den beiden Formen des Ag beobachtet man ferner an den zu lange belichteten Stellen (helle Flecken etc.) der gewöhnlichen Negative (besonders an der Rückseite der Platte).

Die besprochenen Rkk. der verschiedenen Ag-Formen geben eine neue Stütze für die Annahme des Vfs. (cf. Kolloidchemie u. Photographie, Dresden 1908, S. 108), daß die letzte Ursache der Persulfatabschwächung, sowie der LIESEGANGSchen Sublimatr., das von den Schatten (schwarzes Ag) zu den Lichtern (helles Ag) eines photographischen Bildes allmählich abnehmende Absorptionsvermögen des Ag-Gels ist. Bei dem Zustandekommen der Solarisation gibt die Verschiedenheit des Entwicklungsvorgangs jedoch nicht den Ausschlag; zur Erklärung derselben bleibt daher nur übrig, daß das bei lang andauernder Belichtung abgespaltene Br irgendwie die erste Abscheidung des Ag verzögert.

Das Silbergel der Negative absorbiert ferner Rhodanat, Thiocarbamid, Thioamin und besonders Phenylthioharnstoff. Mit diesen nach dem Entwickeln und Fixieren behandelte geeignete Platten verhalten sich gegen Persulfat abweichend; das Bild schwächt sich nur langsam ab, u. zwar zuerst an den dichtesten Bildstellen, und schließlich bleibt ein bräunliches, ziemlich starkes Residuum. Wahrscheinlich ist die Wrkg. dieser absorbierten Agenzien hier ähnlich wie die der Thiocarbamide bei der Katatypie von OSTWALD und GROS. (Ztschr. f. Chem. u.

Industr. der Kolloide 3. 135—36. Sept. 170—74. Okt. 1908. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

P. Zeeman, *Spektralanalytische Untersuchung der magnetischen Felder auf der Sonne*. HALE (Mount WILSON Solar Observatory) hat Spektralphotographien von Sonnenflecken angefertigt; in der Umgebung der Flecken sind Wirbelbewegungen, bei denen elektrische Kräfte mitwirken, und magnetische Felder entstehen. Spektrallinien einer Lichtquelle im magnetischen Feld parallel den Kraftlinien werden Dupletts, deren Linien entgegengesetzt zirkular polarisiert sind („Longitudinaleffekt“), in der Richtung senkrecht zu den Kraftlinien ist der „Transversaleffekt“ zu beobachten (ZEEMANScher Effekt). Sowohl der Transversal-, wie der Longitudinaleffekt ist von HALE an sehr vielen Fleckenlinien (namentlich Fe-Linien) beobachtet worden. Bei Umkehrung der Rotationsrichtung des Wirbels wird das magnetische Feld der Flecken umgekehrt, ein bündiger spektralanalytischer Beweis dafür, daß die Sonnenflecke intensive Magnetfelder sind. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 750 bis 752; Physikal. Ztschr. 9. 834—35. 30/10. [23/9.\*] 1908. Amsterdam-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. Rubens und E. Hagen, *Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur*. Das Emissionsvermögen der Metalle im Gebiete langer Wellen,

bezogen auf dasjenige des schwarzen Körpers = 100,  $J$ , ist gleich  $\frac{K}{\sqrt{\kappa \lambda}}$ , wo

$K$  eine nach MAXWELL leicht zu berechnende Konstante (36,5),  $\kappa$  das Leitvermögen und  $\lambda$  die Wellenlänge in  $\mu$  ist. Für Pt war die Formel mit Erfolg geprüft. Die Vf. prüfen die Formel für *Metalle und Legierungen* und die Wellenlängen 26  $\mu$  (Reststrahlen von Flußspat) und 8,85  $\mu$  (Reststrahlen von Quarz). Die Metalle werden in einem elektrischen Ofen mit Stickstoffspülung auf die Versuchstemp. (300—500°) gebracht. Für Silber, Nickel, Messing, Konstantan, Platinsilber und Nickelstahl stehen die beobachteten Temperaturkoeffizienten der Lichtemission mit den berechneten in guter Übereinstimmung; nur für Platin ist er zu groß. Bei Nickel tritt die bekannte Anomalie des Leitvermögens in der Nähe des magnetischen Umwandlungspunktes auch in den Emissionskurven deutlich hervor. Versuche im kurzwelligeren Ultrarot müssen über den Zusammenhang zwischen den optischen u. elektrischen Temperaturkoeffizienten wichtige Ergebnisse bringen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 710—12; Physikal. Ztschr. 9. 874—75. 30/10. [22/9.\*] 1908. Berlin-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

O. v. Baeyer, *Über den Einfluß der Dispersion auf den Gangunterschied beim Interferenzspektroskop nach Lummer-Gehrcke*. Die Dispersion der benutzten planparallelen Platten des Interferenzspektroskopes wurden bisher vernachlässigt, was bei den besten neueren Platten und der Benutzung von Interferenzpunkten nicht zugänglich ist. Die nach der einfachen Formel berechneten Zahlen für Wellenlängendifferenzen fallen etwas zu groß aus. Die umgerechneten Resultate früherer Arbeiten (GEHRCKE u. v. BAEYER, Ann. der Physik [4] 20. 282; C. 1906. II. 396; v. BAEYER, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 84; C. 1907. I. 1481) werden zusammengestellt und mit den nach der Stufengittermethode erhaltenen Zahlen von JANICKI (Ann. der Physik [4] 19. 36; C. 1906. I. 644) verglichen. Die Übereinstimmung der Zahlen (Quecksilber-, Cadmium- u. Wismutpektrum) ist ausgezeichnet. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 733—40; Physikal. Ztschr. 9. 831—34. 30/10. [23/9.\*] 1908. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

Hugo B. Kruyt, *Die dynamische Allotropie des Schwefels. I.* Die auf Anregung von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM durchgeführte Arbeit des Vfs. enthält eine kritische Literaturübersicht vom Standpunkt der SMITH'schen Theorie aus u. dann eigenes experimentelles Material. — Die kurz zusammengefaßten Schlüsse sind die nachstehenden: 1. Das experimentelle Material, das im Laufe des vorigen Jahrhunderts über den amorphen Schwefel gesammelt wurde, läßt sich in sehr befriedigender Weise erklären durch Annahme einer dynamischen Allotropie, wie sie von SMITH und seinen Mitarbeitern (vgl. SMITH, CARSON, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 685; C. 1907. I. 927) vorgeschlagen wurde. — 2. Indessen erscheint es in Abweichung davon erwünscht, ein labiles Gebiet begrenzter Mischbarkeit der beiden Modifikationen anzunehmen, und zwar auf Grund folgender Tatsachen: a) der Entmischung bei fallender Temp.; b) der Form der Gleichgewichtskurve; c) der Unabhängigkeit des F. von der Ggw. von  $S_{\mu}$ , sobald der Gehalt etwa 4% überschreitet. — 3. Im Anschluß an die zuletzt erwähnte Tatsache muß die Schmelzpunktskurve von etwa 111° an parallel zur Konzentrationsachse verlaufen. — 4. Es ist zu bezweifeln, ob reiner  $S_2$  als feste Phase in diesem System vorhanden ist; somit ist die Formel  $S_2$  für  $S_{\mu}$ , welche von SMITH und HOLMES (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 469; C. 1903. I. 274) abgeleitet wurde, sehr unsicher.

5. Die Schmelzkurve des rhombischen S bei Zusatz von  $S_{\mu}$  wurde festgelegt; der F. des reinen rhombischen S ist 112,8°. Der natürliche F. wurde zu 110,5° gefunden, bei einem  $S_{\mu}$ -Gehalt von 3,5%. — 6. Bei der Best. der Zus. des Dampfes zwischen 350 u. 375° wurde ein Schnittpunkt der Kurven gefunden, welche die Zus. des Dampfes, bezw. der Fll. darstellen. Der Schnittpunkt liegt bei 324° u. 24,7%  $S_{\mu}$ . — 7. Die Dampfdruckkurven des Systems  $S_2$ — $S_{\mu}$  zeigen entweder ein Minimum oder ein Maximum; welches von beiden vorliegt, läßt sich nicht feststellen. Die Kurve dieser Minima, bezw. Maxima schneidet die Gleichgewichtskurve. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 513—61. 10/11. [16/8. Juni.] 1908. VAN'T HOFF-Lab. [E. COHEN] in Utrecht.) BLOCH.

A. J. Kieser, *Zur Darstellung des krystallisierten Siliciums.* Der Vf. gibt zuerst eine historische Übersicht über die Darst. und suchte dann festzustellen, ob sich bei der WÖHLER-VIGOUROUX'schen Darstellungsweise (aus Kieselfluorkalium u. Aluminium) nicht eine Verb. von Al und Si bildet. Es mußte dazu nachgewiesen werden, daß einerseits das nach VIGOUROUX dargestellte Si kein Al, andererseits der WÖHLER'sche Regulus kein  $SiO_2$  enthält. — In dem krystallisierten Si fand der Vf. nach vollkommener Reinigung (mit konz. HCl, h. konz.  $H_2SO_4$ , zweimal mit h. HF, nochmals mit konz. HCl und schließlich mit W.) durch Lösen in HF u. konz.  $HNO_3$  0,1887% Al. — Der nach WÖHLER aus 14 g Al u. 420 g Kieselfluorkalium erhaltene Regulus (5,0814 g) enthielt 3,6489 g Si, 0,0170 g  $SiO_2$ , 0,1277 g Fe und 1,2878 g Al. Der Gehalt an Fe stammt aus dem hessischen Schmelztiigel, der bei einem so großen Überschuß an Fluorsalz besonders angegriffen wurde. Der geringe Wert für  $SiO_2$  ist ohne Bedeutung. — Danach zeigen beide Verss., daß bei dem Prozesse eine B. von Aluminiumsilicid nicht anzunehmen ist. (Chem.-Ztg. 32. 1161—62. 28/11. 1908. Würzburg-Berlin.) BLOCH.

George F. Jaubert, *Über eine neue Bildung flüssiger Legierungen von Natrium und Kalium.* Durch Einw. von Kalium auf NaOH, sowie von Natrium auf KOH erhält man fl. Legierungen beider Metalle, die bis zu 80% K enthalten können.

Die Rk. beruht auf dem speziellen Gleichgewicht zwischen der Verbrennungswärme der Legierungen und der Bildungswärme der geschmolzenen Hydroxyde (bezw. Oxyde). Selbst bei erheblichen Änderungen der Versuchsbedingungen und der Mengenverhältnisse der angewandten Substanzen ergeben sich stets Legierungen, die ziemlich genau den Formeln  $\text{NaK}$  u.  $\text{NaK}_2$  entsprechen; die Bildungswärme der letzteren Verb. kann einen Wert bis zu 3890 cal. erreichen. Man kann die stattfindenden Rkk. ausdrücken durch die Gleichungen:

$3\text{K} + \text{NaOH} = \text{KOH} + \text{NaK}_2$ , und  $3\text{Na} + 2\text{KOH} = 2\text{NaOH} + \text{NaK}_2$ , oder, wenn man weniger erhitzt,  $2\text{Na} + \text{KOH} = \text{NaOH} + \text{NaK}$ ; die letztere Rk. ist im Laboratorium in Glasgefäßen leicht ausführbar. Nach den letzten beiden Gleichungen lassen sich mittels Na sehr kaliumreiche Verb. herstellen, denen man das Kalium leicht entziehen kann.

Die Darst. der Legierungen bietet insofern Schwierigkeiten, als die fl. Metallverb. bei Anwesenheit von Sauerstoff (Luft) sofort Feuer fangen. Da ferner KOH wie NaOH wohl nie völlig wasserfrei ist, so kann der freiwerdende  $\text{H}_2$  zur B. explosiver Gasgemische Anlaß geben; Luft muß also völlig ausgeschlossen werden. Man erreicht dies durch Anwendung einer deckenden Paraffinschicht im Nickeltiegel oder durch Arbeiten im Vakuum. In ersterem Falle darf man die Temperatur nicht über  $200^\circ$  steigern, und selbst dann noch entstehen braune Zersetzungsprod., welche die Ausbeute vermindern. Sehr gute Ausbeuten und hervorragende Reinheit erzielt man bei Anwendung von Vakuum und von Jenenser Glasgefäßen; schwierig ist nur das Durchmischen von KOH und Na (wegen der verschiedenen D.D.). — Bei der Einw. von K (12 Teilen) auf NaOH (4 Teile) erfolgt bei ca.  $200$  bis  $250^\circ$  lebhaftere Rk.; nach dem Erkalten findet sich auf dem Boden des Kolbens kaustisches Alkali und darüber die fl. Legierung, die unter Petroleum aufbewahrt wird; 12 g K liefern 10 g Legierung. Zur Analyse wurde die Verb.  $\text{NaK}_2$  durch HCl in die Chloride verwandelt und diese titriert. — Eine Verb. der ungefähren Zus.  $\text{NaK}$  entsteht, wenn man 6 Teile KOH und  $5\frac{1}{2}$  Teile Na auf  $225$ — $275^\circ$  erhitzt; 11 g Na geben 10 g Legierung. — Erhitzt man 16 KOH u. 7,4 Na bis  $350^\circ$ , so erhält man 11,7 Teile der Verb.  $\text{NaK}_2$ . — Die fl. Legierungen erstarren noch nicht bei  $10^\circ$ ; sie oxydieren sich an der Luft sehr stark; es bildet sich zunächst eine indigoblau, fast schwarze M., die Feuer fängt. — Die Verb.  $\text{NaK}_2$  wird aus Na u. KOH in mit Rührwerk versehenen eisernen Autoklaven bei  $350^\circ$  technisch hergestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4116—20. 12/12. [29/10.] 1908; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1126—31; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 15. 691—93. Paris. Privatlab.)

JÖST.

W. Popplewell Bloxam, *Die Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide von Ammonium, Natrium und Kalium*. Der Mangel der geringen Kenntnis von der Konstitution der Schwefelfarbstoffe ist auf die ungenügende Kenntnis der Schwefelverb. der Alkalien zurückzuführen. Es ist bisher kaum eine reine Alkalisulfidverb. zur Darst. der Schwefelfarbstoffe verwendet worden. Die zuletzt veröffentlichten Arbeiten über Polysulfide von KÜSTER und HOLMBERG haben die früheren Resultate des Vfs. nicht berücksichtigt. Diese werden zusammengefaßt und mit neueren Verss. mitgeteilt. Im C. ist über die Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide von Ammonium, Kalium und Natrium bereits kurz nach Journ. Chem. Soc. London 67. 277; Proceedings Chem. Soc. 15. 146; Journ. Chem. Soc. London 77. 755; C. 95. I. 946; 99. II. 173; 1900. II. 86, referiert worden. Nachzutragen besonders über diese Schwefelverb. des Ammoniums ist folgendes:

Durch Erwärmen einer mäßig starken Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  mit überschüssigem Schwefel im offenen Gefäß entsteht eine tiefrote Lösung, deren Zusammensetzung der Formel  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_6$  eines Tetraammoniummenneasulfids entspricht. Die sogenannte Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  hat nicht diese Formel, sondern ist zu

betrachten als eine Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_4\text{HS} + 2\text{NH}_4\text{OH}$  (vgl. auch DHUIQUE-MAYER, *Revue générale de Chimie pure et appl.* 11. 273; C. 1908. II. 1124; der Ref.). Läßt man S auf  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  im Augenblick seiner B. wirken, d. h. leitet man  $\text{H}_2\text{S}$  in Ggw. von S in eine  $\text{NH}_3$ -Lsg., entsprechend der Konzentration der obigen Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_4\text{HS} + 2\text{NH}_4\text{OH}$ , so hat die entstehende Lsg. auch die Zus.  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_9$ . Es scheint, daß nach allen benutzten Darstellungsmethoden die erhaltenen Polysulfide 4  $\text{NH}_4$ -Gruppen enthalten. Löst man S in der Kälte in der Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_4\text{HS} \cdot 2\text{NH}_4\text{OH}$ , so bilden sich  $\text{H}_2\text{S}$  und Krystalle von *Tetraammoniumheptasulfid*,  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_7$ , in der Wärme ist bei überschüssigem S das Hauptprod.  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_9$ . Alle bisher erhaltenen einfachen oder Diammoniumpolysulfide scheinen sekundäre Prodd. zu sein, die durch Zers. von  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_9$  unter verschiedenen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen gebildet werden. So können daraus die folgenden Diammoniumpolysulfide erhalten werden: *Diammoniumpentasulfid*,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ , *Diammoniumheptasulfid*,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ , und *Diammoniumenneasulfid*,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$ . In allen Fällen hat die nach Ausscheidung der Krystalle zurückbleibende Mutterlauge einen niedrigeren S-Gehalt als  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_9$  entspricht.

Bezüglich der Kalium- und Natriumverb. kommt der Vf. zum Schluß, daß wss. Lsgg. der normalen Sulfide für die Darst. der Polysulfide ganz ungeeignet sind, sondern letztere nur mittels festem oder gel. Hydrosulfid zu erhalten sind. Weiteres vgl. C. 99. II. 173. Die Polysulfide zeigen denselben Grad von Komplexität, so daß als *Ursache dieser Komplexität das Schwefelatom* selbst betrachtet werden kann. Nachdem nun nach neueren Unters. Schwefel in Lsgg. das Mol.-Gew.  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_8$  und  $\text{S}_9$  zeigt, sind die einfachsten Ausdrücke für die B. der *Kaliumpolysulfide* die folgenden:

1.  $8\text{KHS} + \text{S}_8 = 2\text{K}_4\text{S}_8 + 4\text{H}_2\text{S}$ ,
2.  $4\text{KHS} + \text{S}_8 = \text{K}_4\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{S}$ ,
3.  $4\text{KHS} + \text{S}_9 = \text{K}_4\text{S}_{10} + 2\text{H}_2\text{S}$ ,
4.  $4\text{KHS} + \text{S}_9 = \text{K}_4\text{S}_{11} + 2\text{H}_2\text{S}$ .

Von diesen Rkk. haben sich 2. und 3. bereits durchführen lassen. (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 60. 113—22. 17/11. [31/7.] 1908. CLOTHWORKERS Res. Lab. Univ. of Leeds) BLOCH.

Horace G. Byers, *Verhalten von Calcium- und Natriumamalgamen als Elektroden in Lösungen von Neutralsalzen*. LE BLANC und NOVOTNY hatten bei ihren Vers. über die Kautstizierung von Soda durch Kalk die Gleichgewichtskonstante zwischen Calciumhydroxyd und Natriumcarbonat bestimmt und sie nicht in Übereinstimmung mit den Löslichkeiten von Calciumhydroxyd und -carbonat gefunden (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 51. 181; C. 1907. I. 74). Zur Aufklärung dieser Differenz will der Vf. die elektromotorische Kraft einer Kette,  $\text{Ca-Amalgam} \mid \text{CaCO}_3 \mid \text{Na}_2\text{CO}_3 \mid \text{fest}$   $\text{NaOH} \mid \text{Ca(OH)}_2 \mid \text{Ca-Amalgam}$ , messen, und die Gleichgewichtskonstante nach der Gleichung von BREDIG und KNÜPFER berechnen (*Ztschr. f. physik. Ch.* 26. 285; C. 98. II. 325). Es zeigte sich jedoch aus den erhaltenen Werten für die Potentialdifferenz, daß das Ca-Amalgam mit den Na-Ionen der Lsg. bis zu einem gewissen Gleichgewicht reagiert, unter B. von Na-Amalgam. Ebenso setzt sich Na-Amalgam mit Ca-Salzlsgg. teilweise um. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 30. 1584—86. Oktober. [1/7.] 1908. Phys.-Chem. Inst. Leipzig-Washington.) SACKUR.

Gerald Tattersall Moody und Lewis Thomas Leyson, *Die Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser*. In der Literatur findet man beträchtlich differierende

Angaben über die Löslichkeit des *Calciumhydroxyds* in W., so daß eine Nachprüfung nötig war. Hierbei wurde gefunden, daß die Differenzen auf unreines Material u. auf fehlerhafte Arbeitsweisen zurückzuführen sind. Im einzelnen wurde festgestellt, daß sich W. nur sehr langsam mit Kalk sättigt; daß übersättigte Lsgg. den Überschuß nur sehr langsam abgeben, und daß Kalkwasser beim Filtrieren durch Papier oder andere Materialien an Gehalt verliert. Um nun diese Fehlerquellen zu vermeiden, wurde reinster Calcit in einer Platinschale gebrannt u. dann mit W. in weithalsige Flaschen gebracht, die mit einem 3-fach durchbohrten Stopfen verschlossen wurden. Durch die eine Bohrung geht die Führung für einen Rührer; durch die zweite geht ein Steigrohr, das nahe am Boden trichterförmig erweitert ist und in diesem Trichter das Filter aus Baumwolle trägt, das sich also dauernd im Kalkwasser befindet und daher mit Kalk gesättigt ist; durch die dritte geht ein Glasrohr, das dicht unter dem Stopfen endet und zum Einpressen von kohlenstofffreier Luft zwecks Entnahme von Kalkwasser dient. Zur Analyse wurde das Kalkwasser in überschüssige  $\frac{1}{10}$ -n. HCl gegeben, die mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zurücktitriert wurde. Die zum Auflösen von 1 g Calciumoxyd, CaO, erforderliche Menge W. in g beträgt für:

2°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
768,5	786,8	804,3	826,4	868,7	908,2	988,1	1083,0	1179,0	1274,8	1368,1

Zwischen 25—80° ist die Löslichkeitskurve eine gerade Linie. (Proceedings Chem. Soc. 24. 202. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1767—72. November 1908. South Kensington, S. W. Central Technical College. Chem. Departm.)

FRANZ.

Werner von Bolton, *Ein Überhitzungsphänomen beim Aluminium*. Erhitzt man einen *Aluminiumdraht* in der Bunsenflamme, so schmilzt er, ohne abzufallen. da er sich mit einer Oxydhaut bedeckt. Noch schöner gelingt dieser Versuch bei elektrischer Erhitzung. Durch einen elektrischen Gleich- oder Wechselstrom kann nun ein Al-Draht auf 1600°, also ca. 900° über seinen F. erhitzen, ohne daß das geschmolzene Metall herabfällt. Erst nach längerer Zeit tritt plötzliches Zersprengen um. Am besten eignen sich für diesen Vers. Drähte von 0,3—0,5 mm Durchmesser. Außer mit Al gelingt der Vers. auch mit Magnalium, dagegen nicht mit Drähten aus Mg, Zn, Cd, Ca, Cu etc. Diese Metalle sind nämlich leichter elektrisch zerstüßbar als Al u. oxydieren sich durch die Oxydhülle hindurch. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 766—67. 20/11. [5/11.] 1908. Charlottenburg-Nonnendamm. Physik.-Chem. Lab. SIEMENS & HALSKE.)

SACKUR.

A. Verneuil, *Bemerkungen zu einer Mitteilung von L. Paris über die Nachbildung der blauen Färbung des orientalischen Saphirs*. (Vgl. S. 9.) Bei seinen in Gemeinschaft mit FRÉMY unternommenen Verss. zur Krystallisation der Tonerde durch Einw. von Fluoriden auf Tonerde in Ggw. von verschiedenen Metalloxyden hat Vf. erkannt, daß trotz des Zusatzes einer beträchtlichen Menge von Kobaltoxyd die resultierenden Korundkrystalle farblos waren. Andererseits gelang es dem Vf. unter analogen Bedingungen, aber in einem reduzierenden Medium, mit Hilfe von Eisenoxyd eine schöne blaue Färbung zu erzeugen, auf die er später zurückkommen wird. — In der Erwartung, daß es möglich sein werde, Kobaltoxyd, insbesondere  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , durch eine geringe Menge eines anderen, Spinelle bildenden Oxyds zu fixieren, hatte Vf. vor längerer Zeit dem Gemisch MgO zugesetzt und dadurch eine außerordentlich kräftige Blaufärbung erzeugt. Die geschmolzene M. bleibt beim Erkalten undurchsichtig, wenn pro 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weniger als 4,5—5 g MgO vorhanden sind. Die so erhaltene blaue Färbung ist aber von derjenigen der natürlichen Sa-

phire völlig verschieden und von einem Fachmann leicht zu erkennen, da sie bei dem rötlichen Licht der Kerze einen starken violetten Schimmer zeigt.

Die von PARIS erhaltenen Steine, welche die gleiche Färbung wie die Saphire besitzen, sind wahrscheinlich durch ein Gemisch von Kobalt- und Eisenoxyd gefärbt. Ohne Zweifel handelt es sich bei diesen Prodd. nur um einen glücklichen Zufall und eine einfache Imitation der Färbung des Saphirs, in dem Co niemals nachgewiesen worden ist. Aus der Arbeit von PARIS folgt direkt, daß der unbestritten krystallinische Saphir nicht durch Co gefärbt sein kann, und daß die von PARIS mit Hilfe von Chromoxyd u. Eisenoxyd in der amorphen, kalkhaltigen Tonerde erzeugten blauen Färbungen nicht als Reproduktionen der Farbe des orientalischen Saphirs gelten können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1059—61. [30/11\*. 1908.])

DÜSTERBEHN.

**R. Marc, Über den Alaun.** Bei den Unters. über die *Krystallisation aus wässerigen Lösungen* (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 61. 4. 385; C. 1908. I. 1134) zeigte *Alaun (Kaliumaluminiumalaun)* von MERCK ein wesentlich abweichendes Verhalten gegenüber Alaun von anderen Fabriken. Alaun-KAHLBAUM (pur.) hatte nach einmaligem Umkrystallisieren (noch 0,00008 g  $\text{NH}_3$  in 1 g enthaltend) Löslichkeit 5,6 g in 100 ccm W. bei 0°; er ließ sich recht gut übersättigen, bei Zimmertemp. waren etwa 10 g in 100 ccm l. Dagegen krystallisierte eine Lsg. von nur 8 g Alaun-MERCK (enthaltend nach einmaligem Umkrystallisieren noch 0,00007 g  $\text{NH}_3$  in 1 g) in 100 ccm bei Zimmertemp. (18°) über Nacht freiwillig aus; die Löslichkeit bei 0° betrug rund 4,3 g in 100 ccm; der Alaun ließ sich sehr schlecht übersättigen, bereits relativ schwach übersättigte Lsgg. krystallisierten spontan. Das gleiche Verhalten zeigte dieser Alaun auch nach Umkrystallisation aus h. gesättigter Lsg. — Als Resultat der Verss. zeigte sich, daß die scheinbare Löslichkeit des Alauns-MERCK eine Funktion der Konzentration der übersättigten Ausgangslsg. ist, d. h. wenn eine Reihe verschieden konz. Lsgg. dargestellt wurden und diese bei gleicher Temp. durch Impfung zur Krystallisation gebracht wurden, so gelangt die Ausscheidung bei verschiedenen Konzentrationen zum Stillstand, und zwar so, daß die Löslichkeit um so größer ist, je größer die anfängliche Konzentration der Lsg. war. Der Grund für dieses Verhalten ist, daß der Alaun, der aus relativ verd. Lsgg. auskrystallisiert, wesentlich mehr Alkali enthält, d. h. basischer ist als derjenige, der aus konz. Lsgg. ausfällt. In Krystallform und Habitus ist zwischen dem normal zusammengesetzten und dem mehr basischen Alaun kein Unterschied.

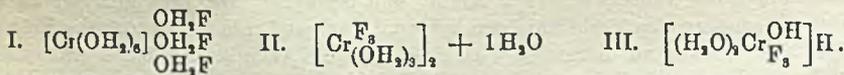
Die Löslichkeiten bestimmte der Vf. durch Messung der Leitfähigkeiten; Näheres darüber siehe im Original. Er macht darauf aufmerksam, wie wichtig es ist, beim Alaun nicht die Einzelwerte von Alkali und Schwefelsäure untereinander zu vergleichen, sondern das Verhältnis der beiden. Das gewöhnliche MERCK'sche Präparat zeigte ein annähernd normales Verhältnis  $\text{SO}_3 : \text{K}_2\text{O}$ , nämlich 3,394 (theoretisch 3,408), das umkrystallisierte jedoch 2,166, 2,321 etc. Der KAHLBAUM'sche Alaun erwies sich schwach sauer, Verhältnis  $\text{SO}_3 : \text{K}_2\text{O}$  3,586. Doch änderten weder Zusätze von geringen Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu dem einen, noch von geringen Mengen Alkali zum anderen, noch  $\text{NH}_4$ -Salze,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  etc. die Eigenschaften.

Bei dem basischen Bodenkörper handelt es sich zweifellos um Mischkrystalle zwischen gewöhnlichem und einem basischen Alaun. Darauf deutet die mkr. Unters., nach welcher es sich um einheitliche Individuen handelt, weiter die optische Anomalie der schwachen Doppelbrechung, welche ein Charakteristikum der gemischten Alaune ist. Es käme als Bestandteil des Mischkrystalls wohl der basische Alaun  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2\text{K}_2\text{O}_3$ , der mit 6 Mol. W. krystallisiert und fast unl. ist, in Betracht (natürlicher Alaunstein), wonach der Mischkrystall zu 94,1% aus normalem und zu 5,9% aus basischem Alaun besteht. Auch nach der Phasenregel muß es

sich um Mischkristalle handeln. Der Vf. bespricht die Erscheinung vom Standpunkte der Phasenregel aus. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60, 193—207. 17/11. [6/10.] 1908. Mineralog. Inst. d. Univ. Jena.) BLOCH.

Ant. Galecki, *Eine Wiederbestimmung der Wertigkeit von Beryllium durch Kolloidversuche*. Einige neuere Verss. haben Zweifel an der Zweiwertigkeit des Berylliums aufkommen lassen (z. B. TANATAR, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38, 850; C. 1906. II. 807). Zur Entscheidung eignet sich die Methode der *Kolloidfällung*, da sich die fällenden Wrkgg. 1-, 2- u. 3-wertiger Ionen wie 1:30:1650 verhalten. Als Kolloid diente  $As_2S_3$ , die Fällungswerte wurden sowohl durch Titration des Kolloids bis zur totalen Fällung, wie durch Best. des durch eine gegebene Elektrolytmenge gefällten Kolloids bestimmt. Es ergab sich, daß die fällende Wrkg. von Berylliumsalzen genau die gleiche ist, wie die der Ba-, Ca- und Mg-Salze, daß also Be zweiwertig ist, während die Salze 3-wertiger Ionen eine viel stärkere Wrkg. ausüben. Die geringe Hydrolyse der Be-Salze beeinflusst die Fällungskraft offenbar nur unwesentlich. (Ztschr. f. Elektrochem. 14, 767—68. 20/11. [6/11.] 1908. Krakau. II. Chem. Lab. der Jagell-Univ.) SACKUR.

A. Werner und N. Costachescu, *Über die Hydrate des Chromfluorids und einen Fall von Koordinationspolymerie bei Hydraten*. VII. Mitteilung in der Serie: *Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms*. Von den bekannten Chromfluoriden  $CrF_3$ ,  $CrF_3 + 4H_2O$ ,  $(CrF_3)_2 + 7H_2O$  und  $CrF_3 + 9H_2O$  haben Vf. die beiden letzten u. ferner die drei neuen Hydrate  $CrF_3 + 6H_2O$ ;  $2CrF_3 + 7H_2O$  u.  $CrF_3 + 3H_2O$  untersucht. Das neue Hydrat  $2CrF_3 + 7H_2O$  ist isomer mit dem bekannten, von POULENC (C. r. d. l'Acad. des sciences 116, 253) beschriebenen. — *Hexaquo-chromfluorid*,  $[Cr(OH_2)_6]F_3$ , aus violetterm Chromnitrat und der berechneten Menge KF in W.; violetter, kristallinischer Nd.; wl. in W; wurde 3—4 Tage im Exsiccator über  $H_2SO_4$  aufbewahrt. Die Best. der Leitfähigkeit (in Gefäßen aus Paraffin) ergab auffallend niedrige Werte (etwa halb so groß wie beim violettem Chromchlorid). Änderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit treten nicht ein. Bei 8-stdg. Erhitzen auf 60—70° verliert das Salz 3 Mol. W.; erhitzt man höher, so tritt mehr W. aus, und schließlich erfolgt vollständige Zers. Halbverd.  $H_2SO_4$  führt in Hexaquo-chromsulfat über. — Durch Einw. von W. geht das Hexaquo-chromfluorid häufig über in das violette Hydrat  $CrF_3 + 9H_2O$  (FABRIS); da auch dieses Hydrat mit verd.  $H_2SO_4$  violettes Hexaquo-chromsulfat gibt, so muß es als *Esotrihydrat der Hexaquo-chromreihe*,  $[Cr(OH_2)_6]F_3 + 3H_2O$ , aufgefaßt werden (höchstwahrscheinlich Formel I.).



*Hexaquo-chromhexafluorochromiat*,  $[Cr(OH_2)_6](CrF_6)$ , durch Erhitzen von Hexaquo-chromfluorid mit W.; grün; unl. Die Richtigkeit der Formulierung wurde durch Synthese bewiesen. Gibt man zu Ammoniumhexafluorochromiat,  $(NH_4)_3(CrF_6)$ , in W. Hexaquo-chromchlorid, so scheidet sich sofort *Hexaquo-chromhexafluorochromiat-monoesohydrat*,  $[Cr(OH_2)_6](CrF_6) + 1H_2O$  aus; blaßgrüne, perlmutterglänzende Kriställchen, unl. in W.; verliert bei 105° 1 Mol. W.; das zurückbleibende Fluorid gleicht in Farbe und Unlöslichkeit in W. vollkommen dem durch Erhitzen von  $[Cr(OH_2)_6]F_3$  mit W. dargestellten. — *Trifluorotriaquo-chrom* (II.), nach POULENC durch Füllen einer Lsg. von Chromfluorid mit A. erhalten, bildet ein aus Prismen bestehendes grünes Kristallpulver; ll. in W.; die Lsg. reagiert sauer; ist ein sehr schlechter Elektrolyt. Da Fluorionen nicht nachzuweisen sind, die saure Rk. somit

nicht auf hydrolytisch abgespaltenen HF zurückgeführt werden kann, so verhält sich das Trifluorotriaquochrom ähnlich wie Platinchloridhydrat, d. h. als Säure (Formel III). Das Salz ist isomer mit Hexaquochromhexafluorochromatmono-*o*-hydrat. — Gibt man zur wss. Lsg. des Triaquotrifluorchroms Fluorammonium, so tritt in der Kälte keine Veränderung ein; beim Erwärmen scheidet sich  $[\text{CrF}_6]$   $(\text{NH}_4)_3$  aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4242—46. 12/12. [23/11.] 1908. Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

A. Rakowski, *Über den Dimorphismus des Kaliumcalciumchromats*,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die kontrollierende Unters. bestätigt an diesem Beispiel die von W. WERNADSKI aufgestellte Theorie, daß die polymorphen Individuen einer und derselben Verb. zu verschiedenen Krystallmassen gehören, und daß die vielfachen Widersprüche in der Literatur wohl auf oberflächliche Beobachtungen zurückzuführen sind. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1908. 905—17. 1/6. [Mai] 1908. Moskau. Zentrallab. des Finanzministeriums.) FRÖHLICH.

L. Michel, *Über die Zusammensetzung der kolloidalen Eisenchloridhydroxyde, untersucht mittels der Filtration durch Kollodiummembrane*. Auf Grund analytischer Bestat. der Filtrate kolloidaler, mittels Kollodiummembranen hergestellter  $\text{FeCl}_3$  Lsgg. findet Vf. in verschiedenen Filtraten ein schwankendes Verhältnis Cl : Fe, woraus folgt, daß in der Suspension das Verhältnis Cl : Fe wie 1 : 2·4, im Bodensatz wie 1 : 4·5 ist. Durch sukzessive Filtration kann man eine u. dieselbe kolloidale Lsg. in Filtrate von verschiedener Zus. zerlegen. Vf. schließt, daß man zu physikalisch-homogenen Stoffen gelangt ist, wenn das schwankende Verhältnis Fe : Cl die Werte 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 etc. angenommen bat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1052 bis 1054. [30/11.\* 1908.]) LÖB.

A. Kolb, *Über Doppelnitrate und Doppelsulfate der seltenen Erden*; gemeinsam mit G. Melzer, A. Merckle und C. Teufel. (Vgl. WYROUBOW, Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 299; C. 1908. I. 709.) Die Darst. der Doppelnitrate erfolgte im allgemeinen durch Eindampfen eines wss. Gemisches der beiden Komponenten; der Rückstand wurde aus absol. A. umkrystallisiert. Die Verbb. sind sehr beständig, sil. in W. Schwieriger war die Darst. der Doppelsulfate, welche (mit Ausnahme des recht beständigen Doppelsulfats mit Phenylhydrazin) durch geringfügige Veränderungen der Lösungsbedingungen in ihre Komponenten zerfielen.

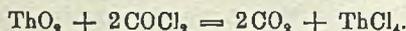
*Thoriumdiäthylaminnitrat*,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; große, rhombische Krystalle (aus Ä. + A.), sehr leicht schmelzbar und hygroskopisch; ll. in k. W. u. A. — *Thoriumpyridinnitrat*,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ ; aus 5 Mol. Pyridinnitrat u. 1 Mol. Thornitrat; farblose, spießige Blätter, F. 135°, verpuffen danach; sil. in W., l. in kaltem A.; analog entsteht das *Thoriumchinolinnitrat*,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ ; farblose Spieße, F. 135°. — *Antipyrin* vereinigt sich selbst als freie Base mit *Thoriumnitrat*; die Zus. der Verbb. ist je nach der Darst. verschieden. Bei 1 Mol.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  u. 4 Mol. Antipyrin scheiden sich Krystalle und aus der Mutterlauge mit A. u. Ä. weiße Pulver von der Zus.  $2\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2$  ab; das weiße Pulver wird bei 115° weich, bräunt sich bei 140° und zersetzt sich zwischen 145 u. 150°. Löst man 4 g  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  u. 6 g Antipyrin in gerade der nötigen Menge W., dampft ein und fällt mit A. u. Ä., so entsteht eine Verb.  $2\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; aus 1 Mol.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  u. 8 Mol. Antipyrin entsteht eine Verb.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2$ . Die gleiche Verb. entsteht, wenn man in 6 g geschmolzenes Antipyrin 2 g festes  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  einträgt. — Aus Thornitrat u. *Hexamethylentetramin* entstehen kleine weiße, der Antipyrinverb. sehr ähnliche Kryställchen, die beim Erhitzen verpuffen, ohne zu schmelzen. — *Ceropyridinnitrat*,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; aus 1 g Pyridin, 5 ccm konz.  $\text{HNO}_3$ , 1 ccm W. und 1 g *Ceronitrat*; große, farblose, zu Tafeln vereinigte, in W. ll. Krystalle, F. 82,5°; analog entsteht *Cerochinolinnitrat*,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; prismatische, meist blumenblatt-ähnlich ineinander gelagerte oder gipsähnliche Krystalle, F. 165°. — *Ceropiperidin-nitrat*; glänzende, rhombische Krystalle (aus A.) — *Lanthanpyridinnitrat*,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; monokline, farblose Krystalle, zuweilen zu Tafeln vereinigt; F. 91,5°. — *Lanthanchinolinnitrat*,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; gleicht dem Pyridinsalz; F. 153°.

*Thoriumpyridinsulfat*,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; man trägt in eine Lsg. von 3 Mol. Pyridinsulfat 1 Mol. fein zerriebenes *Thoriumsulfat* ein, erhitzt, bis alles in Lsg. gegangen ist, konzentriert und zerreibt mit 96%ig. A.; zartes weißes, aus mkr. Blättchen bestehendes Pulver; wird durch W. leicht gelöst und gespalten. Ein direkt aus wss. Lsg. in Krusten krystallisierendes Salz scheint 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zu enthalten. — Analog dem Pyridinsalz in Darst., Aussehen u. Eigenschaften ist das *Thoriumchinolinsulfat*,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — *Thoriumdiäthylaminsulfat*,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; aus 1 Mol. Thorsulfat, 2 Mol. Diäthylaminsulfat u.  $\frac{2}{1}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad; weiße Krystallmasse, ll. in W. — *Thoriumäthylaminsulfat*,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; aus 5 g Thorsulfat und 4,2 g Äthylaminsulfat, gel. in W.; seidenglänzende, in W. sl. Nadeln. — *Thoriumphenylhydrazinsulfat*,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ; entsteht beim Erwärmen von 5 g Thorsulfat mit einer Lsg. von 5 g Phenylhydrazin in 25 ccm  $\frac{2}{1}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und etwas W.; schwach gelbstichig oder blaßrot; A. scheint in der warmen wss. Lsg. eine Spaltung hervorzurufen; auch die Ggw. von viel freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt ungünstig; gleicht in seiner Zus. dem Kaliumthorsulfat, während die vorher erwähnten Sulfate mit dem Na- und  $\text{NH}_4$ -Salz übereinstimmen. — *Ceropyridinsulfat*,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; aus Cerosulfat und reichlich überschüssigem Pyridinsulfat; man neutralisiert nahezu mit Pyridin; Nadeln; analog entsteht *Cerochinolinsulfat*,  $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$  — *Cerohydrazinsulfat*, in W. wl. Krystalle. — *Cerohydroxylaminsulfat*; mkr. kleine, zu Warzen vereinigte Blättchen (aus A.). — *Lanthanpyridinsulfat*,  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; glasglänzende, dünne Säulen (aus A.). — *Lanthanchinolinsulfat*; Säulchen. — *Lanthanhydrazinsulfat*; zu Krusten vereinigte, in W. wl. Blättchen. — Die Nitrate von Erbium, Yttrium u. Samarium geben mit Antipyrin aus A. schön krystallisierende Additionsprodd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 123 bis 133. 17/11. [5/9.] 1908. Lab. f. allgem. Chem. der Techn. Hochsch. Darmstadt.)

BLOCH.

Ed. Chauvenet, *Chloride und Oxychloride des Thoriums*. Ein sehr bequemer Weg zur Darst. des wasserfreien *Thoriumchlorids*,  $\text{ThCl}_4$ , der an Einfachheit das Verf. von MATIGNON u. DELÉPINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 37; C. 1901. II. 295; vgl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] 10. 130; C. 1907. I. 1022) noch übertrifft, besteht in der Einw. von  $\text{COCl}_2$  auf Thorerde bei Rotglut:



Während der Darst. setzt sich am Ende der Porzellanröhre und in den Abzugsröhren stets ein auch von anderer Seite bereits beobachtetes weißes Pulver ab welches sich bei näherer Unters. als *sublimiertes Thoriumchlorid* von gleicher Zus. erwies. Die große Zersetzlichkeit dieses Sublimats an der Luft ist lediglich auf seinen physikalischen Zustand zurückzuführen. Entgegen den Angaben der Literatur ist auch das krystallisierte  $\text{ThCl}_4$  stark hygroskopisch. — Das von KRÜSS zuerst beschriebene Hydrat  $\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  erhält man noch einfacher durch Auflösen des wasserfreien Chlorids in W. und Eindunsten der Lsg. zuerst auf dem Wasser-

bade, weiterhin im Vakuum über  $H_2SO_4$ . Lösungswärme in W. bei  $13,5^\circ = + 14,75$  Cal.

Erhitzt man dieses Hydrat,  $ThCl_4 \cdot 7H_2O$ , in einem trocknen HCl-Strom auf  $120-160^\circ$ , so erhält man ein sehr hygroskopisches *Thoriumoxychlorid* von der Zus.  $Th(OH)Cl_3 \cdot H_2O$ , Lösungswärme in W. bei  $13,5^\circ = + 47,63$  Cal. Die Darst. des Oxychlorids  $Th(OH)Cl_3 \cdot 11H_2O$  nach dem Verf. von ROSENHEIM u. SCHILLING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 977; C. 1900. I. 947) gelang nicht; an Stelle dieses Hydrats entstand stets das obige Chlorid  $ThCl_4 \cdot 7H_2O$ . Bei  $200^\circ$  liefert das Hydrat im HCl-Strom ein Prod., dessen Zus. zwischen  $ThOCl_2$  u.  $Th(OH)Cl_3$  liegt; erst bei  $250^\circ$  entsteht das wasserfreie Oxychlorid  $ThOCl_2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1046—48. [30/11.\* 1908.] DÜSTERBEHN.)

F. Ducelliez, *Einwirkung des Antimontrichlorids auf das Kobalt und dessen Legierungen mit Antimon*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 424; C. 1908. II. 1092.)  $SbCl_3$ -Dämpfe reagieren auf pulverisiertes Co zwischen  $600$  und  $1200^\circ$ , am besten bei  $800^\circ$  unter B. des nicht magnetischen *Kobaltantimonids*,  $SbCo$ , eines krystallinischen Pulvers, D.° 8,12, F. ca.  $1200^\circ$ , welches sich an der Luft in geringem Maße oxydiert. Bei weiterer Einw. von  $SbCl_3$ -Dämpfen zerfällt dieses Antimonid zwischen  $600$  und  $700^\circ$  langsam, oberhalb dieser Temp. rascher in  $CoCl_2$  und Sb. Oberhalb  $1200^\circ$  liefert das Co bei der Behandlung mit  $SbCl_3$ -Dämpfen magnetische Legierungen, die weniger Sb enthalten, als der Formel  $SbCo$  entspricht, u. bei der Einw. von HCl oder  $H_2SO_4$  das nicht magnetische Antimonid,  $SbCo$ , zurücklassen. Im H-Strom beginnt das Antimonid,  $SbCo$ , bei  $1450^\circ$  Sb zu verlieren u. magnetisch zu werden. Direkt aus Sb u. Co dargestellte Legierungen, die weniger als  $67,04\%$  Sb enthalten, sind magnetisch; sie liefern bei der Einw. von HCl oder  $H_2SO_4$  ebenso bei der Behandlung mit  $SbCl_3$ -Dämpfen gleichfalls die Verb.  $SbCo$ . Legierungen, deren Sb-Gehalt zwischen  $67,04$  u.  $80,27$  liegt, zers. sich im H-Strom oder unter dem Einfluß von  $SbCl_3$ -Dämpfen bei  $1200^\circ$  rasch in  $SbCo$ , bzw.  $SbCo + CoCl_2$ . Umgekehrt entsteht bei der Einw. von  $SbCl_3$ -Dämpfen auf Co im H-Strom bei  $1200^\circ$  das Antimonid  $SbCo$  in Form sehr brüchiger Stangen. Die Legierungen von Sb u. Co, welche mehr als  $80,27\%$  Sb enthalten, gleichen in ihren Eigenschaften den vorhergehenden, beginnen sich aber im H-Strom bereits bei  $700^\circ$  zu zers. Beim Behandeln mit  $HNO_3$  und Waschen des Rückstandes mit HCl u. Kalilauge hinterlassen diese Legierungen das *Kobaltantimonid*,  $CoSb_3$ , graues, krystallinisches Pulver, D.° 7,76, schm. im H-Strom bei  $700^\circ$  unter Zers., beständig gegen HCl und  $H_2SO_4$ .

Von Chlor, O u. S werden die beiden Antimonide lebhaft angegriffen. Verd. und konz.  $HNO_3$  löst das Co heraus und läßt  $Sb_2O_3$  zurück, Königswasser ruft dagegen völlige Lsg. hervor. Die schw. Alkalien u. Alkalicarbonate wirken auf die Antimonide nur langsam ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1048—50. [30/11.\* 1908.] DÜSTERBEHN.)

Ed. Defacqz, *Verbindungen des Siliciums und Urans. Urandisilicid,  $Si_2U$* . (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 848. 1424; C. 1907. II. 24. 783.) Die Darst. des neuen Uransilicids,  $Si_2U$ , erfolgt auf aluminothermischem Wege, indem man ein Gemisch von  $250$  g Al,  $250$  g S,  $180$  g  $SiO_2$  und  $56$  g  $U_3O_8$  in üblicher Weise zur Rk. bringt. Der metallische Anteil der Reaktionsmasse wird abwechselnd mit h.  $10\%$ ig. HCl und verd. Natronlauge behandelt, das zurückbleibende stark scharlachene Krystallpulver durch ganz kurze Einw. von konz. HCl und h.  $HNO_3$  von den vorhandenen Aluminium-Uran-Legierungen befreit und schließlich mit verd. Natronlauge, verd. HCl und W. gewaschen. Hellgraues, metallisch glänzendes, aus mkr. Würfeln bestehendes Krystallpulver, D.° 8, l. in konz. HF, unl. in HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  und Königswasser. Chlor reagiert bei etwa  $500^\circ$  auf das Silicid, Oxydations-

mittel und Alkalilaugen sind nur von geringer Wrkg. auf dasselbe. Schm. Alkalien und Alkalicarbonate verwandeln das Silicid bei Rotglut in Alkalisilicat u. -uranat.  $\text{KHSO}_4$  reagiert oberhalb seines F. nur langsam mit dem Silicid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1050—52. [30/11.\* 1908.] DÜSTERBEHN.

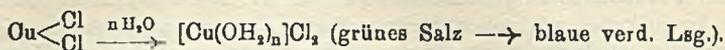
James Dewar, *Menge des vom Radium erzeugten Heliums*. In einer früheren Abhandlung (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 79. 529; C. 1907. II. 1301) hat der Vf. gezeigt, daß man mit dem Radiometer leicht einen Druck von  $\frac{1}{50,000,000}$  Atmosphäre nachweisen kann. Dies hat ihn veranlaßt, nach dieser Methode direkte Messungen des Heliumbetrages vorzunehmen, den 70 mg  $\text{RaCl}_2$  erzeugen. Einzelheiten über App. (nach MC LEOD) und Versuchsanordnung sind im Original nachzulesen. Von den zahlreichen Resultaten seiner Verss. sei als wichtigstes hervorgehoben: pro Tag erzeugt 1 g Ra annähernd 0,37 cbmm He. Dieser Wert beträgt ein Achtel des (indirekt) von CAMERON und RAMSAY ermittelten, stimmt aber gut überein mit der Zahl, die RUTHERFORD auf Grund theoretischer Überlegungen und elektrischer Messungen findet (0,3 cbmm). (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 280—86. 11/9. [6/8.]; Le Radium 5. 332—35. November [5/11.] 1908.) BUGGE.

Alberto Chilesotti, *Über die Verbindungen des Bleis mit salpetriger Säure*. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 288; C. 1908. II. 1566.) Bei der hydrolytischen Zers. des Salzes  $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$  bildet sich nach den Verss. des Vfs. das basische Salz mit dem Verhältnis  $3\text{PbO} : 1\text{N}_2\text{O}_3$ , wie es schon von BROMEIS, von PETERS und Vf. beschrieben wurde. Als chemische Individuen können die folgenden basischen Nitrite,  $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2; \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2), \text{H}_2\text{O}; 3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3$  oder  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  und  $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ , selten; die beiden erst genannten Salze können als Derivate der orthosalpetrigen Säure,  $\text{H}_3\text{NO}_3$ , z. B. als  $\text{Pb} : \text{NO}_3 \cdot \text{Pb} \cdot \text{NO}_3 : \text{Pb}$ , angesehen werden; das letztgenannte Salz wäre von einer Säure  $\text{H}_2\text{NO}_4$  abzuleiten, z. B. als  $2\text{NO}_4\text{Pb}_2\text{H} = 4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Bei Behandlung des Salzes  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$  mit W. ließ sich übrigens aus der farblos gewordenen Lsg. das Salz  $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$  abscheiden. Bezüglich der experimentellen Daten, der Löslichkeitsbest. etc. sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 377—84. 18/10.\* 1908. Turin. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums.) ROTH-Cöthen.

F. A. H. Schreinemakers, *Das System Wasser-Ammoniumchlorid-Bariumchlorid-Kupferchlorid*. In der vor kurzem (Chemisch Weekblad 5. 801; C. 1908. II. 1916) angegebenen Weise wurde das System Wasser-Chlorammonium-Chlorbarium-Kupferchlorid bei  $30^\circ$  untersucht. Die Verhältnisse liegen hier etwas komplizierter als in dem zuerst behandelten Falle, da vier Stoffe als feste Phasen auftreten, nämlich  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Chemisch Weekblad 5. 847—52. 5/12. 1908. Leiden.) HENLE.

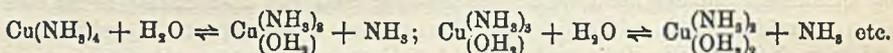
A. Hantzsch und P. W. Robertson, *Optische Untersuchung der Kupferkomplexe in Ammoniak- und Pyridinlösung*. Chlorplatinssäure (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1216; C. 1908. I. 1890), Chromsäure und Dichromsäure, sowie Permangansäure (HANTZSCH, CLARK, Ztschr. f. physik. Ch. 63. 367; C. 1908. II. 1490) und ihre Salze sind unter fast allen Bedingungen optisch unveränderlich; ihre Farbe wird in Lsg. weder beim Übergang einer S. in ihre Alkalisalze, noch beim Übergang beider in ihre Ionen geändert. Man hat also die völlig gesättigten Komplexe  $(\text{MnO}_4)'', (\text{CrO}_4)'', (\text{CrO}_7)'', (\text{PtCl}_6)''$  als die wahren Chromophore dieser Stoffe zu betrachten. Erhebliche Farbveränderungen erfolgen nicht durch Lösungsmittel, sondern nur durch Änderungen im Komplex selbst (Übergang von Chromat in Dichromat etc.).

Eine Änderung der Farbe beim Lösen in W. bedeutet fast stets eine Anlagerung an einen ungesättigten Komplex, z. B.:



Vff. haben mittels der optischen Unters. die wahre Zus. von in Cu-Lsgg. auftretenden Komplexen ermittelt und damit die Überlegenheit dieser Methode der Konstitutionsbest. gegenüber anderen physikochemischen Methoden nachgewiesen. Die Unters. geschah durch Best. der Molekularextinktion (A) mittels des KÖNIG-GRÜNBAUM-MARTENSSchen Spektralphotometers.

Bezüglich der zunächst untersuchten ammoniakalischen Cu-Lsgg. ließ sich feststellen, daß — entgegen den Beobachtungen anderer Autoren — stets optisch dieselben einfachsten Verhältnisse obwalten. Aus der Tabelle der A-Werte wss. Lsgg. von  $\text{CuSO}_4 + n \text{ Mol. NH}_3$  ist zu ersehen, daß die Farbe aller Lsgg. durch eine mit wachsender Verdünnung wachsende Menge  $\text{NH}_3$  schließlich konstant wird, daß also bei allen Konzentrationen schließlich derselbe  $\text{NH}_3$ -reichste Komplex gebildet wird. Da man die gleichen A-Werte erhält sowohl bei  $\text{NH}_3$  im Überschuß wie bei der zur Lsg. des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gerade erforderlichen Menge (4 Mol.), so folgt, daß der Komplex im gelösten wie im festen Zustande Kupfertetrammin,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ , ist. Nur bei großer Verdünnung u. geringem  $\text{NH}_3$ -Überschuß (niedrigere A-Werte und hellere Farbe) dürfte  $\text{NH}_3$  partiell durch W. ersetzt werden:



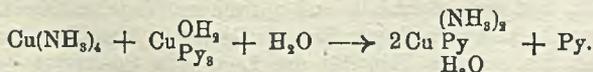
Indessen wird das Cu-Tetrammin schon durch relativ geringen  $\text{NH}_3$ -Überschuß vor Zers. geschützt (stärkere Affinität des Cu zum  $\text{NH}_3$  als zum  $\text{H}_2\text{O}$ ). Diese Feststellungen beseitigen auch den Widerspruch zwischen den Beobachtungen von LOCKE, FORSALL und von DAWSON.

Aus einer anderen tabellarischen Zusammenstellung ersieht man die optische Identität aller untersuchten Sauerstoff- und Haloidsalze des Cu für sehr große Konzentrationsgebiete in wss.  $\text{NH}_3$ , dessen Überschuß stets so groß bemessen wurde, daß sich für jede Lsg. konstante A-Werte ergaben. Bemerkenswerterweise zeigen dieselbe optische Identität auch die mit beliebigem Überschuß von NaOH versetzten  $\text{NH}_3$ -Lsgg. von Cu-Salzen, sowie die Lsgg. von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in überschüssigem  $\text{NH}_3$ . Dadurch ist die Zus. der nicht isolierbaren Kupferammoniakbase eindeutig bestimmt; sie ist nicht Kupferdiamminhydrat,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$  (DAWSON), sondern Kupfertetramminhydrat,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . Da ferner diese Base, den Leitfähigkeitsbestimmungen von BONSDORFF zufolge, sehr schwach ist, so sind in Ggw. eines zweihundertfachen Überschusses von NaOH sicher nicht mehr Ionen, sondern undissoziierte Moleküle vorhanden; es wurde also die wirkliche Base optisch untersucht. — Durch weitere Verss. ließ sich feststellen, daß wss.  $\text{NH}_3$ -Cu-Lsgg. innerhalb weiter Temperaturgrenzen keinen nachweisbaren optischen Temperaturkoeffizienten besitzen, daß also das chromophore Kupfertetrammin sich in der Lsg. nicht verändert. — Die Frage, ob das Cu-Atom außer den 4 Mol.  $\text{NH}_3$  vielleicht noch W. gebunden enthält, ließ sich gleichfalls auf optischem Wege entscheiden, und zwar durch Unters. von Cu-Salz in nichtwss. Lsg. in Ggw. von überschüssigem  $\text{NH}_3$ . Aus einer Tabelle ist die optische Identität der Lsgg. von Cu-Acetat +  $\text{NH}_3$  in W., Methylalkohol und A. ersichtlich. Danach ist in den tiefblauen ammoniakalischen Lsgg. von Cu-Acetat *Kupfertetramminacetat*,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OAc})_2$ , vorhanden; durch das  $\text{NH}_3$  sind also beide Acetylgruppen vom Cu als Anionen abgetrennt worden.

Die zuletzt beobachtete optische Identität durfte nicht eintreten, wenn sich die Lösungsmittel an der Zus. der komplexen Cu-Kationen aktiv beteiligt hätten. Denn,

daß eine solche Beteiligung des Lösungsmittels die Farbe des gelösten Salzes beeinflusst, zeigt sich z. B. darin, daß festes Cu-Acetat von  $\text{NH}_3$ -freien Fl. mit sehr wechselnder Farbnuance aufgenommen wird; von W. mit blaugrüner, von Methyl-, Äthyl- u. Amylalkohol mit smaragdgrüner Farbe, die mit zunehmendem Mol.-Gew. der Alkohole gelbstichiger wird. In den A-Werten zeigen sich diese Unterschiede noch deutlicher; man erhält mittels der violetten Hg-Linie  $\lambda = 404$  für A: 22, 26, bzw. 55. Die optische Verschiedenheit kann nur darauf zurückgeführt werden, daß in den Lsgg. chemisch verschiedene Komplexe vorhanden sind, die nur durch Teilnahme der Lösungsmittel an der Komplexbildung entstanden sein können. Damit ist nachgewiesen, daß Lösungsmittel durch ihren Eintritt in einen Komplex dessen Farbe verändern. Wenn also, wie beim Kupfertetramminkomplex, in verschiedenen Medien eine Farbänderung nicht zu beobachten ist, so addieren sich die Lösungsmittel nicht an den Komplex. Der chemische Grund für das optisch verschiedene Verhalten von Kupfertetramminacetat und von Cu-Acetat liegt darin, daß der Komplex  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  gesättigt und sehr beständig, während  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  auch als Monohydrat  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ungesättigt ist, und daher von den Alkoholen zu chemisch verschiedenen Komplexen ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , etc.) gelöst wird.

Aus der Konstanz der A-Werte ammoniakalischer Cu-Lsgg. bei den untersuchten Bedingungen ergibt sich: Die Unabhängigkeit der Farbe von der Konzentration (BEERsches Gesetz) sowie vom Dissoziationsgrade (Gleichfarbigkeit des ionisierten und des nicht ionisierten Anteils; Satz von HANTZSCH), ferner vom Lösungsmittel und schließlich von den an das Kupfertetrammin gebundenen Anionen [ $\text{SO}_4$ ,  $\text{Br}(\text{Cl})$ ,  $\text{OAc}$  und  $\text{OH}$ ]. Auf Grund der letzteren Beobachtung ist man berechtigt, diese Komplexe als optisch unwirksam (farblos) zu betrachten. — *Kupferalkylamminkomplexe* sind sehr wenig stabil; das zuerst gefällte  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  löst sich im Überschuß der Base nicht oder nur sehr wenig auf, vermutlich weil die Alkylamminbasen zu stark sind. Schwächere Amine (Benzylamin und Pyridin) verhalten sich in dieser Beziehung dem  $\text{NH}_3$  ähnlich. — Bei der Unters. der *Kupferpyridinkomplexe* zeigte sich, daß die Bindekraft des Cu für Pyridin geringer ist als für  $\text{NH}_3$ ; denn in wss. Lsgg. von  $\text{CuSO}_4$  werden; wie aus den Beobachtungswerten hervorgeht, die gesamten Cu-Ionen der Kupferaquokomplexe bei gleichen Verdünnungen erst durch einen viel größeren Überschuß von Pyridin als von  $\text{NH}_3$  vollständig in die tiefblauen Pyridinkomplexe verwandelt. Auch hier wird die Farbe weder vom Anion, noch vom Dissoziationsgrade beeinflusst. In nichtwss. Cu-Acetat-Pyridinlsgg. (Lsg. in reinem und in alkoh. Pyridin) ist ein anderer Komplex vorhanden als in wss., und zwar in beiden Fällen der gleiche, pyridinhaltige Komplex (wahrscheinlich  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ). Der viel tiefer farbige, in wss. Pyridinlsgg. auftretende Komplex dürfte mehr als 2 stark auxochrom wirkende Pyridinmoleküle enthalten. Aus der optischen Unters. des Gemisches einer optisch-konstanten Kupferammoniaklsg. mit einer ebensolchen Kupferpyridinlsg. folgt, daß vom Pyridin weniger als 4 Mol. fixiert werden. Am einfachsten läßt sich die unter Farbaufhellung eintretende Umsetzung formulieren durch:



Mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt sich aus dem Vers., daß Cu in Lsg. selbst dann nur 4 Gruppen ( $\text{CuR}_4$ ) zu addieren vermag, wenn die addierten Stoffe in großem Überschuß vorhanden sind. Dasselbe scheint auch für wss. Lsgg. zu gelten; in wss.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. dürften Kupfertetraquokomplexe enthalten sein; doch ist, auf

Grund der Beobachtungen mehrerer Forscher, diese Frage noch nicht definitiv zu entscheiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4328—40. 12/12. [1/12.] 1908.) JOSEF.

**Masataka Ogawa, Vorläufige Mitteilung über ein neues Element im Thorianit.** (Vgl. auch folgendes Referat.) Der Vf. hat im *Thorianit*, *Reinit* und *Molybdänit* ein neues Element entdeckt, für das er den Namen *Nipponium* (Np) vorschlägt. Es kommt in 2 Oxydationsstufen vor. Das niedere, basische Oxyd findet sich im Laufe der gewöhnlichen Mineralanalyse neben dem Al, von dem es nur schwer zu trennen ist. Man führt es zu diesem Zwecke in das schwer flüchtige Chlorid über durch Erhitzen im Cl- und  $\text{CCl}_4$ -Dampf. Das höhere Oxyd hat ähnlich wie  $\text{MoO}_3$  sauren Charakter und läßt sich zum niederen mit Zn und HCl reduzieren. Mittels der Methoden, die zur Isolierung des Np aus den erwähnten Mineralien ausgearbeitet wurden, erhält man aus 1 kg Thorianit wenige Zentigramm, aus 200 g Reinit etwa 10 cg Oxyd. Molybdänit scheint das Np in etwas größerer Menge zu enthalten.

Das blaßgelbe *Hydroxyd* ist unl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und l. in Alkalien, allerdings nicht so leicht wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet, wird es fast schwarz, beim Glühen dunkelbraun. Kocht man die gelbliche Lsg. des Hydroxyds in HCl, so entsteht ein brauner, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ein grüner Nd., der im Überschuß des Schwefelammoniums unl. ist. Mit  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  bildet sich ein gelbbrauner, in Essigsäure unl. Nd., der anders aussieht wie  $\text{PbCrO}_4$ . KJ gibt keinen Nd. Das geglühte Oxyd ist unl. in SS., kann aber durch Schmelzen mit  $\text{KHSO}_4$  und Ausziehen mit W. in Lsg. gebracht werden. Schmilzt man es mit Soda und Salpeter, so erhält man eine grüne M., aus deren wss. Lsg. (die auch grün gefärbt ist)  $\text{CO}_2$  einen braunen Nd. abscheidet.

Gut kristallisierte Salze ließen sich nicht darstellen, ebensowenig Doppelsalze. Aus dem Oxyd wurde, wie vorhin erwähnt, das wasserfreie Chlorid erhalten, von weißer Farbe, mit gelblichem Anflug.

Die Äquivalentgewichtsbest. ergaben den Wert 50 (50,3; 50,3; 48). Das dieser Zahl entsprechende At.-Gew. 100 würde dem Np die Stelle zwischen dem Mo und Ru zuweisen. Die salzsaure Lsg. des braunen Nd., den  $\text{CO}_2$  in der wss. Lsg. der Soda-Salpeterschmelze erzeugt, zeigt bei spektralanalytischer Unters. drei nicht sehr scharfe Linien im Grün-Blau, von denen die deutlichste die Wellenlänge 4882 hat. Mn-Linien waren nicht vorhanden.

Die Beobachtungen BUCHNERS (Chem. News 94. 233), der bei der Analyse des Thorianits auf ein unbekanntes Element der As-Gruppe mit schwarzem Sulfid und zwei andere aus der Bi-Cd-Gruppe stieß, werden bestätigt, auch für den Reinit und Molybdänit. (Chem. News 98. 249—51. 20/11. 1908. Rigakushi.) BUGGE.

**Masataka Ogawa, Vorläufige Mitteilung über ein neues, mit dem Molybdän verwandtes Element.** Bei der Analyse des *Molybdänits* wurde an der Stelle, wo das Vd als Ammoniumvanadinat ausfallen sollte, eine Substanz erhalten, deren genaue Unters. zeigte, daß es sich um eine Verb. eines neuen, bisher unbekanntes Elementes handelt. Auch aus dem *Thorianit* ließ sich das neue Element isolieren (vgl. vorstehendes Ref.). Es scheint ein komplexes Ammoniumsalz mit Ammoniummolybdat zu bilden. Wahrscheinlich ist es identisch mit dem neuen Element aus der Sn-Gruppe, das EVANS (Journ. Chem. Soc. London 93. 666; C. 1908. I. 1763) im Thorianit gefunden hat. Doch hat EVANS dieses Element nicht in so reiner Form in Händen gehabt wie der Vf.

In besserer Ausbeute erhält man das neue Element, wenn man das Mineral in O glüht, fein pulvert und mit  $\text{NH}_3$  auszieht. Der Rückstand wird mit  $\text{HNO}_3$  gekocht, eingedampft und wieder mit  $\text{NH}_3$  extrahiert. Beim Digerieren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bildet sich eine rotbraune Lsg., die nach dem Filtrieren beim Ansäuern mit HCl einen dunkelbraunen Nd. gibt. Aus diesem Nd. erhält man durch Schmelzen mit

$\text{KNO}_3$  u. Ausziehen mit W. eine Lsg., aus der nach dem Neutralisieren mit  $\text{HNO}_3$  auf Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und A. ein krystallinischer Nd. fällt, der das gewünschte Ammoniumsalz ist. Aus 400 g Molybdänit wurden 7 g der neuen Verb. erhalten.

Die Rkk. der wss. Lsg. stimmen zum Teil mit denen einer Molybdätlsg. überein (z. B. Ba-, Pb- und Ag-Salze). Doch ist das Hg-Salz verschieden, es bildet goldgelbe Nadeln. Reduziert man das höherwertige (dem  $\text{MoO}_3$  entsprechende) Salz mit Zn u. HCl, so bleiben, in Ggw. und in Abwesenheit von CNSK, die bekannten Farbrkk. des Mo aus. Beim Erhitzen des Oxyds im H-Strom bekommt man das Metall, das bei heller Rotglut nicht schmelzbar ist und durch Erhitzen an der Luft wieder in das Oxyd übergeführt wird.

Die Trennung des Elementes vom Mo gelingt, wenn man die wss. Lsg. des Ammoniumsalzes elektrolysiert und das zuerst sich ausscheidende Mo-Sesquioxydhydrat mit h. HCl weglöst, bis die frische S. sich nicht mehr braun färbt. Der graphitähnliche Rückstand (niederes Oxydhydrat des neuen Elementes) gibt beim Erhitzen im H-Strom das reine Element, das Metallglanz zeigt, ähnlich wie Magnesiumpulver aussieht und bei Rotglut nicht schmilzt. Zum Unterschied von Mo löst es sich beim Kochen in konz. HCl auf. Dampft man die Lsg. bei  $100^\circ$  zur Trockne, so erhält man das weiße Chlorid.

Das Äquivalentgewicht liegt nahe bei dem des Mo u. wurde zu 16,7 gefunden, woraus unter der Annahme der Sechswertigkeit das At.-Gew. 100 folgen würde. Da sich diese Zahl auch für das *Nipponium* ergeben hat, so wird wahrscheinlich dem letzteren auf Grund seiner möglichen Dreiwertigkeit der Wert 150 zukommen.

Für das Np hat der Vf. ein neues Ausgangsmaterial aufgefunden, das sich als ein *Doppelsilicat von Zirkon und Np* erwies und zusammen mit Thorianit vorkommt.

Außer dem Np und dem erwähnten neuen Element wurde im Thorianit ein anderes unbekanntes Element entdeckt, das radioaktiv ist und dessen Oxyd sich in  $\text{HNO}_3$  mit blaugrüner Farbe löst. (Chem. News 98. 261—64. 27/11. 1908. Rigakushi.)

BUGGE.

Walter Rosenhain und P. A. Tucker, *Eutektische Untersuchungen. Nr. 1. Legierungen von Blei und Zinn*. Bei den Verss., reine eutektische Legierungen herzustellen, fanden Vf. bei Pb-Sn gegenüber den Angaben von ROBERTS-AUSTEN (5. Report to the Alloys Research Committee of the Inst. of Mech. Engin., 1897) Abweichungen, welche sie zu erneuter Unters. des Systems Pb-Sn nach pyrometrischen und mkr. Methoden veranlaßten. Zinn löst sich in Blei bis zu 16% Sn unter B. von  $\beta$ -Mischkrystallen. Eutektikum (Sn +  $\beta$ -Mischkrystalle) bei 63% u. (nach dem Diagramm)  $177^\circ$ . Der gesättigte  $\beta$ -Mischkrystall zerfällt bei  $159^\circ$  in eine auch noch Sn-haltige  $\alpha$ -Modifikation und Zinn. Die Sn-ärmeren Mischkrystalle zerfallen fortschreitend mit sinkender Temp. ebenfalls (z. B. Legierung mit 8% Sn bei  $72^\circ$ ). Die Umwandlung kann auch ganz ausbleiben, so daß die  $\beta$ -Form metastabil wird. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 331—34. 9/11. [17/6.] 1908. National Physical Lab.)

GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

Albert Colson, *Über eine Bildungsweise der Äthylenkohlenwasserstoffe aus den Estern*. Benzoesäureäthylester zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf  $305\text{—}310^\circ$ , leichter bei  $330^\circ$ , in Benzoesäure und Äthylen; 10 ccm Ester liefern bei  $330^\circ$  in 6 Stunden ca. 500 ccm Gas. Analog zerfällt Benzoesäureamylester unter den gleichen Be-

dingungen in Benzoesäure und Amylen. Die Ggw. von weißem P beeinflusst die Temperatur und Schnelligkeit der Rk. nicht. Andererseits tritt eine Zers. der Benzoesäureester beim Erhitzen auf 350° ohne Druck selbst in Ggw. von Retortenkohle nicht ein. — Die Zers. der Benzoesäureester ist durch den Druck des entstehenden Äthylen-KW-stoffes begrenzt u. anscheinend nicht umkehrbar.

Auch der *Stearinsäureäthylester*, welcher sich bekanntlich bei der Dest. bei 224° teilweise zers., bleibt, wenn er unter Druck erhitzt wird, wie der Benzoesäureester bis 300° unverändert, um dann wie dieser bei 315° in Äthylen u. S. zu zerfallen. 7 g Stearinsäureester liefern bei 315° in 6 Stdn. ca. 35 ccm, nach weiterem, einstündigem Erhitzen auf 325° 70 ccm Gas. — Diese Art der Zers. tritt auch bei den Estern der Mineralsäuren ein.

So beruht die übliche Darstellungsweise des Äthylens, kurz gesagt, auf der Zers. des Äthylsulfats bei der Temp. des Kp. der  $H_2SO_4$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1054—57. [30/11.\* 1908.] DÜSTERBEHN.

Ludwig Wolff und Richard Marburg, *Über Diacetylamin und Triacetylamin*. Die Vf. haben die früher (WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1484) begonnene Unters. des *Diacetylamins* wieder aufgenommen unter besonderer Berücksichtigung der Frage, ob das aus ihm mittels SS. resultierende Prod., in dem Imidodiacetaldehyd vermutet wurde, sich mit Hydroxylamin glatt in Pyrazin überführen ließe. Auch das *Diacetylhydrazin* wurde untersucht. Für das *Diacetylamin* wurde eine gute Darstellungsweise gefunden und das bisher unbekante *Triacetylamin* wurde isoliert. Alle hier beschriebenen Acetylamine haben die Eigentümlichkeit, in w. W. viel schwerer l. zu sein als in k. Durch SS. können die Acetalgruppen abgespalten werden. Aus *Triacetylamin* entsteht mit h. konz. Salzsäure eine Verb.  $C_6H_9O_3N$  von der Zus. und Molekulargröße des zugehörigen Trialdehyds, jedoch von anderen chemischen Eigenschaften. Wahrscheinlich entsteht primär der Trialdehyd (I.) und kondensiert sich in folgender Weise, so daß die entstehende Verb. ein *Trimorpholin* (II.) wäre. Aus *Diacetylamin* entsteht durch k. konz. Salzsäure ein Salz, das das Chlorhydrat des *Imidodiacetaldehyds* (III.) mit 1 Mol. W. oder des entsprechenden Monoorthoaldehyds sein könnte, wahrscheinlicher aber ebenfalls ein ringförmiges Kondensationsprod., ein *Diozymorpholin* (IV.) ist, das sich aber leicht aufspaltet und daher Rkk. des Imidodiacetaldehyds gibt. Mit Semicarbazid entsteht wahrscheinlich die Verb. V., die leicht in Harnstoff und *Pyrazin* (VI.) übergeht. Auch Hydrazin und Hydroxylamin liefern *Pyrazin*, doch konnten hier keine Zwischenprodd. erhalten werden. Die Rkk. sprechen für das Vorhandensein einer direkten p-Bindung der Stickstoffatome in *Pyrazin*. Auch das *Diacetylhydrazin* läßt sich in *Pyrazin* überführen, doch ist der Verlauf dieser Rk. noch nicht aufgeklärt.

Experimenteller Teil. Wenn man 50—70 g reines Chloracetal mit  $\frac{3}{4}$  seines Gewichts an bei 0° gesättigtem, absolut alkoh.  $NH_3$  in Röhren 20 Stdn. auf 115—120° und 20 Stdn. auf 125—130° erhitzt, so entstehen nebeneinander *Diacetylamin* und *Triacetylamin*. Die Isolierung geschieht im wesentlichen durch Schütteln des von A. befreiten Prod. mit W. und fraktionierte Dest. im Vakuum des ungelöst gebliebenen Öles (hauptsächlich *Triacetylamin*) und der Ätherausschüttlungen aus der wss. Lsg. (hauptsächlich *Diacetylamin*). Aus 600 g Chloracetal, ca. 90 g *Triacetylamin*, 200 g *Diacetylamin* und 40 g *Acetylamin* (Aminoacetal) neben 140 g unveränderten Chloracetal. *Triacetylamin*,  $C_{18}H_{30}O_6N = [CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_3$ . Hellgelbe Fl. Kp.<sub>10,5</sub> 173° (F. i. D.), Kp.<sub>745</sub> 302—304° unter geringer Zers.,  $D_{15}^{20}$  0,958. Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4322$ . Löslich in 25 Tln. W. von 0°, in 76 Tln. W. von 19°. Mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar. Schwache Base. Reduziert FEHLING-

eche Lsg. nicht. —  $(C_{18}H_{39}O_6N)_2PtCl_6$ . Orange bis braunrote Nadeln aus 50%ig. A., F. 136° unter Zers.; ll. in w. A., weniger in W. In eiskalter Salzsäure zunächst unverändert l. Beim Stehen entsteht wahrscheinlich zuerst der freie Trialdehyd.

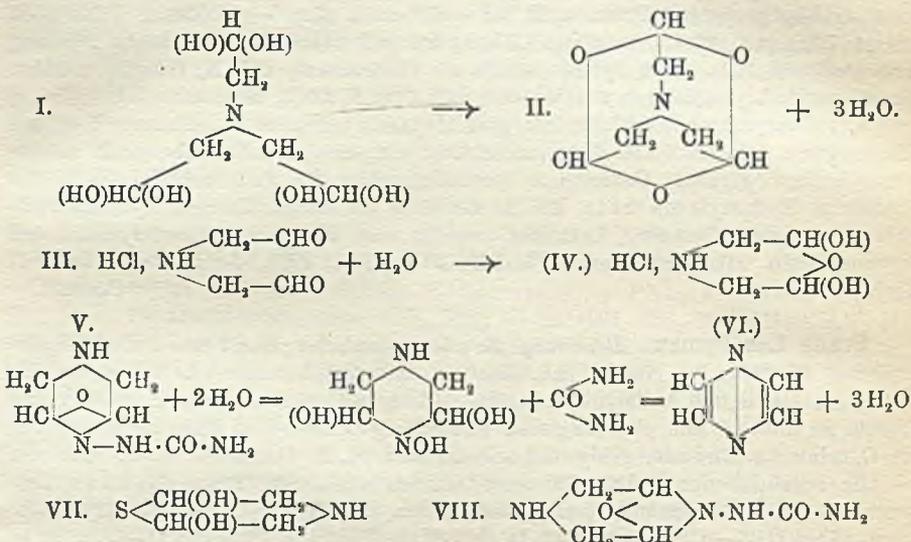
*Trimorpholin (Azparacetaldehyd)*,  $C_8H_9O_3N$  (II.). 20 g Triacetylamin werden langsam in 240 g eiskalte konz. Salzsäure eingetragen, 1½ Stde. auf 60–70° erhitzt im Vakuum eingedunstet, mit  $K_2CO_3$  übersättigt und ausgeäthert oder erst als  $HgCl_2$ -Doppelsalz gefällt und mit  $H_2S$  in Freiheit gesetzt. Monokline Krystalle aus Bzl. oder Chlf.; l. bei 20° in 42 Tln. Bzl., in 150 Tln. absol. Ä., in 40 Tln. k. A., in 20 Tln. k. Methylalkohol, in ca. 5 Tln. k. W. und in 2 Tln. W. von 80°. Schon bei gewöhnlicher Temp. etwas flüchtig. Sublimiert beim Erhitzen. Zers. sich bei 210–220°, ohne zu schm. Läßt sich nicht scharf titrieren. Sehr widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe. —  $C_8H_9O_3N, HCl$ . Monokline Krystalle aus W.; l. im gleichen Gewicht sd. W., in 3 Tln. W. von 18°, in 4 Tln. W. von 0°, swl. in A. Zers. sich bei 255–260°. —  $(C_8H_9O_3N, HCl)_2HgCl_2$ . Weiße Blättchen aus h. 20%ig. Salzsäure; wl. in k. W. Zers. sich über 260°, unl. in A. und Ä. —  $C_8H_9O_3N, HCl, AuCl_3$ . Gelbe Nadelchen oder Blättchen aus h. 20%ig. Salzsäure. Zers. sich über 220°. —  $C_8H_9O_3N, C_6H_5(OH)(NO_2)_3$ . Hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus h. W., F. 210° (unkorr.); l. in 150 Tln. W. von 0°, in ca. 20 Tln. sd. W. — Nitrat. Krystalle aus verd.  $HNO_3$ . Zers. sich über 240°. — Oxalat. Krystalle. Zers. sich über 220°. — *Jodmethylat*,  $C_8H_9O_3N, CH_3J$ . Aus der Base in Methylalkohol mit überschüssigem Jodmethyl bei gelindem Erwärmen. Weiße, monokline Blättchen oder Täfelchen aus W., D. 2,002; l. in 16 Tln. h. oder ca. 200 Tln. k. W., swl. in A., Ä., Chlf., Bzl. Zers. sich über 270°. — *Chlormethylat*,  $C_8H_9O_3N, CH_2Cl$ . Aus dem Jodmethylat mit  $AgCl$  oder über die Ammoniumbase. Reguläre Krystalle aus W., D. 1,952; l. in 3½ Tln. k. und 0,8 Tln. h. W., unl. in k. absol. A. Die mit  $Ag_2O$  erhaltene Ammoniumbase bildet eine blätterige M., die sl. in W. ist, zwl. in A., unl. in Ä. F. 76–78°. Absorbiert  $CO_2$ .

*Diacetylamin*,  $NH[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$ . Wasserhelle Fl., l. in 2½ Vol. W. von 0° oder 3 Vol. W. von 19°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Kp., 133° (F. i. D.), Kp., 745 260–262° (F. i. D.) unter geringer Zers., D., 20, 0,939, Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4248$ . Bildet eine fl. Benzoyl- und Acetylverb., letztere vom Kp. ca. 290°. — Saures Oxalat,  $C_{14}H_{29}O_8N = NH[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2, C_2H_2O_4$ . Fällt aus äth. Lsg. quantitativ aus. Farblose Blätter aus 16 Tln. sd. absol. A., F. 174–175° unter Zers.; l. in ca. 80 Tln. k. A.

*Nitrosodiacetylamin*,  $ON \cdot N[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$ . Aus 30 g Diacetylamin in 40 g Eg. und 50 g W. mit 12 g  $NaNO_2$  in 40 g W. unter Eiskühlung. Dickfl. Öl, Kp., 13 162° (F. i. D.). Erstarrt nicht bei –17°. D., 20, 1,015, Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4397$ . Mischbar mit A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.; l. in 73 Vol. W. von 0°, in 144 Vol. W. von 19°. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosork. nicht. — *Diacetylhydrazin*,  $C_{12}H_{28}O_4N_2 = H_2N \cdot N[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$ . Aus 18 g Nitrosodiacetylamin in 320 cem W. und 60 g Zinkstaub durch sehr langsame Zugabe von 60 g 50%ig. Essigsäure bei 0°, später bis 10°, dann von 50 g Zinkstaub und 50 g 50%ig. Essigsäure bis 15° und noch 30 g Zinkstaub bis 20°. Die filtrierte Lsg. wird unter Kühlung alkal. gemacht und ausgeäthert. Die Reindarst. geschieht mit Hilfe des Oxalats, das in k. absol. A. ll. ist und sich so vom Oxalat des Diacetylamins trennen läßt. Farbloses, dickes Öl, Kp., 10 149° (F. i. D.), D., 17, 0,972; l. in 20 Tln. W. von 0°, weniger ll. in w. W., sl. in A., Ä. und verd. SS. Reduziert FEHLINGSche Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Wärme. Bildet dickfl. Benzoyl- und p-Nitrobenzalverb. Mit starker Salzsäure entsteht Pyrazin und eine noch nicht näher untersuchte Base. —  $H_2N \cdot N[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2, HCl$ . Weiße Nadelchen, sl. in W., zll. in absol. A., unl. in absol. Ä. F. 75–76°. Verharzt beim Stehen an feuchter Luft. — Oxalat,  $C_{14}H_{20}O_8N_2 = H_2N \cdot N[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2, C_2H_2O_4$ . Nd. in äth. Lsg. Weiße Nadelchen

aus A.-Ä., F. 104—105° bei schnellem Erhitzen; l. in 1½ Tln. absol. A. oder 2 Tln. W. von 20°. — *Diacetylsemicarbazid*,  $C_{13}H_{19}O_6N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N[CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]$ . Aus Diacetylhydrazinchlorhydrat und Kaliumisocyanat in h. wss. Lsg. Wird nach Zusatz von Alkali ausgeäthert. Weiße Nadelchen aus Lg., F. 96°; ll. in Chlf., Bzl., Ä.

*Dioxymorpholin*,  $C_4H_9O_3N$  (IV.), läßt sich als freie Base nicht isolieren. Beim Verdunsten der Lsg. hinterbleibt eine schwarze, amorphe M. —  $C_4H_9O_3N \cdot HCl$ . Aus Diacetylamin mit 3 Tln. eiskalter, starker Salzsäure durch zweistündiges Stehen bei Zimmertemp. und partielles Verdunsten im Vakuum. Weiße, mkr. Nadeln oder Täfelchen, F. je nach der Art des Erhitzens 121—124° unter Zers.; l. bei 20° in 9—10 Tln. 20%ig. Salzsäure, in 4 Tln. 10%ig. Salzsäure oder in 2 Tln. W., swl.



in A. Die wss. Lsg. zers. sich allmählich und reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte langsam. —  $C_4H_9O_3N \cdot H_2AuCl_4$ . Braungelbe Prismen oder Täfelchen aus k. rauchender Salzsäure, F. 130° unter Zers.; l. in 10—12 Tln. konz. Salzsäure, ll. in A. Zers. sich mit W. oder auch beim Erwärmen mit Salzsäure unter Goldabscheidung. — *Dioxythiomorpholin* (VII.). Das Chlorhydrat  $C_4H_9O_3SN \cdot HCl + H_2O$  entsteht, wenn man bei Zimmertemp. in die Lsg. des Dioxymorpholinchlorhydrats einige Stunden lang  $H_2S$  einleitet und die Lsg. im Vakuum konzentriert. Farblose Prismen aus 5%ig. k. Salzsäure, F. 113—114°. Verliert im Vakuum 1 Mol. W. und nimmt es beim Stehen an der Luft wieder auf. Swl. in A., l. in ca. 20 Tln. 20%ig. oder 8 Tln. 5%ig. Salzsäure bei 20°.

*Diphenylhydrazon des Imidodiacetaldehyds*,  $C_{16}H_{19}N_5 = NH(CH_2 \cdot CH=N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ , entsteht, wenn man die frische k. Lsg. von Dioxymorpholinchlorhydrat in 6 Tln. W. in eine essigsaure, eiskalte Lsg. von 2 Tln. Phenylhydrazin einträgt. Die Base wird mit Pottasche in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Gelbliche, quadratische Täfelchen oder kreuzförmig verwachsene Prismen aus absol. Ä., F. 114°; l. in ca. 40 Tln. k. A., leicht in w. A., in ca. 280 Tln. Ä. bei 15°, wl. in Bzl. und Chlf., swl. in W. und Lg. Gibt mit Kaliumbichromat und konz.  $H_2SO_4$  eine kirschrote Färbung. —  $C_{16}H_{19}N_5 \cdot HCl$ . Weißer Nd. aus Ä., l. in ca. 10 Tln. sd. A. Nadelchen, F. 134—135°; l. in ca. 400 Tln. W. von 20°. — Nitrat. Gelbliches, swl. kristallinisches Pulver, F. 140°; l. in 2000 Tln. W. bei Zimmertemp. oder in

ca. 160 Tln. absol. A. — Pikrat. Tiefroter, krystallinischer Nd. aus alkoh. Lsg., F. 132—133° unter Zers.

*Morpholysemicarbazid* (VIII.) Die freie Base bildet eine farblose, firnisartige M., sl. in W., wl. in absol. A. Das Chlorhydrat  $C_6H_{10}O_2N_4 \cdot HCl + 2H_2O$  entsteht aus 10 g Dioxymorpholinchlorhydrat in 5 ccm 20%ig. Salzsäure und 7,2 g Semicarbazidchlorhydrat in 20 ccm W. Weißes, körniges Pulver, l. in 4 Tln. k. W. Zers. sich bei 187—190°. —  $C_6H_{10}O_2N_4 \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$ . Bräunlichweißes, körniges Pulver aus W., F. 178' unter Zers. bei schnellem Erhitzen; l. in ca. 15 Tln. k. W. —  $C_6H_{10}O_2N_4 \cdot C_6H_5(OH)(NO_2) \cdot 2H_2O$ . Gelbes, krystallinisches Pulver. Nadelchen oder Blättchen aus 300—350 Tln. sd. W., F. 153—154° unter Zers.; wl. in organischen Lösungsmitteln. — Quecksilberchloriddoppelsalz. Fällt anfangs ölig. Farblose, strahlig gruppierte Prismen, F. 168—169° unter Zers. — Goldsalz. Fällt auch zuerst ölig aus. Kocht man das Chlorhydrat mit Salzsäure, so entsteht *Pyrazin*, Harnstoff und  $NH_3$ . Das Pyrazin wurde als Chloraurat,  $C_4H_4N_2 \cdot HAuCl_4$ , isoliert, das beim Umkrystallisieren aus W. das Salz  $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$  lieferte.

Aus Dioxymorpholinchlorhydrat und Hydrazin entsteht in salzsaurer Lsg. bei Zimmertemp. *Pyrazin*. Ein den Semicarbazid entsprechendes Zwischenprod. konnte nicht isoliert werden. Dasselbe ist besonders glatt der Fall, wenn an Stelle des Hydrazins Hydroxylamin tritt. Bei Anwendung von überschüssigem Hydroxylamin entsteht daneben *Glyoxim*. Letzteres entsteht auch direkt aus Diacetylamin und Hydroxylamin. (LIEBIG'S Ann. 363. 169—220. 23/11. 1908. Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Frank Lee Pyman, *Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei einigen substituierten Aminoalkylestern*. Vf. hat zahlreiche Ester von alkylierten Aminoalkoholen dargestellt, um eventuell einen Ersatz für das Cocain zu finden. Die physiologische Unters. ergab aber, daß diese Verbb., soweit sie Cocainwrkg. besitzen, giftig und reizend sind (H. H. DALE und C. T. SYMONS). — Die beschriebenen Benzoesäureester wurden nach SCHOTTEN-BAUMANN hergestellt. — *s.  $\beta, \beta$ -Dibenzoyloxymethyläthylamin*,  $CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5)_2$ , farbloses, zähes Öl. — Chlorhydrat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HCl$ , Tafeln aus A., F. 132—133°, ll. in W., wl. in A. — Bromhydrat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HBr$ , Tafeln aus verd. A., F. 124—126°, ll. in A., fast unl. in W. — Saures Oxalat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot C_2H_2O_4$ , Nadeln aus sd. W., F. 169—170°, swl. in k. W., A. — Chloraurat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$ , gelbe Nadeln aus A., F. 109—110°, unl. in W., wl. in k. A. — Chloroplatinat,  $(C_{19}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4H_2O$ , gelbe Nadeln aus A., F. 95° (nach dem Sintern bei 87°), unl. in W., wl. in A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 136—137°. — Brommethylat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot CH_2Br$ , Nadeln aus A., F. 170—171°, unl. in W., wl. in k. A. — *s.  $\beta, \beta$ -Dibenzoyloxytriäthylamin*,  $C_2H_5N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5)_3$ , zähes Öl. — Chlorhydrat,  $C_{23}H_{25}O_4N \cdot HCl + \frac{1}{2}C_2H_2O$ , Nadeln aus Bzl., F. 110—111°, sl. in W., ll. in A. — Saures Oxalat,  $C_{23}H_{25}O_4N \cdot C_2H_2O_4$ , Nadeln aus sd. W., F. 157—158°, swl. in k. W., A. — Chloraurat,  $C_{23}H_{25}O_4N \cdot HAuCl_4$ , gelbe Nadeln aus A., F. 115—116°, unl. in W., wl. in k. A. — Chloroplatinat,  $(C_{23}H_{25}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}C_2H_2O$ , gelblichbraune Nadeln aus A., die bei 60° unter Erweichen A. verlieren und bei 95° geschmolzen sind, unl. in W., swl. in A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 136—137°.

*$\beta, \gamma$ -Dibenzoyloxydimethylpropylamin*,  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5$ , farbloses Öl. —  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HCl$ , Nadeln aus Essigester, F. 179—180°, sl. in W., ll. in A. —  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HNO_3$ , Nadeln aus A., F. 111—112°, wl. in k. W., k. A. —  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HAuCl_4$ , goldgelbe Nadeln aus A., F. 161—162°, unl. in W., wl. in k. A. —  $(C_{19}H_{21}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , gelbliche Nadeln aus W., F. 174—176°, unl. in W., swl. in k. A. — Brommethylat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot CH_2Br + H_2O$ , monokline Tafeln

aus Essigester, F. 94—95°, ll. in W., A. — Pikrat,  $C_{19}H_{21}O_4N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , gelbe Blättchen aus W., F. 178—179°. —  $\beta, \gamma$ -Dibenzoyloxydiäthylpropylamin,  $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5$ , farbloses Öl. —  $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$ , farblose Tafeln aus Essigester, F. 125—126°, sl. in W., wl. in k. A., Essigester. —  $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HNO_3$ , Nadeln aus Essigester, F. 123—124°, wl. in W., ll. in k. A., Essigester. — Saures Oxalat,  $C_{21}H_{25}O_4N \cdot C_2H_2O_4$ , nadelförmige Krystalle aus W., F. 120—121°, wl. in W., swl. in A. —  $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HAuCl_4$ , gelbe Nadeln aus A., F. 121—122°, unl. in W., wl. in k. A. —  $(C_{21}H_{25}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , gelbbraune, monokline Tafeln aus A., F. 176—177°, unl. in W., wl. in k. A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 139—140°.

$\beta, \gamma$ -Dioxy-1-propylpiperidin, monokline Tafeln aus Aceton, F. 79—80°, Kp.<sub>80</sub> 200—201° (ROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 447). —  $\beta, \gamma$ -Dibenzoyloxy-1-propylpiperidin,  $C_{22}H_{25}O_4N = C_6H_5O \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5$ , Nadeln aus A., F. 64—65°, unl. in W., zwl. in k. A. —  $C_{22}H_{25}O_4N \cdot HCl$ , monokline Tafeln aus Bzl., F. 118—119°, ll. in A., W. —  $C_{22}H_{25}O_4N \cdot HNO_3$ , Tafeln aus A., F. 158° (Zers.), swl. in W., wl. in A. —  $C_{22}H_{25}O_4N \cdot HAuCl_4$ , goldgelbe Tafeln aus A., F. 162—163°, unl. in W., wl. in k. A. — Pikrat, gelbe Tafeln aus A., F. 167—168°. — Piperidyläthylbenzoat,  $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5$ , farbloses Öl. —  $C_{14}H_{19}O_2N \cdot HCl$ , monokline Tafeln aus A., F. 175—176°, ll. in W., wl. in A. —  $C_{14}H_{19}O_2N \cdot HBr$ , Tafeln aus A., F. 168—169°, zl. in W., wl. in A. —  $C_{14}H_{19}O_2N \cdot HAuCl_4$ , Nadeln aus A., F. 119—120°, unl. in W., wl. in k. A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 160—161°. — Brommethylat,  $C_{14}H_{19}O_2N \cdot CH_2Br$ , Nadeln aus A. + PAc., F. 144—147°, ll. in W., A. — 1,4-Diäthanolpiperazin,  $C_8H_{13}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \langle (CH_2 \cdot CH_2) \rangle_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , aus 6 g Piperazin und 14 g Äthylchlorhydrin bei 105° in 4 Stdn., tetragonale Pyramiden aus A., F. 134—135°, Kp.<sub>80</sub> 215—220°, sl. in W., ll. in Chlf., wl. in anderen organischen Medien. —  $C_8H_{13}O_2N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ , prismatische Tafeln aus A., schm. wasserfrei bei 200—202°, sl. in W., wl. in A. —  $C_8H_{13}O_2N_2 \cdot 2HBr + 2H_2O$ , Tafeln aus Aceton, schm. wasserfrei bei 190—192°, sl. in W., wl. in A. —  $C_8H_{13}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$ , Tafeln aus A., F. 177—178°, l. in W., wl. in A. —  $C_8H_{13}O_2N_2 \cdot 2HAuCl_4$ , gelbe Nadeln aus sehr verd. HCl, F. 205—207°, wl. in k. W., A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 245—246° (Zers.). — s. Di- $\beta$ -benzoyloxy-1,4-diäthylpiperazin,  $C_{22}H_{25}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \langle (CH_2 \cdot CH_2) \rangle_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_5$ , Nadeln aus A., F. 104—105°, unl. in W., ll. in A., wl. in Ä. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HCl$ , farblose Nadeln aus W., F. 260° (Zers.), swl. in k. W., A. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HBr$ , Nadeln aus verd. HBr, F. 264—265° (Zers.), swl. in k. W., A. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$ , Nadeln aus W., F. 219—220° (Zers.), swl. in k. W., A. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HAuCl_4$ , monokline Tafeln aus A., F. 205° (Zers.), unl. in W., swl. in A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 265—267° (Zers.). — Brommethylat,  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2CH_2Br$ , Nadeln aus W., F. 228—229°, swl. in k. W., unl. in A.

Diäthylaminoäthylphthalat,  $[(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C]_2C_6H_4$ , aus 18 g Phthaloylchlorid in 50 cem Ä. u. 18 g  $\beta$ -Oxytriäthylamin in 50 cem Ä., farbloses, zähes Öl. —  $C_{20}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HBr$ , Krystalle aus Aceton, F. 157—159°, sl. in W., ll. in A. —  $C_{20}H_{25}O_4N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ , Nadeln aus W., F. 191—192°, ll. in h. W., wl. in k. W. — Pikrat,  $C_{20}H_{25}O_4N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , gelbe Prismen aus A., F. 146—147°, swl. in W., A. — Piperidyläthylphthalat,  $(C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C)_2C_6H_4$ , zähes Öl. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HCl$ , Nadeln aus A. + Ä., F. 190—191°, sl. in W., A. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HBr$ , Nadeln aus A., F. 205—206°, sl. in W., wl. in A. —  $(C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot 2HNO_3)_2 + H_2O$ , Nadeln aus A., F. 169—170°, sl. in W., wl. in A. —  $C_{22}H_{25}O_4N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ , rötlichgelbe Nadeln aus W., F. 205—206°, wl. in k. W., swl. in A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 182—183°. —  $\beta$ -Oxy  $\beta, \beta, 4$ -methylendioxyphenyläthylidimethylamin,  $CH_2 \langle O \rangle^{\beta, \beta} C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , entsteht bei 2-stdg.

Kochen von 17 g  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-3,4-methylenedioxyäthylbenzol in 80 ccm A. mit 50 ccm einer 33%ig. wss. Lsg. von Dimethylamin; farbloses, zähes Öl. —  $C_{11}H_{16}O_3N \cdot HCl$ , Nadeln aus A., F. 151—153°, ll. in W., h. A. —  $C_{11}H_{16}O_3N \cdot HAuCl_4$ , dunkelbraune Warzen aus A., F. 111—112°, ll. in h. W., A. — Pikrat,  $C_{11}H_{16}O_3N \cdot C_6H_5O_7N_3 + H_2O$ , Nadeln aus W., F. 98—100°, ll. in h. W. —  $\beta$ -Benzoyloxy- $\beta$ ,3,4-methylenedioxyphenyläthyl dimethylamin,  $CH_2 < O_2 > ^{3,4}C_6H_3 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , zähes Öl. —  $C_{18}H_{19}O_4N \cdot HCl$ , Prismen aus W., F. 216°, wl. in k. W., A. — Saures Sulfat,  $C_{18}H_{19}O_4N \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , Tafeln aus A., F. 89—90°, ll. in W., A. —  $(C_{18}H_{19}O_4N)_3 \cdot H_2PtCl_6$ , körniger Nd. aus Aceton + Ä., F. 151—153°, ll. in Aceton, unl. in W., A., Ä. — Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 184—185°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 208. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1793 bis 1807. Nov. 1908. Dartford. Kent. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

James Frederick Spencer und Mary S. Crewdson, *Die direkte Reaktion zwischen Magnesium und Alkylhalogeniden*. Diejenigen Alkylhalogenide und Arylchloride, die bisher (Journ. Chem. Soc. London 93. 68; C. 1908. I. 947) nicht in Rk. mit Mg zu bringen waren, reagieren beim Erhitzen unter geeigneten Bedingungen mit Mg in normaler Weise, indem Magnesiumalkylhalogenide oder KW-stoffe mit der doppelten Anzahl von C gebildet werden. Das Auftreten von ungesättigten KW-stoffen beim Erhitzen unter Druck erklärt sich aus der thermischen Dissoziation der angewandten Halogenide (vgl. KAHAN, Journ. Chem. Soc. London 93. 132; C. 1908. I. 1040). — Aus 10 g *Methyljodid* und 1,75 g Mg (Pulver) entstehen bei 7-stdg. Erhitzen im Rohr auf 280° ein Gas (56% H, 42%  $C_2H_6$ , 1%  $C_2H_4$ , 0,5%  $C_2H_2$ ) und ein fester Körper, der mit W. ein Gas liefert, das aus 72,6% H, 9,2%  $CH_4$ , 13,6%  $C_2H_6$ , u. 3,3% Olefin besteht. — 10 g *Isoamyljodid* reagieren nach kurzem Erhitzen im offenen Glasgefäß mit 1,5 g Mg unter B. einer weißen Substanz, die mit W. Isopentan in 62% Ausbeute liefert. — 10 g *sek. Octyljodid* bilden mit 1 g Mg nach kurzem Erhitzen die kristallinische Verb.  $C_8H_{17}JMg$ , sl. in Ä., aus der W. Octan in 84% Ausbeute freimacht. — 10 g *Äthylchlorid* u. 4 g Mg liefern bei 260° in 6 Stdn. eine große Menge gasförmiger Prodd. (45%  $C_4H_{10}$ , 20% Olefine, 22% H) und einen festen Körper, der mit W. H u.  $C_2H_6$  entwickelt. — 10 g *Isobutylchlorid* und 2,4 g Mg liefern bei 260° in 7 Stdn. nur wenig Gas (H), ein Öl, *Diisobutyl*, Kp. 108°, in 40% Ausbeute, und ein festes Produkt, das mit W. ein Gas (58% H, 18%  $C_4H_{10}$ , 11,3% Acetylene, 11,6% Olefine) entwickelt. — 12 g *Äthylbromid* und 2 g Mg liefern bei 260° in 8 Stunden dieselben Produkte wie  $C_2H_5Cl$ , allerdings in anderen Mengenverhältnissen. — Aus 10 g *Isoamylbromid* u. 1,6 g Mg entsteht nach kurzem Erhitzen im offenen Gefäß hauptsächlich *Diisoamyl*, Kp. 150°, und daneben Isopentan. — 21 g *Bromessigsäuremethylester* und 3 g Mg reagieren nach kurzem Erhitzen sehr lebhaft miteinander; aus dem Prod. läßt sich nach der Einw. von W. unveränderter Bromessigester, *Essigsäuremethylester* und *Bernsteinsäuremethylester* isolieren. — Beim Zers. des Prod. des 6-stdg. Erhitzens von 10 g *Chlorbenzol* mit 2,5 g Mg auf 270° mit W. erhält man Benzol in 60% Ausbeute. (Proceedings Chem. Soc. 24. 194. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1821—26. Nov. 1908. Bedford College. Chem. Lab.) FRANZ.

James Frederick Spencer und Marion L. Wallace, *Die Reaktion zwischen Metallen der Aluminiumgruppe und organischen Halogenderivaten*. Aluminium reagiert mit organischen Halogenderivaten ähnlich wie Mg (vgl. vorst. Ref.), indem zunächst die aluminiumorganische Verb. entsteht, die mit W. zers. werden kann. In einzelnen Fällen ist aber der Stammkohlenwasserstoff schon vor dem Zusatz von W. vorhanden, weil während des zur völligen Durchführung der Rk. erforderlichen langen Erhitzens bereits durch die Luftfeuchtigkeit eine Zers. des Zwischen-

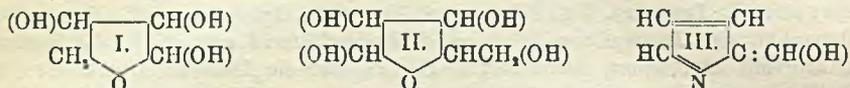
prod. erfolgt. *Indium* und *Thallium* reagieren viel langsamer als Al. Zum Unterschied vom Mg vermögen diese drei Metalle mit den äth. Lsgg. der Halogenverbb. nicht zu reagieren. — 5 g *Methyljodid* und 1 g Al (Pulver) liefern bei 6-stdg. Erhitzen ein Gas (48% H, 52% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) und ein krystallinisches Prod., das mit W. Gas (82% H, 16% CH<sub>4</sub>) entwickelt. — Beim kurzen Erhitzen von 5 g *Isoamyljodid* mit 0,7 g Al unter Rückfluß tritt eine lebhaft Bk. unter HJ-Entw. ein; das Prod. liefert mit W. *Isopentan*, Kp. 30°, und ein Gas (32% Isopentan, 66% H). — Ähnlich verhält sich *Isoamylbromid*, während *Isoamylchlorid* erst bei 6-stdg. Erhitzen auf 270° mit Al reagiert, wobei Butan, H, CH<sub>4</sub> und ein festes Prod. entstehen, das mit W. fast nur H und geringe Mengen Isopentan entwickelt. — 5 g sek. *Octyljodid* und 0,5 g Al reagieren nach kurzem Erhitzen lebhaft unter HJ- u. J-Entw.; der nicht erstarrende Rückstand gibt mit W. *Octan* in 54% Ausbeute. — 10 g Jodbenzol und 2,6 g Al müssen 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt werden, wobei HJ und *Benzol* entweicht; der erstarrende Rückstand liefert mit W. *Benzol* u. etwas *Diphenyl*. — Die Zers. des Prod. des 9-stdg. Erhitzens von 5 g *Chlorbenzol* mit 1,3 g Al auf 270° mit W. ergibt *Benzol* in 39% Ausbeute. — Durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g *p-Chloranilin* mit 2 g Al unter Rückfluß erhält man ein Prod., das mit W. lebhaft reagiert und *Anilin* in 36% Ausbeute liefert. — 10 g *p-Bromanilin* und 0,8 g Al reagieren schon nach kurzem Erhitzen; das Prod. liefert mit W. *Anilin* in 71% Ausbeute neben wenig Benzidin. —  $\alpha$ -*Bromnaphthalin* reagiert mit feinstem Al nach mehrstdg. Erhitzen auf dem Sandbade außerordentlich heftig unter HBr-Entw. und B. von *Naphthalin* bei gleichzeitiger Verharzung des Rückstandes, aus dem man durch Dampfdest. noch 55% Ausbeute an Naphthalin gewinnen kann.

Nach 6-stdg. Erhitzen von 5 g  $\alpha$ -*Bromnaphthalin* mit 1,4 g Indium erscheinen im Luftkühler weiße Krystalle; nach 30 Stdn. ergibt der Rückstand, der mit W. nicht zu reagieren scheint, bei der Dest. mit Dampf Naphthalin in 45% Ausbeute. — Jodbenzol und Indium reagieren erst bei 250° unter HBr-Entw.; nach 15 Stdn. läßt sich Benzol in 30% Ausbeute isolieren. — Aus 10 g  $\alpha$ -*Bromnaphthalin* und 9,8 g Thallium erhält man nach 24-stdg. Kochen nur 17% Naphthalin. — Bei langem Erhitzen von Jodbenzol mit Thallium erhält man Thallojodid und etwas Diphenyl. (Proceedings Chem. Soc. 24. 194—95. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1827—33. Nov. 1908. Bedford College. Chem. Lab.) FRANZ.

#### A. Angeli und G. Marchetti, Untersuchungen über einige Aldehydverbindungen.

Nach ANGELI (Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1908) reagieren wahre Aldehyde mit Dioxyammoniak, NH(OH)<sub>2</sub>, unter B. von Hydroxamsäuren, RC(NO<sub>2</sub>)OH, andere als Aldehyde bisher angesehene Verbb. erweisen sich dagegen gegenüber diesem Reagens nicht als solche. In der Reihe der Oxyaldehyde C(OH)CH(OH)  
 $\text{CH(OH)·CH(OH)·...}$ , versagt diese Rk. bei der *Erythrose*, d. h. Hydroxyl in  $\gamma$ -Stellung verhindert die Wrkg. des NH(OH)<sub>2</sub>. *Glykolaldehyd*, CH<sub>2</sub>(OH)COH, liefert, wie schon CIUSA gezeigt, die entsprechende Hydroxamsäure. Der nach WOHL aus dem entsprechenden Acetal, CH<sub>2</sub>(OH)CH(OH)CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bereitete *Glycerinaldehyd*, CH<sub>2</sub>(OH)CH(OH)CHO, gibt mit Benzolsulfohydroxamsäure die entsprechende Hydroxamsäure, die in der Wärme sich anscheinend zu Formhydroxamsäure zersetzt. *d-Erythrose*, CH<sub>2</sub>(OH)CH(OH)CH(OH)COH, nach RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3674; C. 1900. I. 329) bereitet, reagiert nicht mit Benzolsulfohydroxamsäure, so daß also für diese Verb. statt der obigen Aldehydform wohl eher die Oxymethylenform (Formel I.) anzunehmen ist. Ebenso negativ verlief die Rk. bei der *l-Ara-*

binose,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$  — es entstand nur ein geringer Nd. infolge Verunreinigung der Arabinose durch andere Aldehyde —, dem zufolge wohl auch statt der Aldehydformel die Konstitution II. anzunehmen ist, die auch die leichte B. von Furfuröl aus derartigen Verb. erklärt. Auch *Glucose* blieb unverändert, was für die Richtigkeit der TOLLENSschen Formel spricht. Von Ketoaldehyden sind diejenigen, die das Ketocarbonyl in  $\alpha$ -Stellung enthalten, wie



z. B. *Phenylglyoxal*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}$ , wahre Aldehyde, *Formylacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHO}$ , dagegen, und *Lävulininaldehyd*,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COH}$ , gaben keine Hydroxamsäuren. *Glucoson*,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COCO}$ , lieferte keine Rk., wohl wegen des in  $\gamma$ -Stellung vorhandenen Hydroxyls. Bei N-enthaltenden Aldehyden versagen die bisher bekannten Rkk. für Hydroxamsäuren. *Aminoacetaldehyd*,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CHO}$ , ergab mit Benzolsulfohydroxamsäure u. 10%ig. NaOH einen weißen, in der Wärme l. Nd., der nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Pikrinsäure ein *Pikrat*,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$ , gelber Nd., F. 108° unter Zers., ergab.  $\delta$ -*Aminovaleraldehyd*,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ , reagiert nicht mit Dioxammoniak, ebensowenig *p*-*Dimethylaminobenzaldehyd*,  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COH}$ , wie überhaupt anscheinend alle die nach REIMER und TIEMANN durch Einw. von Chlf. in Ggw. von Alkali entstehenden Aldehyde die angegebene Rk. nicht zeigen. Ebenso wenig reagieren aromatische Oxyaldehyde, dagegen wohl die entsprechenden Ester. *Pyrröl*- und *Indolaldehyde* reagieren nicht, was für die Oxymethylenformel III. spricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 360—66. 18/10.\* 1908. Florenz. K. Inst. für höhere Studien.)  
ROTH-Cöthen.

Wilhelm Traube, *Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon*. Erwiderung an Herrn CARL THOMAE. (Vgl. Arch. der Pharm. 246. 373; C. 1908. II. 855.) In ausführlicher Darlegung stellt Vf. fest, daß er durch seine Unterss. die Unrichtigkeit der Anschauungen von THOMAE nachgewiesen hat; für einige Punkte erkennt er die Priorität dieses Autors an. Bei der (erst 2 Jahre nach ihrem Abschluß erfolgten) Veröffentlichung seiner Arbeiten machte Vf. nur von dem Rechte Gebrauch, unrichtige Angaben in der Literatur zu korrigieren. (Arch. der Pharm. 246. 666—75. 5/12. [12/10.] 1908.)  
JOST.

Joseph Gyr, *Über Veresterung, Esterverseifung und Salzbildung bei arylierten Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben*. Vf. hat das Verhalten verschiedener arylierter Essigsäuren bei der Veresterung und Esterverseifung unter Variierung der Zahl und Art der Arylgruppen systematisch untersucht und ferner eine Anzahl von Salzen tertiärer aromatischer SS. dargestellt, die bisher nicht oder nur schwer zugänglich waren. Literaturnachweise siehe Original. — Um auch für die sehr langsam esterifizierenden SS. gut vergleichbare Werte zu finden, führte man die Esterifikationsbest. mit Methylalkohol aus, der sich durch große Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterifikation auszeichnet. Da schon geringe Spuren W. die Esterifikationsgeschwindigkeit merklich herabdrücken, so wurde nur mit möglichst wasserfreiem Methylalkohol gearbeitet; über die Gewinnung des letzteren vgl. das folgende Referat. Zur Best. der Konstanten setzte man Gemische von je 10 cem  $\frac{1}{5}$ -n. methylalkoholischer HCl und  $\frac{1}{5}$ -n. methylalkoholischer Lsg. der zu untersuchenden S. im Thermostaten bestimmte Zeit einer Temp. von 25° aus u. titrierte alsdann mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH die unverbrauchte S. zurück. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt.

Reine *Essigsäure* zeigt die hohe Anfangskonstante 7,758, die aber bei fortschreitender Rk. stark abfällt; nach etwas mehr als 2 Minuten sind bereits 50% der S. verestert. — Bei der *Phenylelessigsäure* mit der Anfangskonstante 3,566 sind die 50% Estergehalt erst nach etwa 5 Minuten erreicht, bei der *Diphenylelessigsäure* (Konstante 0,202) erst nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. und bei der *Triphenylelessigsäure* noch nicht nach 100 Stdn. Bei letzterer S. wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit  $\frac{1}{20}$ -n. Lsgg. verwendet. Eintretende Phenylgruppen verkleinern also die Esterifikationskonstante der Essigsäure in zunehmendem Grade, u. zwar unterniedrigt sie eine Phenylgruppe um etwa die Hälfte, zwei Phenylgruppen auf den 38. Teil, und drei Gruppen machen sie etwa 7700—50000-mal kleiner. — HEYL und V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 510) erhielten bei 3-stdg. Einleiten von HCl in die sd. methylalkoh. Lsg. von Triphenylelessigsäure 20% Ester; diese Zahl dürfte zu hoch sein, da ihre Ermittlungsmethode nicht einwandfrei ist. Entfernt man die unveränderte S. durch Kochen des getrockneten Säureestergemisches mit überschüssigem 10%ig.  $\text{NH}_3$ -Wasser (statt mit Alkali), so ergeben sich höchstens 10% Ester; das Kochen mit  $\text{NH}_3$  wirkt nicht verseifend auf den Ester.

Die Unters. der SS., in denen eine der Phenylgruppen durch eine Methylgruppe substituiert ist, nämlich der *p-Tolylessigsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , der *Phenyl-p-tolylessigsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , u. der *Diphenyl-p-tolylessigsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ , ergab, daß ihre Konstanten (3,752, 0,221 und 0,000175) von der gleichen Größenordnung sind wie jene der entsprechenden, nicht im Kern substituierten Phenylelessigsäuren; ein wenig höher ist der Wert der Tolylessigsäure. Eine Methylgruppe im Kern ändert also die Werte nicht wesentlich; auch hier ist der Einfluß der dritten Phenylgruppe weitaus am stärksten. — Als Vertreter der SS. mit Phenolcharakter wurden untersucht: *p-Oxyphenylelessigsäure*, *p-Oxydiphenylelessigsäure* u. *p-Oxytriphenylelessigsäure*. Die Anfangsgeschwindigkeit der Veresterung ist bei der p-Oxyphenylelessigsäure (3,979) merklich größer als bei der Phenylelessigsäure, bei der p-Oxydiphenylelessigsäure (0,205) ungefähr gleich groß wie bei der Diphenylelessigsäure, und bei der p-Oxytriphenylelessigsäure wiederum sehr klein (0,000339). — Der Einfluß von Phenylgruppen neben der Hydroxylgruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wurde an der *Glykolsäure*,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ , der *Mandelsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , und der *Benzilsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , studiert.

Schwer zu erklären ist die hohe Anfangskonstante der Glykolsäure (9,859), welche jene der Essigsäure (7,758) stark übersteigt, während sonst stets ein Substituent in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe eine Hemmung der Esterifikationsgeschwindigkeit verursacht. — Mandelsäure weist eine kleinere Konstante (3,098) auf als Phenylelessigsäure (3,566); immerhin ist sie aber noch bedeutend größer als die der Diphenylelessigsäure (0,202). — Auch der für die Benzilsäure gefundene Wert (0,0177) ist viel höher als der für Triphenylelessigsäure, trotzdem, daß beide alle drei Methylwasserstoffatome der Essigsäure durch Substituenten ersetzt haben. Durch eine OH-Gruppe wird also die beim Aryl beobachtete, stark verzögernde Wrkg. nicht herbeigeführt. — Von chlorierten Essigsäuren wurden nur die *Chloressigsäure* und die *Phenylchloressigsäure* untersucht; die *Diphenylchloressigsäure* eignet sich nicht für Esterifikationsbest., da sich mit methylalkoh. HCl das Cl als HCl abspaltet. Chloressigsäure ergab eine bedeutend niedrigere Konstante (2,355) als Phenylelessigsäure; Phenylchloressigsäure (0,445) wird rascher esterifiziert als Diphenylelessigsäure. — *m-Methoxy-p-oxytriphenylelessigsäure* wird sehr langsam verestert. Konstante nach 100 Stdn. 0,000175.

Die Verss. über die Verseifung arylierter Essigsäureester wurden gleichfalls in Methylalkohol (nicht absolut) vorgenommen. Je 100 ccm der  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. (Ester u. KOH) ließ man bei 25° stehen, pipettierte nach bestimmten Zeiten 20 ccm heraus u. titrierte die für die Veresterung nicht verbrauchte KOH mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl zurück.

— Die Tabellen zeigen, daß durch Eintritt einer Phenylgruppe die Verseifungskonstante des Essigsäuremethylesters beinahe um das Doppelte wächst; durch die zweite Phenylgruppe sinkt sie auf den vierten Teil ihres Betrages; bei Vorhandensein dreier Phenylgruppen entzieht sich die Konstante wegen der Langsamkeit des Reaktionsverlaufes der Messung. Untersucht wurden: *Essigsäuremethylester*, *Phenylessigsäuremethylester*, *Diphenylessigsäuremethylester*, *Triphenylessigsäuremethylester* und *Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester*. Während bei der Veresterung der arylirten Essigsäuren unzweifelhaft die Konstitution von maßgebendem Einfluß ist auf die Geschwindigkeit der Rk., scheint dies bei der Verseifung der entsprechenden Ester nicht mehr durchweg zuzutreffen; vielleicht spielt in letzterem Falle die Acidität der S. eine Rolle. — Durch 5-stdg. Kochen von Triphenylessigsäure, bezw. Diphenyl-p-tolylessigsäure mit der berechneten Menge, wie auch mit überschüssiger, methylalkoholischer KOH wurde keine Verseifung erzielt. Die drei  $\alpha$ -ständigen Arylgruppen dieser SS. setzen also sowohl der Veresterung, wie der Verseifung ihrer Ester Hindernisse entgegen, die an die di-o-substituierten Benzoesäuren und Naphthoesäuren erinnern.

Salze der Triphenylessigsäure.  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ?), lange, feine Nadelchen, wl. in k. W., ll. in A., noch leichter in Methylalkohol; zers. sich beim Erhitzen mit W. in S. und  $\text{NH}_3$ ; verwittert an der Luft (unter Verlust von  $\text{NH}_3$  und W.). —  $\text{K} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln; läßt sich aus sehr konz. wss. Lsg. umkristallisieren, doch tritt Dissoziation ein. — Durch Fällen der Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes in verd. A. mit entsprechenden Salzlsgg. wurden erhalten:  $\text{Ba}(\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ , weiße, mkr. Nadelchen. —  $\text{Sr}(\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ , Nadelchen. —  $\text{Cu}(\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ , hellgrüner Nd. — Salze der Diphenyl-p-tolylessigsäure.  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ , Nadelchen; wl. in W.; zers. sich in h. W. in  $\text{NH}_3$  und S.; in k. A. leichter l. als die S.; kristallisiert aus dieser Lsg. durch Wasserzusatz. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_3$ , Nadeln. —  $\text{K} \cdot \text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_3$ , sechsseitige Prismen. —  $\text{Ba} \cdot (\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$ , mkr. Nadelchen. —  $\text{Pb}(\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$ , amorpher, weißer Nd. — Phenyl-p-tolylessigsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , stellt man am bequemsten dar durch Kondensation von Mandelsäure mit Toluol in Ggw. von  $\text{SnCl}_4$  u. Reinigen über das Ca-Salz. — Bei der Darst. der Triphenylessigsäure (SCHMIDLIN) empfiehlt es sich, das Prod. der GRIGNARDSchen Rk. mit h., 10%ig.  $\text{NH}_3$  zu behandeln. — Triphenylessigsäuremethylester wurde aus dem K-Salz  $+ \text{CH}_3\text{J}$  im Rohr erhalten; lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Bzl.; F.  $182^\circ$ ; ll. in Bzl., Aceton; wl. in Ä., Lg., Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4308–22. 12/12. [26/11.] 1908. Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Lab. der Univ.)

JOST.

Joseph Gyr, *Entwässerung des technischen Methylalkohols*. Zwecks Entwässerung kochte Vf. den für seine Esterifikationsvers. (vgl. vorstehendes Referat) benötigten Methylalkohol zunächst längere Zeit mit gebranntem Kalk, ließ hierauf mehrere Tage bis mehrere Wochen über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  stehen und unterwarf das Prod. schließlich einer mehrfachen Dest. über Calcium (Späne). (Vgl. L. W. WINKLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3612; C. 1905. II. 1718; KLASON, NORLIN, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 2. Heft 3. Nr. 24; C. 1906. II. 1480, und PERKIN, PRATT, Proceedings Chem. Soc. 23. 304; C. 1908. I. 1610.) Auf 1 l Fl. verwendete man bei der ersten Dest. ca. 10 g Ca, später weniger. — Wasserhaltiger Methylalkohol reagiert in der Kälte sehr träge mit Ca; man erhitzt deshalb vor Beginn der Dest. (im Rundkolben mit HEMPELSchem Destillierrohr) einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der Methylalkohol von einer schmutziggrauen M. erfüllt ist. Die erste Fraktion wird gesondert aufgefangen; Luftfeuchtigkeit schließt man durch  $\text{CaCl}_2$ - oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Rohre aus. Bei den folgenden Destat. zeigt sich das Abnehmen des Wassergehalts durch gesteigerte Rk. des Methylalkohols gegen Ca. Hat man nach 3–4 Destat.

vollkommene Entwässerung erzielt, so ist diese Rk. stürmisch und kann selbst explosionsartig werden; das gebildete Calciummethylat erfüllt die Fl. als eine die Dest. verlangsamende Gallerte. Als Ausbeute an entwässertem Methylalkohol ergibt sich die Hälfte bis  $\frac{2}{3}$  der ursprünglich angewandten Menge.

Durch wiederholte Ermittlung der Esterifikationsgeschwindigkeit von Phenylessigsäure mit HCl als Katalysator (vgl. das vorstehende Referat) kontrollierte man das Fortschreiten der Entwässerung und wiederholte die Dest., bis die Esterifikationskonstante sich nicht weiter steigern ließ. Aus den Tabellen der auf diese Weise während einer Operation gefundenen Zahl ist folgendes zu entnehmen. Reiner Methylalkohol (KAHLBAUM) hatte die Anfangskonstante 0,465; ein acetonefreies Prod. über Kalk u.  $K_2CO_3$  getrocknet und destilliert, 2,094; nach einmaliger Dest. über Ca 3,032; nach der zweiten Dest. 3,279; nach der dritten 3,556; letzterer Wert ließ sich nicht mehr erhöhen; das erzielte Prod. war nicht ganz geruchlos (KLASON, NORLIN). — Dem *Magnesiumamalgam kann als Entwässerungsmittel für Methylalkohol* (vgl. EVANS, FETSCH, Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1158; C. 1904. II. 1383) kein Vorteil vor Ca zugesprochen werden. — Verss., durch längeres Kochen mit Kalk (KAILAN, Monatshefte f. Chemie 28. 945; C. 1907. II. 1489) eine Entwässerung herbeizuführen, waren erfolglos; durch 6-stdg. Kochen eines bereits stark entwässerten Musters und Dest. durch einen HEMPELSchen Aufsatz konnte in keinem Falle eine Steigerung der Konstante erzielt werden. — YOUNG u. FORTEY (Journ. Chem. Soc. London 81. 718; C. 1902. II. 103) scheinen einen absol. Methylalkohol erhalten zu haben durch oft wiederholte Dest. mit einem Kolonnendephlegmator.

Für absol. Methylalkohol ergaben genaue, mittels Pycnometers ausgeführte Best. im Mittel eine  $D_{15}^{15}$  0,79647 (KLASON, NORLIN  $D_{15}^{15}$  0,796472). — Zur Best. des Kp. destillierte man 300 ccm Fl. auf dem Wasserbade aus einem 21-Rundkolben mit 2 cm weitem Destillierrohr; als Mittel ergab sich  $Kp_{760}$  64,56° (korr.). — Besser als durch die D. erkennt man den Prozentgehalt des Methylalkohols aus dem verzögernden Einfluß, den selbst kleine Wassermengen auf die Esterbildung ausüben (H. GOLDSCHMIDT, SUNDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 712; C. 1906. I. 1088). Bei der Veresterung von Phenylessigsäure ergab sich für absol. Methylalkohol die Konstante 3,566, für eine Probe mit 0,0524 Vol.-% W. 3,326 und für eine solche mit 0,1254% W. 2,976 (Abnahme 16,5%); ein sehr kleiner Wassergehalt drückt sich also hier weit stärker aus, als durch die D. Ein Methylalkohol z. B. mit 0,125% W. hat die D. 0,796908, unterscheidet sich also vom absol. Prod. (0,79647) nur um etwa 0,055% des Wertes; in der Esterifikationskonstante jedoch zeigt sich derselbe Wassergehalt durch ein Sinken des Wertes um 13,4% (von 3,566 auf 3,098). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4322—27. 12/12. [26/11.] 1908. Freiburg [Schweiz]. I. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

Ph. Wagner, *Über die Zersetzung der Sulforicinusölsäure*. Auf Grund der Verss. von GRÜN und WETTERKAMP (S. 67) muß angenommen werden, daß das vom Vf. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 284; C. 1908. II. 1247) beobachtete Auftreten von  $SO_2$  bei der Zers. von Sulforicinusölsäure mit verd.  $H_2SO_4$  auf einer sekundären Rk. beruht. Die Auffassung der bei der Zers. entstehenden neuen Verb. als einer Dioxyfettsäure  $C_{18}H_{34}O_4$  wird demnach fallen gelassen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 395—96. 1/12. 1908. Worms.)

HENLE.

John Lionel Simonsen, *Synthesen mittels des Monochlormethyläthers*. Teil I. *Die Einwirkung von Monochlormethyläther auf die Natriumverbindungen des Malonsäureäthylesters und des Isopropylmalonsäureäthylesters*. Bei der Rk. zwischen Monochlormethyläther und Natriummalonester (vgl. KLEBER, LIEBIGS Ann. 246. 97) entsteht hauptsächlich  $\beta$ -Methoxymethylmalonsäureäthylester,  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ ,

dessen Konstitution durch Überführung in Methylmalonsäure zu beweisen ist. Der  $\beta$ -Methoxymethylmalonester geht nun beim Digerieren mit konz. HCl in cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure (BOTTOMLEY, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 77. 298; C. 1900. I. 802) über, die auch auf indirektem Wege aus dem Ester erhalten werden kann, indem man das Prod. der Hydrolyse mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , die  $\delta$ -Oxybutan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure, mit HCl kocht und destilliert. Der Verlauf der Rk. ist also derart, daß sich zunächst 2 Mol.  $\beta$ -Methoxymethylmalonester zum  $\delta$ -Methoxybutan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäureester kondensieren:

$$2 \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_3\text{OH},$$

der in alkal. Fl. zur freien S. hydrolysiert wird, die aber in stark saurer Lsg. unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CO}_2$  eine innere Kondensation erleidet:



Eine solche Kondensation von 2 Mol.  $\beta$ -Methoxymethylmalonester läßt sich beim Erhitzen des Esters mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid durchführen.

Aber auch sonst zeigt der Ester große Neigung zu Kondensationsrkk. So entsteht schon beim Destillieren eines Gemisches von Malonester u.  $\beta$ -Methoxymethylmalonester unter gewöhnlichem Druck Dicarboxyglutarsäureäthylester,  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , dessen Auftreten als Nebenprod. der Darst. des  $\beta$ -Methoxymethylmalonesters hiermit erklärt ist. Aus Acetessigester und dem Methoxyester erhält man in Ggw. von Essigsäureanhydrid u.  $\text{ZnCl}_2$  Carboxy- $\alpha$ -acetylglutarsäureäthylester,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Schließlich entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Natrium- $\beta$ -methoxymethylmalonester Pentan- $\beta, \beta, \delta, \delta$ -tetracarbonsäureäthylester,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , dessen B. nur so erklärt werden kann, daß sich normal entstandener  $\beta$ -Methoxydimethylmalonester,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit Methylmalonester kondensiert hat, der selbst erst durch Zerfall des  $\beta$ -Methoxydimethylmalonesters unter Abspaltung von Formaldehyd und  $\text{CH}_3\text{OH}$  gebildet wird. — Aus Natriumisopropylmalonsäureäthylester und Monochlormethyläther erhält man in normaler Weise  $\beta$ -Methoxymethyl- $\beta$ -isopropylmalonester,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{OCH}_3 \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , der in  $\alpha$ -Methoxymethylisovaleriansäure verwandelt werden kann.

Experimentelles. 11,5 g fein verteiltes Na suspendiert man in 300 ccm  $\text{Ä}$ , fügt 80 g Malonester und nach beendeter Rk. unter Kühlung langsam 50 g Monochlormethyläther in 50 ccm  $\text{Ä}$ . hinzu; nach 2 Stdn. fügt man W. hinzu, hebt die äth. Schicht ab und fraktioniert den Rückstand der eingedampften äth. Lsg. bei 15 mm.  $\beta$ -Methoxymethylmalonsäureäthylester,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ , farbloses Öl,  $\text{Kp}_{15}$  121—122°. — Bei 1-stdg. Kochen des Esters mit überschüssigem Barytwasser, Ansäuern der Lsg. und Ausäthern nach dem Sättigen mit Kochsalz erhält man  $\delta$ -Oxybutan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ , Tafeln aus  $\text{Ä}$ . + PAe., F. 181° (Gasentw.), ll. in W., Essigester, wl. in  $\text{Ä}$ , PAe., Bzl. — cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , Krystalle aus  $\text{Ä}$ , F. 129—131°,  $\text{Kp}_{30}$  220—230°, entsteht bei 8-stdg. Kochen von 10 g  $\beta$ -Methoxymethylmalonester mit 50 ccm 50%ig. HCl oder bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 4 g  $\delta$ -Oxybutan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure mit 15 ccm konz. HCl; zur Isolierung dampft man die HCl ab.  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ , weißer Nd. — Beim Stehen des  $\beta$ -Methoxymethylmalonesters mit alkoh. KOH scheidet sich ein gelatinöses K-Salz ab, aus dem man über die freie S. ein Ba-Salz,  $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ , erhält, dessen durch HCl freigemachte, nicht krystallisierende Säure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$  vielleicht  $\alpha$ -Methoxymethylglutarsäure ist. —  $\beta$ -Brommethylmalonsäureäthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}$ , aus 70 g Methoxyverb. und 100 g bei 0° gesättigter wss. HBr bei 3-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp.; man gießt in W., äthert aus und fraktioniert; gelbliches Öl,  $\text{Kp}_{20}$  120—124°; kann wegen der leichten HBr-Abspaltung nicht rein erhalten werden; liefert bei der Reduktion mit verd. Essigsäure und Zinkstaub Methylmalonsäureäthylester.

*Dicarboxylglutarsäureäthylester*,  $C_{15}H_{24}O_8$ , Öl, Kp.<sub>10</sub> 208°. — *δ-Methoxybutan-α,α,γ,γ-tetracarbonsäureäthylester*,  $C_{17}H_{28}O_8$ , zähes Öl, Kp.<sub>20</sub> 210–215°, entsteht bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 10 g *β*-Methoxymethylmalonester mit 12 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g  $ZnCl_2$ ; man gießt in W. und äthert aus. Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH die nicht krystallisierende *δ-Methoxybutan-α,α,γ,γ-tetracarbonsäure*;  $Ag \cdot C_9H_8O_9$ , Nd.; bei der Hydrolyse des Esters mit konz. HCl entsteht *cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonensäure*. — *Pentan-β,β,δ,δ-tetracarbonsäureäthylester*,  $C_{17}H_{28}O_8$ , Öl, Kp.<sub>20</sub> 215°, aus Natriumäthylat (1,1 g Na), 10 g *β*-Methoxymethylmalonester u. 7 g Methyljodid; bei der Hydrolyse entsteht die von GUTHZEIT und DRESSEL (LIEBIGS Ann. 256. 182) beschriebene *Pentan-β,β,δ,δ-tetracarbonsäure*. — *Carboxy-α-acetylglutarsäureäthylester*,  $C_{14}H_{22}O_7$ , gelbliches Öl, Kp.<sub>20</sub> 197°, entsteht bei 1-stdg. Kochen von 40 g *β*-Methoxymethylmalonester mit 30 g Acetessigester, 40 g Essigsäureanhydrid und 2 g  $ZnCl_2$ ; die alkoh. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  purpurviolett gefärbt; bei der Hydrolyse mit konz. HCl entsteht *γ-Acetobuttersäure*. — *β-Methoxymethyl-β-isopropylmalonsäureäthylester*,  $C_{13}H_{22}O_6$ , Öl, Kp.<sub>20</sub> 130–132°, aus 11,5 g Na in 300 ccm Ä., 101 g Isopropylmalonsäureäthylester und 50 g Monochlormethyläther, liefert bei der Hydrolyse *β-Methoxymethyl-β-isopropylmalonsäure*,  $C_8H_{14}O_5$ , farblose Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 83–84°, ll. in W., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe., die über ihr Ba-Salz,  $Ba \cdot C_8H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ , gereinigt wird. — Die freie S. spaltet bei 180°  $CO_2$  ab unter B. von *β-Methoxymethylisovaleriansäure*,  $C_7H_{14}O_5$ , ranzig riechendes Öl, Kp.<sub>100</sub> 165–170°, ll. in organischen Fll.; spaltet leicht  $CH_3OH$  ab.  $Ag \cdot C_7H_{12}O_5$ , farblose Nadeln aus W. *Äthylester*,  $C_9H_{18}O_6$ , Öl, Kp.<sub>100</sub> 126°, aus der S. beim Erhitzen mit A. u.  $H_2SO_4$ . (Proceedings Chem. Soc. 24. 212. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1777–89. Nov. 1908. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.)

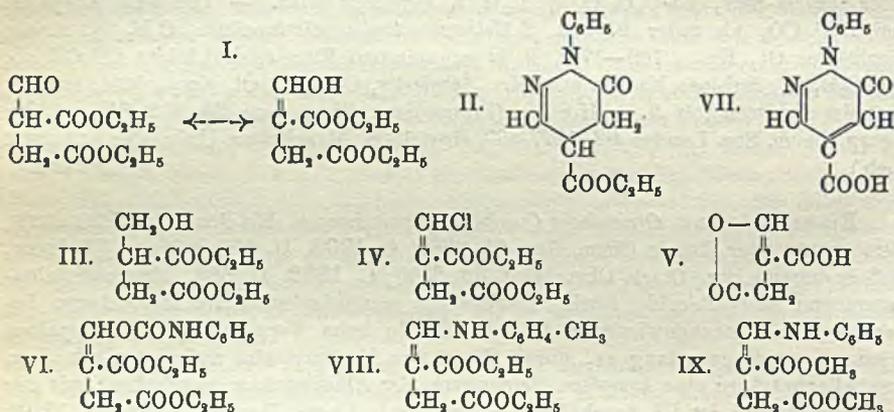
FRANZ.

Einar Biilmann, *Organische Quecksilberverbindungen*. Mit Bezug auf SCHRAUTH, SCHOELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2087; C. 1908. II. 297) erinnert Vf. daran, daß er bereits Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2580; C. 1902. II. 569, Dimercurimalonesteracetat und -chlorid, sowie verschiedene mercurisubstituierte Malonsäuren beschrieben und nachgewiesen hat, daß das Hg beim Verseifen nicht abgespalten wird. Neuerdings gelang es, durch Einw. von Mercuriacetat auf eine alkoh. Lsg. von Alloximsäure eine *komplexe Mercuriverb. der Alloximsäure* zu erhalten; mit der weiteren Unters. ist Vf. beschäftigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4340–41. 12/12. [19/11.] 1908. Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

Wilhelm Wislicenus, Emil Böklen und Felix Reuthe, *Über den Formylbernsteinsäureester und seine Beziehungen zur Akonsäure*. Der *Formyl-*, bezw. *Oxy-methylenbernsteinsäureester* (I.) gehört zu denjenigen Substanzen, bei welchen sich das Gleichgewicht zwischen Aldo- u. Enolform leicht verschiebt. In nicht dissoziierenden Lösungsmitteln wird die Enolform, in Alkoholen die Aldoform begünstigt. Durch Alkali wird der Formylbernsteinsäureester analog der „Säurespaltung“ in Bernsteinsäure und Ameisensäure, durch Wasser dagegen analog der „Ketonspaltung“ unter B. von *β-Aldehydpropionsäure* zerlegt. Mit Phenylhydrazin entsteht wahrscheinlich nicht ein Pyrazolonderivat, sondern *1-Phenyl-5-pyridazinon-4-carbonsäureester* (II.), bezw. das zugehörige Phenylhydrazid. Bei der Reduktion liefert Formylbernsteinsäureester *Itamalsäureester* (III.), mit  $PCl_5$  *Chloritakonsäureester* (IV.). Es gelang dagegen nicht Formylbernsteinsäureester in *Akonsäure* (V.) überzuführen, während die umgekehrte Rk. leicht stattfindet. Auch die oben erwähnte Chloritakonsäure läßt sich nicht, wie in einer alten Arbeit von SWARTS (Jahresber. 1873. 584) angegeben wird, in Akonsäure überführen, ebensowenig letztere mit HCl in Chloritakonsäure.

Experimenteller Teil. *Formylbernsteinsäureäthylester*. 100 g Bernstein-säureester u. 60 g Ameisensäureester werden in 600 g absol. Ä. mit 15 g Natriumdraht versetzt. Am folgenden Tage wird mit W. ausgeschüttelt, die wss. Schicht angesäuert u. ausgeäthert u. der Ätherrückstand im Vakuum fraktioniert (Kp.<sub>12-15</sub> 125—140°) Kp.<sub>15</sub> 137° nach der Reinigung durch die Cu-Verb. — (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu. In alkoh. Lösung mit Kupferacetat. Grüne Nadeln mit Krystallalkohol, der im Exsiccator fortgeht, F. 132—133°, unl. in W., l. in Bzl., Ä. und A. — (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni. Hellgrüne Nadelbüschel aus A. ohne Krystallalkohol, F. 219—220°. *Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N* (VI.). Aus äquivalenten Mengen Formylbernsteinsäureester u. Phenylisocyanat. Farblose Prismen aus Ä., F. 103—104°. — *Benzoyloxymethylenbernsteinsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Aus 5 g Formylbernsteinsäureester in 30 g Pyridin mit 3,5 g Benzoylchlorid. Nadeln aus Lg., F. 57—58°, ll. in organischen Lösungsmitteln. Destilliert unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt, Kp.<sub>94</sub> 130—140°. — *p-Nitrobenzoyloxymethylenbernsteinsäureester*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N. Nadeln aus verd. A., F. 104°. Geometrisch isomere Prodd. (wie bei den Formylfettsäureestern) konnten hier nicht beobachtet werden. — *β-Aldehydpropionsäure*. Aus Formylbernsteinsäureester mit 5 Thn. W. im Rohr bei 120—130° (2 Stdn.). Gelblicher Sirup, ll. in Wasser. — *Phenylhydrazon*. Farblose Prismen aus A., F. 188—189°.



*1-Phenyl-5-pyridazinon-4-carbonsäureester* (?), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (II.). Aus 10 g Formylbernsteinsäureester und 5,35 g Phenylhydrazin bei 100—150°. Gelbliche Blättchen aus A., F. 111—112°. Liefert bei der Verseifung mit 20%ig. Natronlauge *1-Phenyl-5-pyridazinon-4-carbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Gelbliche Prismen aus Aceton oder W., F. 178—179°. Die S. gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> (1/10-n. ca. 1 Vol. Sauerstoff) in w., wss. Lösung: *1-Phenylpyridazon-4-carbonsäure* (?), C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (VII.). Mikrokrystallinisches, gelbes Pulver aus W., F. 181—182°, ll. in A. und Eg., wl. in Bzl. Die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch ein Körnchen Bichromat himbeerrot. — C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Ag. Gelbliches Pulver. — *Phenylhydrazid der 1-Phenyl-5-pyridazinon-4-carbonsäure* (?), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Aus 4 g Formylbernsteinsäureester in A. mit 4,3 g Phenylhydrazin durch Abdunsten des A. und Erhitzen auf 150° oder aus der zugehörigen S. (s. oben) durch Erhitzen mit einem weiteren Mol. Phenylhydrazin. Körnige Aggregate aus A., F. 192—194°. Die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch ein Körnchen Bichromat carmoisinrot, dann tiefviolett. Vielleicht identisch mit der Verb. von REITTER u. BENDER (LIEBIGS Ann. 339. 376; C. 1905. II. 32).

*p-Toluidoy-γ-itakonsäureester*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N (VIII.). Aus Formylbernsteinsäureester und Toluidin in A. in der Kälte. Krystalle aus Ä., F. 115—116°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Itamalsäureester*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (III.). Aus 10 g Formyl-

bernsteinsäureester in 50 g absol. Ä. mit aktiviertem Aluminium und etwas W. Sirupartige Fl., Kp.<sub>19</sub> 150—152°. — *Itamalsäure*. Durch Verseifung des Esters mit alkoh. NaOH. Fast farbloser Sirup. —  $C_6H_5O_2Na_2$ . Weißes, äußerst hygroskopisches Pulver. —  $C_6H_5O_2Ag_2$ . Wird beim Trocknen grau. — *Chloritakonsäureester*,  $C_6H_{13}O_4Cl$  (IV.). Aus Formylbernsteinsäureester in 2—3 Tln. Bzl. mit der berechneten Menge  $PCl_5$ . Wird mit Wasserdampf destilliert. Kp.<sub>30</sub> 125°. Riecht fruchtartig. — *Chloritakonsäure*,  $C_6H_5O_4Cl$ . Aus dem Ester mit 5 Tln. W. (2 Stdn. 130—140°). Farblose, körnige Kryställchen aus Ä.-Bzl., F. 150—151°, l. in W., A., Ä., unl. in Bzl. und Lg. Konnte mit der früher beschriebenen Chloritakonsäure (s. Einleitung) nicht identifiziert werden. Verändert sich bei mehrstündigem Kochen mit W. nicht. — *Monomethylester*,  $C_6H_7O_4Cl$ . Aus der S. mit 10 Tln. Methylalkohol bei 130—140°. Farblose, rhomboedrische Krystalle aus W., F. 74—75°.

*Akonsäure* (V.) wurde nach den bekannten Vorschriften hergestellt. Sie verändert sich beim Erhitzen mit Salzsäure nicht (vgl. Einleitung). *Äthylester*,  $C_7H_9O_4$ . Aus dem Ag-Salz mit Jodäthyl (4 Stdn. 100°). Farbloses Öl; Kp.<sub>19</sub> 144—145°. Spaltet bei 190° CO ab. Löst man Akonsäure in A., sättigt mit HCl und läßt stehen so entsteht *Formylbernsteinsäurediäthylester*.

*Formylbernsteinsäuredimethylester*,  $C_7H_{11}O_6$ . Aus 20 g Bernsteinsäuredimethylester, 80 g absol. Ä.,  $1\frac{1}{2}$  Mol. Ameisensäuremethylester und 3,1 g Natriumdraht. Farbloses Öl; Kp.<sub>12</sub> 112—115°. —  $(C_7H_9O_6)_2Cu + H_2O$ . In Methylalkohol mit Kupferacetat und Ammoniak. Grüne Nadelchen aus Methylalkohol; F. 133—135°. Grüne Blättchen aus Bzl.; F. 135—137°. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum; F. wasserfrei 144—145°. Beim Kochen mit Methylalkohol geht das grüne Cu-Salz in einen blauen Nd.,  $C_8H_{11}O_6Cu = C_7H_9O_6 \cdot Cu \cdot OCH_3$ , über. Blaue, sternförmig gruppierte Prismen aus viel Methylalkohol; F. 193—194°. Liefert mit freiem Ester oder beim Kochen mit Bzl. wieder das neutrale, grüne Salz. — *Verb.  $C_{13}H_{13}O_4N_2$*  (analog II.) (*1-Phenyl-5-pyridazinon-4-carbonsäuremethylester?*). Aus Formylbernsteinsäuredimethylester u. 1 Mol. Phenylhydrazin bei 150°. Gelbliche Schüppchen aus Essigester; F. 133—134°. Mit 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht die gleiche Verb. wie aus dem Äthylester (s. oben). — *Anilidoitakonsäuredimethylester*,  $C_{18}H_{15}O_4N$  (IX.). Aus gleichen Molekülen Formylbernsteinsäuremethylester und Anilin in Methylalkohol. Farblose Nadelbüschel; F. 91—93°; ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer PAc. (LIEBIGs Ann. 363. 340—70. 23/11. [28/9.] 1908. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

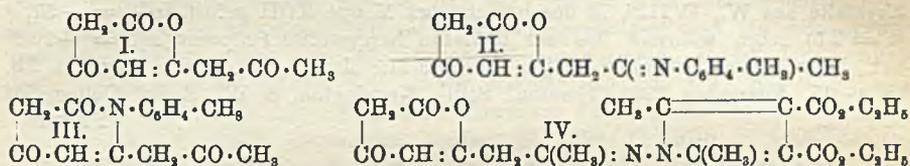
Albert Ernest Dunstan und Ferdinand Bernard Thole, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. Teil II. *Die Existenz von Racemverbindungen im flüssigen Zustande*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 91. 1728; C. 1907. II. 2060.) Gemische optischer Antipoden im fl. oder gel. Zustande zeigen im allgemeinen eine geringere Viscosität als die reinen aktiven Formen, so daß man hieraus auf die *Existenz von Racemverb. im fl. Zustande* schließen kann. Die Untersuchung der *Weinsäure* in wss. Lösung ergab, daß d-, l- und Mesoweinsäure untereinander fast übereinstimmende Viscosität besitzen, während Traubensäure stetig kleinere Werte liefert, die allerdings erst bei Konzentrationen über 14% erheblichere Differenzen aufweisen, weil bekanntlich in verdünnteren Lsgg. die Traubensäure fast völlig dissoziiert ist. Der Umwandlungspunkt des *rac. Natriumammoniumtartrats* in wss. Lsg. äußert sich in Knickpunkten der Dichte-Temperatur- und Viscositäts-Temperaturkurven. — d- und r-*Äpfelsäure* zeigen das gleiche Verhalten, da in wss. Lsg. die r-Verb. die kleinere Viscosität besitzt. — l-*Amylalkohol*, D.<sup>25</sup>, 0,8162, Viscosität: 0,04476; *rac. Amylalkohol*, D.<sup>25</sup>, 0,8188, Viscosität: 0,4115. — d-*Limonen*, D.<sup>25</sup>, 0,8457, Viscosität: 0,00923; l-*Limonen*, D.<sup>25</sup>, 0,8782, Viscosität: 0,01806; d + l-*Limonen*, D.<sup>25</sup>, 0,8617, Viscosität: 0,01223

— *d*-Pinen,  $D_{25}^4$  0,8711, Viscosität: 0,01606; *l*-Pinen,  $D_{25}^4$  0,8612, Viscosität: 0,01412; *d* + *l*-Pinen,  $D_{25}^4$  0,8668, Viscosität: 0,01523. (Proceedings Chem. Soc. 24. 213. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1815—21. Nov. 1908. East Ham Techn. College. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

Thomas Stewart Patterson, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen*. Teil XIII. *Weinsäureäthylester in aromatischen Nitroderivaten. Einfluß von Temperaturveränderungen auf die Rotation in Lösungen*. (Teil XII. Journ. Chem. Soc. London 93. 936; C. 1908. II. 230.) Das Drehungsvermögen des *Weinsäureäthylesters* zeigt in den Lsgg. in *aromatischen Nitrokörpern* große Schwankungen; so ist bei unendlicher Verdünnung  $[\alpha]_D$  in Nitrobenzol und Nitrotoluol  $> +40^\circ$ , in  $\alpha$ -Nitronaphthalin und *o*-Dinitrobenzol ca.  $+65^\circ$  und in *s*. Trinitrobenzol ca.  $-30^\circ$ . Bei zweifach substituierten Benzolen hat die Constitution des Lösungsmittels einen Einfluß auf die Größe der Rotation, denn Versuche mit *o*-, *m*-, *p*-Xylol, *o*-, *m*-, *p*-Nitrotoluol, *o*-, *m*-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol und  $\alpha$ -,  $\beta$ -Nitronaphthalin zeigen, daß in *o*-Verbb. die größte, in *p*-Verbb. die kleinste Drehung zu beobachten ist. In Nitrobenzol und  $\alpha$ -Nitronaphthalin ist die Drehung ungefähr um ebenso viel größer als in den entsprechenden KW-stoffen. — Das Drehungsvermögen des homogenen Weinsäureäthylesters nimmt mit steigender Temp. zu, bis bei  $175^\circ$  das Maximum,  $[\alpha]_D^{175} = +15^\circ$  erreicht wird. Dieses Maximum wird durch Lösungsmittel verschoben: in Lösungsmitteln, die die Rotation erhöhen, steigt der Wert der Maximalrotation und die zugehörige Temperatur ist um so niedriger je kleiner die Konzentration ist; in der anderen Gruppe von Lösungsmitteln wird wahrscheinlich die Größe der Maximalrotation vermindert und das Maximum bei zunehmender Verdünnung erst bei höheren Temperaturen erreicht. Die Beziehung zwischen Maximalrotation, und der Temperatur, bei welcher sie eintritt, ist in einem gewissen Maße unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration; und da auch die bei einer Temperaturänderung eintretende Änderung der Rotation vom Solvens und der Konzentration nahezu unabhängig ist, so läßt sich die Rotationsänderung für ein gegebenes Temperaturintervall in einer Lsg. aus den beobachteten Daten einer anderen Lsg. nach einer linearen Gleichung berechnen. Ein Zusammenhang zwischen Rotation u. molekularem Lösungsvolumen besteht nicht. — Eine Erklärung dieser Beobachtungen durch Annahme einer Vereinigung der gel. Substanz mit dem Lösungsmittel ist nicht möglich. — Für die angewandten Lösungsmittel wurden folgende Größen bestimmt: Nitrobenzol,  $D_{20}^4$  1,20356; *o*-Nitrotoluol,  $D_{20}^4$  1,16364; *m*-Nitrotoluol,  $D_{20}^4$  1,15764; *p*-Nitrotoluol,  $F. 54,4^\circ$ ,  $Kp. 104,5^\circ$ ; *o*-Dinitrobenzol,  $F. 118^\circ$ ; *m*-Dinitrobenzol,  $F. 88^\circ$ ,  $Kp. 14 167^\circ$ ; *s*. Trinitrobenzol,  $F. 123^\circ$ ; 2,6-Dinitrotoluol,  $F. 59^\circ$ ; 2,4-Dinitrotoluol,  $F. 71^\circ$ ;  $\alpha$ -Nitronaphthalin,  $F. 58^\circ$ . Die optischen Messungen können hier nicht wiedergegeben werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 216. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1836—57. Nov. 1908. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Carl Bülow, *Einwirkung von N-Aminoverbindungen auf Dehydracetsäure*. (Mit Hans Filchner.) Im Anschluß an die Verss. von BÜLOW und FILCHNER (Ber. Dtech. Chem. Ges. 41. 3283; C. 1908. II. 1605) wurde das Verhalten der *Dehydracetsäure* (I.) gegen N-Aminoverbb. untersucht. — Diese S. gibt mit *p*-Toluidin die Verb. II., der saure Eigenschaften zukommen, da sie sich in *k*. verd. NaOH leicht löst und aus ihr durch  $CO_2$  unverändert ausgeschieden wird. Durch den Eintritt des Toluidinrestes ist also die Natur der Dehydracetsäure wesentlich verändert, da die S. selbst aus Ätzalkal. Lsgg. durch  $CO_2$  nicht fällbar ist. — Läßt man auf das Toluid Phenylhydrazin in *sd*. alkoh. Lsg. einwirken, so wird *p*-Toluidin abgespalten und durch den Rest  $:N \cdot NH \cdot C_6H_5$  ersetzt. Diese Rk. würde nicht durchführbar

sein, wenn die primär auf Dehydracetsäure einwirkende Base mit dem Anhydridsauerstoff des Pyronringes unter B. einer Verb. III. in Rk. getreten wäre. Sitzt dagegen der Toluidinrest an Stelle des Ketonsauerstoffs der Acetonylseitenkette (Formel II.), so ist der Austausch ohne weiteres verständlich. Das Hydrazon ist identisch mit dem aus Phenylhydrazin u. Dehydracetsäure direkt erhaltenen Prod. von PERKIN u. BERNHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1522; Journ. Chem. Soc. London 51. 484), das demnach ein Hydrazon u. kein Pyridonderivat (vgl. HATTINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 452; FEIST, LIEBIGS Ann. 257. 272) sein muß. Weitere Beweise für die Hydrazonnatur der Verb. ergeben sich daraus, daß sie die BÜLOWsche Rk. zeigt und beim Kochen mit Natronlauge Phenylhydrazin abspaltet. — Analog dem p-Toluidin gibt die Dehydracetsäure mit 1-N-Aminodimethylpyrroldicarbonsäureester das *Dehydracetsäuredimethylpyrroldicarbonsäureester-N-Amid* (IV.), aus dem sich das N-Aminopyrrol durch Phenylhydrazin verdrängen läßt.



Das *Dehydracetsäure-p-toluid* (II.) wird aus Dehydracetsäure und p-Toluidin in sd. absol. A. erhalten; Nadeln aus absol. A., F. 154°; ll. in Bzl., Chlf., h. A. u. Ä.; weniger l. in Lg.; wird beim Kochen mit 10%ig. NaOH in p-Toluidin u. Dehydracetsäure gespalten. — Beim Kochen einer absolut alkob. Lsg. des Toluids mit Phenylhydrazin entsteht das *Dehydracetsäurephenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, dessen gelbe, konz., schwefelsaure Lsg. sich mit FeCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder NaNO<sub>2</sub> violett bis reinblau färbt, je nach der Natur des Oxydationsmittels. — Aus Dehydracetsäure und 1-N-Aminodimethylpyrroldicarbonsäureäthylester in sd. Eg. wird das oben erwähnte *Amid* (IV.) erhalten. Nadeln, F. 160°; l. in h. A., sd. Lg., Bzl., Chlf.; unl. in W., k. A., Ä. und Lg.; l. in verd. Ätzalkalien u. NH<sub>3</sub>; wird beim Kochen mit 10%ig. KOH in seine Komponenten gespalten. — Beim Kochen einer methylalkob. Lsg. von Dehydracetsäure mit Formhydrazid entsteht das *Dehydracetsäureformhydrazon*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> : N·NH·CH : O. Nadeln aus Methylalkohol, F. 154°, l. in sd. A. u. sd. W., unl. in Bzl., Chlf., Lg., ll. in k. verd. KOH; wird aus der alkal. Lsg. durch Säuren (CO<sub>2</sub>) wieder ausgeschieden. — *Dehydracetsäuresemicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> : N·NH·CO·NH<sub>2</sub>, aus Dehydracetsäure in Eg. durch salzsaures Semicarbazid und Na-Acetat in W. Nadeln aus W., F. 197—198°; ll. in sd. W., h. A., kaum l. oder unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., ll. in k. verd. Alkalilaugen und NH<sub>3</sub>. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4161—68. 12/12. [16/11.] 1908. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

**Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, Die Triazogruppe.** Teil V. *Spaltung der α-Triazopropionsäure.* (Teil IV: Journ. Chem. Soc. London 93. 1174; C. 1908. II. 676.) Fügt man zur Paste aus 240 g Brucin und 200 ccm W. 70 g α-Triazopropionsäure, so geht das Alkaloid in Lsg., worauf bald die Krystallisation des Salzes der l-Säure beginnt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus W. oder A. rein erhalten wird. *l-α-Triazopropionsaures Brucin*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, bildet rechtwinklige Tafeln aus W., die sich bei 150° ohne bestimmten F. zers., l. in 1 Tl. sd. W. oder 5 Tln. A., wl. in k. A., [α]<sub>D</sub> = -22,9° (1,0005 g in 25 ccm der wss. Lsg.), bei 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade steigt die Rotation auf [α]<sub>D</sub> = -26,4°. — Das Brucinsalz wird in w. wss. Lsg. mit NH<sub>3</sub> zers., die Lsg. durch Filtrieren und Ausschütteln mit Chlf. vom Brucin befreit, mit Schwefelsäure

angesäuert, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Die getrocknete und im Vakuum eingedunstete äth. Lsg. hinterläßt *l*-Triazopropionsäure als farbloses Öl,  $D_{20}^{21}$  1,2293,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -2,27^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -28,9^\circ$  (4,1327 g in 25 ccm der äth. Lsg.); ist in W. und in ammoniakal. Lsg. rechtsdrehend;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +4,8^\circ$  (5,2136 g in 25 ccm der wss. Lsg.). — *l*- $\alpha$ -Triazopropionsäureäthylester, aus der *l*-Säure in Ä., etwas überschüssigem  $\text{Ag}_2\text{O}$  und viel überschüssigem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  bei 36-stdg. Stehen unter häufigem Umschütteln,  $\text{Kp.}$  49°,  $D_{20}^{22}$  1,063,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -18,2^\circ$ . — *l*- $\alpha$ -Triazopropionamid, aus dem Ester bei 6-stdg. Schütteln mit konz. wss.  $\text{NH}_3$ , Nadeln aus Bzl.,  $F.$  85°,  $[\alpha]_{\text{D}} = +49,1^\circ$  (1,0175 g in 25 ccm der wss. Lsg.),  $[\alpha]_{\text{D}} = +100,1^\circ$  (0,8986 g in 20 ccm der Lsg. in Aceton). —  $\alpha$ -Triazopropionsäureester liefert bei der Reduktion mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. *Alaninester*, der als Pikrat,  $F.$  167°, identifiziert wird. — Ebenso wird eine wss. Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes der *l*- $\alpha$ -Triazopropionsäure durch Al-Amalgam zu *d*-Alanin reduziert, dessen *Naphthalinsulfoderivat*, Kristalle aus W.,  $F.$  112°, in der berechneten Menge  $\text{KOH}$  gelöst,  $[\alpha]_{\text{D}} = -57,7^\circ$  ( $c = 2,5$ ) zeigt, während das aus *d*-Alanin hergestellte Präparat  $[\alpha]_{\text{D}} = -50,6^\circ$  hat. (Proceedings Chem. Soc. 24. 226. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1859—65. November 1908. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.)

FRANZ.

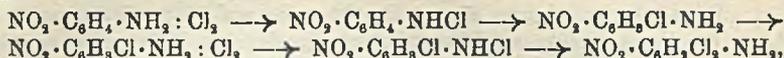
Martin Onslow Forster und Hans Eduard Fierz, *Die Triazogruppe*. Teil VI.

*Triazoäthylalkohol und Triazoacetaldehyd. Triazoäthylalkohol*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_3 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus 80 g trockenem Natriumazid und 80 g Äthylenchlorhydrin bei 48-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade, farb- und geruchlose Fl.,  $\text{Kp.}$  60°,  $D_{20}^{24}$  1,149, mit W. mischbar, wird erst durch konz.  $\text{KOH}$  beim Kochen unter Braunfärbung zers. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und  $\text{HCl}$  entsteht *Aminoäthylalkohol*, der in Form seiner *Dibenzoylverb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , Nadeln aus Bzl. + Lg.,  $F.$  88—89°, nachgewiesen wurde. — *Triazoäthylestigerester*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$ , aus 15 g Triazoäthylalkohol und 20 g Acetylchlorid, mit 50 ccm  $\text{Chlf. verd.}$ , farblose Fl.,  $\text{Kp.}$  74°,  $D_{20}^{24}$  1,126. — *Triazoäthyl-p-nitrobenzoesäureester*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$ , aus 9 g Triazoäthylalkohol und 18 g Nitrobenzoylchlorid in Ggw. von  $\text{Chlf.}$ , gelbe Blättchen aus A.,  $F.$  82°, ll. in Bzl., wl. in A., Lg. — Reduziert man 5 g dieses Esters, in 50 ccm konz.  $\text{HCl}$  und 50 ccm absol. A. suspendiert, mit 15 g Zinnfolie unterhalb 35°, so erhält man nach dem Filtrieren, Fällen mit  $\text{H}_2\text{S}$  und danach mit Bleicarbonat beim Eindampfen *p*-Aminobenzoyloxäthylamin,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , rhombische Tafeln aus W.,  $F.$  78° (unscharf), wasserfrei  $F.$  122,5°, ll. in A., wl. in Aceton, swl. in sd. Bzl., unl. in  $\text{Chlf.}$ , Lg.; das hygroskopische Chlorhydrat hat keine physiologische Wrkg. Pikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , Warzen aus A.,  $F.$  172—175°. *Dibenzoylverb.*  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , nach SCHOTTENBAUMANN dargestellt, Nadeln aus Aceton,  $F.$  212°. — *Triazoacetaldehyd*,  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , aus 20 g Chloracetaldehydhydrat und 15 g Natriumazid in 60 ccm W. bei 60°, ist ein Öl, schwerer als W., das auch bei 4 mm nicht destilliert werden konnte; verhält sich gegen wss.  $\text{KOH}$  wie Triazoaceton, indem es  $\text{N}$  und  $\text{NH}_3$  stürmisch entwickelt und gleichzeitig  $\text{HN}_3$  abspaltet. Derivate konnten nicht erhalten werden; mit Semicarbazid bildet es Methylglyoxalbissemicarbazon. (Proceedings Chem. Soc. 24. 227. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1865—71. November 1908. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.)

FRANZ.

Bernhard Flürscheim, *Die Chlorierung des p-Nitroanilins*. Die Einführung von Chlor in das *p*-Nitroanilin (vgl. WITT, TOECHE-MITTLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4390; C. 1904. I. 444) ist bisher noch nicht in befriedigender Weise möglich; besonders bei der Einw. von  $\text{Cl}$  selbst tritt zum großen Teil Verharzung ein, was

wohl auf die zu lebhaftes Rk. zurückzuführen ist. Verläuft nun die B. des 2,6-Dichlor-p-nitroanilins nach dem Schema:



so ist anzunehmen, daß in Ggw. von SS. die Rk. nur im Maße der Hydrolyse des nun vorhandenen Salzes erfolgen wird; und da die Monochlorverb. wegen der verminderten basischen Natur und wegen der sterischen Hinderung viel weniger leicht Chlor addiert als p-Nitroanilin, so wird dieses zunächst völlig in 2-Chlor-p-nitroanilin übergeführt werden, das dann in Ggw. starker SS. u. eines geeigneten Lösungsmittels weiter chloriert werden kann. Diese Deduktion wird durch die Verss. bestätigt. Leitet man Cl in die verd. salzsaure Lsg. des p-Nitroanilins, so erhält man neben einer kleinen Menge von Zersetzungsprod. die Dichlorverb. und etwas Monochlorverb., die durch sd. HCl gel. werden kann; unterbricht man die Rk. rechtzeitig, so kann man fast reine Monochlorverb. isolieren. In Abwesenheit von Mineralsäuren tritt stets beträchtliche Verharzung ein. Reines Dichlornitroanilin stellt man dar, indem man in die eiskalte Lsg. von 1 Tl. p-Nitroanilin in 3 Tln. Eg. und 6 Tln. konz. HCl unter Umrühren Cl einleitet.

Die kürzlich (Journ. Chem. Soc. London 93. 1463; C. 1908. II. 939) beschriebene Rk. des *m*-Dinitrobenzols ist die von MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2526; C. 1906. II. 863) aufgefundene Rk. des *o*-Dinitrobenzols, das stets im *m*-Dinitrobenzol enthalten ist. Dasselbe gilt von der Zuckerreaktion von CHAYASSIEU und MOBEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 966; C. 1907. I. 509), die ebenfalls nur von dem in *m*-Dinitrobenzol enthaltenen *o*-Dinitrobenzol gegeben wird. (Proceedings Chem. Soc. 24. 211. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1772 bis 1775. Nov. 1908. Fleet. Hants.)

FRANZ.

Reginald William Everatt und Humphrey Owen Jones, *Der Einfluß der Konstitution auf das Rotationsvermögen optisch-aktiver Stickstoffverbindungen*. Teil III. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 1225; C. 1908. II. 779.) Durch fraktionierte Krystallisation des sauren p-Tolylbenzylmethylallylammoniumtartrats aus A. u. Ä. erhält man das Salz der l. Base. Das Rotationsvermögen des basischen Ions ist nun erheblich größer als das der entsprechenden Phenyl- und p-Bromphenylverb., was nicht mit der GUYESchen Hypothese zu vereinbaren ist; hierzu kommt noch, daß die Massengleichheit zweier Radikale die Asymmetrie der Molekel im Sinne der Hypothese vermindern müßte. Aus den experimentellen Feststellungen muß daher der Schluß gezogen werden, daß die Konstitution der Radikale einen viel größeren Einfluß auf das Drehungsvermögen hat als die Masse. *p*-Tolylbenzylmethylallylammoniumjodid (WEDEKIND, OBERHEIDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2712; C. 1904. II. 590) aus molekularen Mengen Benzylmethyl-p-toluidin und Allyljodid, Krystallpulver aus A. und Ä., F. 145–146°. — Saures d-Tartrat, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N + H<sub>2</sub>O, Nadeln aus A. u. Ä., F. 84–85°, erhält man aus molekularen Mengen der freien Base und d-Weinsäure; es zeigt nach 15 Umkrystallisationen aus A. und Ä. die konstante Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -48,1^\circ$  (0,1006 g in 17,930 g der wss. Lsg.); die negative Drehung nimmt mit steigender Temp. ab. Aus der neutralisierten wss. Lsg. des Tartrats fällt konz. wss. KJ das aktive Jodid, Nadeln, F. 144–145°,  $[\alpha]_D = -66,7^\circ$  (0,0676 g in 15,030 g der alkoh. Lsg.); die Anfangsdrehung in Chlf. ist größer als in A., doch tritt schnell Racemisierung ein. (Proceedings Chem. Soc. 24. 212. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1789 bis 1793. Nov. 1908. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

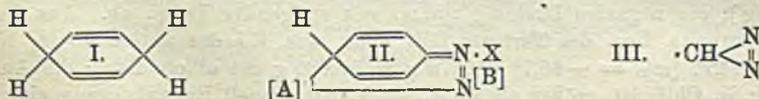
FRANZ.

Franz Kunckell, *Über das m,m-Dibrom-p-acetoluid und seine Nitroderivate*. Das von ULFFERS u. von JANSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 99; C. 94. I. 420)

beschriebene *Acet-m,m-dibrom-p-toluidin*,  $C_9H_9ONBr_2$ , wird zweckmäßig durch Erhitzen von 10 g p-Acettoluid mit 15 g Brom in 25 g Chlf. auf 90–100° im Rohr erhalten. Wird die berechnete Menge Br (22 g Br auf 10 g Acetylverb.) angewandt, so ist die Ausbeute an Dibromid sehr gering; es bilden sich vorwiegend braunschwarze, harzige Prodd. — Das Dibromid gibt mit rauchender  $HNO_3$  das *o-Nitro-m,m-dibrom-p-acettoluid*,  $C_9H_7Br_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ; fast weiße Nadeln aus A., F. 238°. — Aus Dibromacetoluid u. einem Gemisch von konz.  $H_2SO_4$  und rauchender  $HNO_3$  wird das *o-Dinitro-m,m-dibrom-p-acettoluid*,  $C_9H_5Br_2(NO_2)_2(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , erhalten; weißgelbe Nadeln aus A., F. 265–267°; durch Kochen mit Anilin wird ein Bromatom eliminiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4111–12. 12/12. [11/11.] 1908. Rostock. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

J. C. Cain, *Die Zersetzung von Diazolösungen*. Im Gegensatz zu SCHWALBE vertritt Vf. die Ansicht, daß sehr geringe Mengen freier  $HNO_2$  keinen Einfluß auf den Gang der Zers. in Diazolsgg. ausüben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2511; C. 1908. II. 617). Diese Ansicht wird bestärkt durch HANTZSCH, THOMPSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3519; C. 1908. II. 1816), welche Autoren nachweisen, daß die Annahme einer katalytischen Wrkg. der  $HNO_2$  sich nicht aufrecht erhalten läßt. HANTZSCH, THOMPSON stellten fest, daß die Zugabe von 0,1, bezw. 0,25 g  $HNO_2$  zur Diazobenzollsg. sich deutlich bemerkbar macht; des Vfs. Behauptung wird hierdurch nicht berührt, da er stets nur so außerordentlich geringe Mengen  $HNO_2$  anwandte, wie sie für eine deutliche Jodkaliumstärkepapierrk. genügen. Da hierfür schon ein Tropfen  $NaNO_2$ -Lsg. völlig hinreicht, so kämen bei den Verss. des Vfs. etwa 0,00029 g freier  $HNO_2$  in Betracht, eine Menge, die im Vergleich mit der von HANTZSCH, THOMPSON verwendeten gering ist. Daß größere Mengen  $HNO_2$ , als die von ihm angewandten, eine bemerkbare Wrkg. auf die Zers. der Diazolsgg. ausüben können, gibt Vf. zu. Für die Ansicht, daß sehr kleine  $HNO_2$ -Mengen wirkungslos sind, vermißt Vf. bei HANTZSCH, THOMPSON die experimentellen Belege; doch ergibt ein Vergleich seiner eigenen Verss. über p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen jener Autoren. Diese finden für  $K$  bei 50° im Mittel 0,00020, während die Umrechnung des vom Vf. gefundenen Wertes 0,00018 ergibt. Eine  $HNO_2$ -freie Diazolsg. zers. sich also in ganz gleicher Weise, wie eine solche mit der zum Nachweis gerade ausreichenden Menge  $HNO_2$ ; demgemäß erscheinen so geringe Mengen  $HNO_2$ , wie sie in den auf gewöhnlichem Wege dargestellten Diazolsgg. anzunehmen sind, ohne irgendwelchen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zers. dieser Lsgg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4186–89. 12/12. [3/11.] 1908. London.) JOST.

J. C. Cain, *Meine Theorie der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze*. (Eine Antwort an Herrn Hantzsch.) (Vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3532; C. 1908. II. 1818.) Die Tatsache, daß sich die vom Vf. aufgestellte Formulierung der Diazoverbb. (II.) vom p-Dihydrobenzol (I.) ableitet, spricht nicht gegen die Formel II. Daß, bei Annahme dieser Formulierung, bei der Reduktion der Diazo-



verb. p-Phenylendiamin entstehen müßte, dieser Einwand wurde vom Vf. schon früher widerlegt (Proceedings Chem. Soc. 23. 160; C. 1907. II. 587). In Formel II. sind zwei verschiedene, durch [A] u. [B] bezeichnete Bindungen vorhanden, CH—N und N=N. Nach BUCHNER verwandelt sich nun aber die Gruppe III. in den

Komplex  $>C:N\cdot NH$ , woraus ersichtlich ist, daß die Bindung zwischen CH u. N weniger fest ist als zwischen den beiden doppelt gebundenen N-Atomen. Mithin ergibt sich, daß bei der Reduktion eines Diazosalzes zunächst die Bindung [A] aufgehoben werden wird, was die Entstehung von Phenylhydrazin und nicht von p-Phenylendiamin zur Folge haben muß. Diese theoretische Deduktion wird experimentell gestützt durch die wohlbekannte Erfahrung, daß, im Gegensatz zur CH·N-Bindung, die N:N-Bindung ganz außerordentlich fest ist, und nur durch sehr energiereiche Reduktionsmittel gelöst werden kann.

Für wichtig hält Vf. die Tatsache, daß HANTZSCH die Möglichkeit zugibt, der ungesättigte Komplex des Benzolrestes könne in Beziehung zu der gleichfalls ungesättigten Diazogruppe treten, da jener Autor sich hier durch der Theorie des Vfs. nähert. — Die Kritik der Formel für die n. Diazoverbb. weist Vf. gleichfalls zurück. Er nimmt für seine Theorie in Anspruch, daß sie erklärt, weshalb beim Erwärmen der Lsg. eines Diazoniumsalzes sich leicht  $N_2$  abspaltet, weshalb keine aliphatischen Diazoniumsalze bekannt sind, warum in zahlreichen p-Diaminen nur eine Aminogruppe diazotierbar ist, und warum schließlich Diazoniumsalze nicht unter n. Bedingungen entstehen können, wenn der Übergang in eine chinoide Modifikation unmöglich ist. — Bezüglich seiner Theorie der Ammoniumsalze kann Vf. in der Gleichung:  $H_3N:Cl^{III}\cdot H \rightarrow HN_3 + Cl' + H'$  einen Widerspruch mit den Grundsätzen der Elektrochemie nicht finden. Für den Zerfall des *Tetraäthylammoniumchlorids*,  $(C_2H_5)_3N:Cl^{III}\cdot C_2H_5$ , in wss. Lsg. muß man mit Rücksicht auf obige Gleichung folgende Formulierung aufstellen:

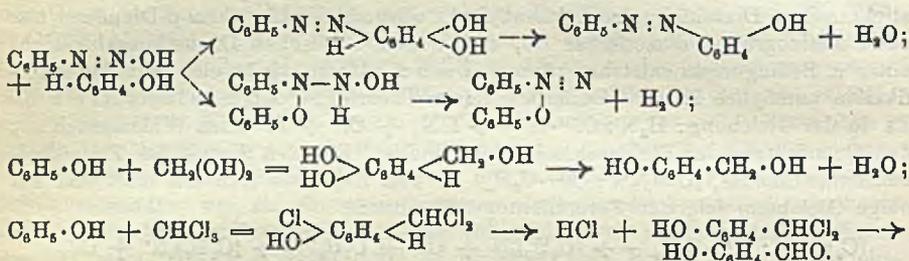


Die B. des Ions  $(C_2H_5)_4N^+$  kann momentan vor sich gehen, und von einer separaten B. des Äthylchlorids braucht deshalb keine Rede zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4189—93. 12/12. [3/11.] 1908. London.) JOST.

K. Auwers, *Bemerkungen über „O-Azoverbindungen“*. Ähnliche „O-Azokörper“, wie sie DIMROTH und HARTMANN (S. 77) vor kurzem aus dem p-Nitrophenol und Diazoniumsalzen dargestellt haben, entstehen häufig, wenn man auf halogenierte Phenole ohne freie o- und p-Stellung Diazoverbb. einwirken läßt (vgl. AUWERS, RIETZ, LIEBIGS Ann. 356. 162; C. 1907. II. 1699), und zwar sowohl, wenn man nach BADER Phenole in verd. sodaalkal. Lsg. auf diazotiertes o-Nitroanilin reagieren läßt, oder aber Diazoniumchlorid anwendet. Auch die so erhaltenen Ndd. ändern beim Aufbewahren allmählich, beim Zusatz von NaOH sofort ihre Farbe. Die Rk. scheint sogar von allgemeinerem Charakter zu sein, da sie auch mit anderen negativ substituierten Phenolen und selbst mit *Mesitol* eintrat. Die auf letzterem Wege dargestellten Verbb. sind — mit Ausnahme des von negativen Substituenten freien Mesitolderivats — beständiger als die DIMROTH-HARTMANNschen Substanzen; in trockenem Zustande scheinen sie sogar beliebig lange haltbar zu sein; vermutlich ist die Ursache dieser größeren Beständigkeit hier in der Unmöglichkeit einer Umwandlung in echte Oxyazokörper zu suchen. Allerdings liefern selbst die beständigsten dieser Verbb. sofort Azofarbstoffe, wenn man sie in essigsaurer Lsg. mit Naphthylamin zusammenbringt. — Den ersten Vertreter dieser Körperklasse dürfte STEBBINS 1880 in dem schön krystallisierten, aber sehr explosiven Kuppelungsprod. aus Pikrinsäure und Diazoniumnitrat isoliert haben; ob die „Diazooxybenzole“ von HIRSCH (1890) ebenfalls „O-Azokörper“ waren, ist dagegen fraglich, da die betr. Substanzen nicht isoliert wurden.

Im Gegensatz zu DIMROTH und HARTMANN ist Vf. der Ansicht, daß die in Rede stehenden Verbb. keine Diazoäther,  $O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot R$ , sondern Diazoniumsalze,  $O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot N(:N)\cdot C_6H_4\cdot R$ , sind; hierfür scheint ihm das

ganze Verhalten auch der Tribenzoylmethan-Derivate, ferner die Entstehung aus stark sauren Phenolen und vor allem auch der Umstand zu sprechen, daß von Ketoenoldesmotropen nur die sauren Enolformen mit der Diazolsg. reagieren. — Ob diese „O-Diazoverbb.“ unter allen Umständen als Vorstufen der Oxyazokörper anzusehen sind, hält Vf. ebenfalls noch nicht für sicher, da bei der Entstehung dieser letzteren Körper die Konstitution sowohl des Phenols, wie auch der Diazoverb. oft von außerordentlichem Einfluß ist, und es deshalb denkbar wäre, daß die beiden Prozesse: direkter Eintritt des Diazorestes in den Kern und Anlagerung an das Sauerstoffatom, nebeneinander herlaufen könnten, wobei bald der eine, bald der andere praktisch ausschließlich vor sich gehen könnte. Übrigens läßt sich auch die direkte B. der Oxyazofarbstoffe im Sinne des folgenden Schemas in ihrer ersten Phase als eine Additionsrk. auffassen, welche der gleichfalls sich in Ggw. von Alkali vollziehenden *Synthese der Oxyalkohole und Oxyaldehyde aus Phenolen und Formaldehyd, bezw. Chloroform analog* wäre:

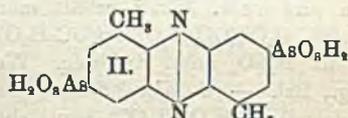
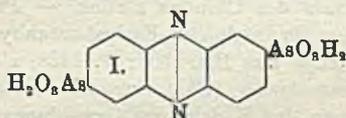


(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4304—8. 12/12. [30/11.] 1908. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Marmaduke Barrowcliff, Frank Lee Pyman und Frederic George Percy Remfry, *Aromatische Arsonsäuren*. In Forts. der früheren Unters. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1180; C. 1908. II. 781) werden einige neue Derivate der p-Aminophenylarsonsäure und der 2-Aminotolyl-5-arsonsäure beschrieben. — *p-Oxyphenylarsonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{As} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , entsteht beim Eindampfen der beim Diazotieren von p-Aminophenylarsonsäure entstehenden Diazolsg., farblose Nadeln mit rötlichem Schein aus Aceton, F. 170—174°, sl. in A., W., wl. in k. Aceton. — *p-Acetoxypheylarsonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{As} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , aus 12 g p-Oxy-säure bei 1-stdg. Kochen mit 36 g Essigsäureanhydrid u. 0,5 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nadeln aus Aceton, die bis 250° nicht schm., sl. in k. W., wl. in k. A., k. Aceton.  $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W., ll. in W., wl. in A. — *2-Oxytolyl-5-arsonsäures Na*,  $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Tafeln aus W., l. in 4 Tln. W., wl. in A. — *2-Acetoxytolyl-5-arsonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{As} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , Nadeln aus Aceton, F. 164—166°, wl. in k. W., Aceton, ll. in A.  $\text{Na} \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W., ll. in W., wl. in A. — *4-Oxyazobenzol-4'-arsonsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{As} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , entsteht beim Kuppeln von diazotierter p-Aminophenylarsonsäure mit Phenol, rotes Pulver, aus der Lsg. des Mononatriumsalzes durch Essigsäure gefällt, unl. in W. und den gewöhnlichen organischen Fl.  $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{As} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , aus der wss. Lsg. des Dinatriumsalzes durch  $\text{CO}_2$  abgetrennt, gelbe Tafeln, fast unl. in k. W., wl. in h. W.  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ , rotes Pulver aus W. + A., ll. in k. W. — *β-Naphtholazobenzol-4-arsonsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{As} = \text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , rotes Pulver, nur in Alkalien l.  $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}$ , aus der alkalischen Lösung der Säure durch  $\text{CO}_2$  gefällt, orange Krystalle, wl. in siedendem Wasser.  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{As} + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,

dunkelrotes Pulver, ll. in Wasser. — 4-Dimethylaminoazobenzol-4'-arsonsäure,  $C_{14}H_{16}O_8N_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ , rotes Pulver, unl. in W. u. den gewöhnlichen organischen Fll., ll. in Alkalien u. Mineralsäuren.  $Na \cdot C_{14}H_{16}O_8N_2As + 5\frac{1}{2}H_2O$ , rote Tafeln aus h. W., wl. in k. W.  $Na_2 \cdot C_{14}H_{16}O_8N_2As + 6H_2O$ , rotes Pulver aus W. + A., l. in 3 Tln W. — 4-Oxy-2'-benzolazotoluol-5'-arsonsäure,  $C_{15}H_{18}O_4N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$ , rotes Krystallpulver, unl. in sd. W. und den gewöhnlichen organischen Fll., l. in Alkali.  $Na \cdot C_{15}H_{18}O_4N_2As + 2\frac{1}{2}H_2O$ , rote Blättchen aus W., l. in h. W., wl. in k. W.  $Na_2 \cdot C_{15}H_{18}O_4N_2As + 4\frac{1}{2}H_2O$ , rotes Pulver aus W. + A., l. in 3 Tln. k. W. — 4-Dimethylamino-2'-benzolazotoluol-5'-arsonsäure,  $C_{16}H_{20}O_8N_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$ , rotes Krystallpulver.  $Na \cdot C_{16}H_{20}O_8N_2As + 5H_2O$ , rotes Krystallpulver, zll. in h., wl. in k. W.  $Na_2 \cdot C_{16}H_{20}O_8N_2As + 4H_2O$ , rotes Pulver, l. in 3 Tln. W.

Bei langsamem Zusatz von 23 g Ammoniumsulfat zur w. Lsg. von 20 g p-Aminophenylarsonsäure in 100 ccm W. und 15 ccm konz.  $H_2SO_4$  und schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich Phenazin-2,7-bis-arsonsäure (I.),



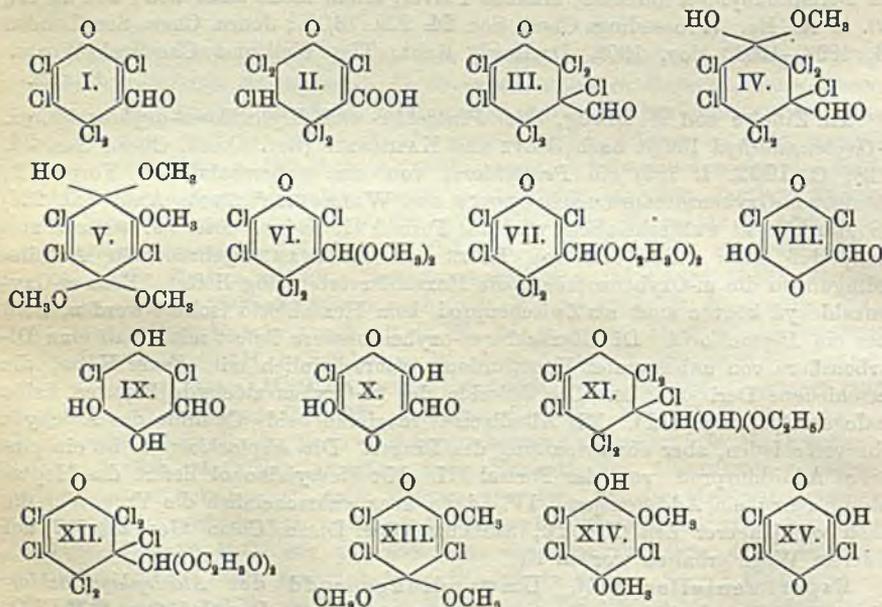
$C_{15}H_{18}O_8N_2As_2 + H_2O$ , ab, Blättchen, die bis  $300^\circ$  nicht schm., unl. in W., swl. in A., Eg., unl. in anderen Fll.; verliert bei  $150^\circ$   $2H_2O$  unter B. eines Anhydrids,  $C_{15}H_8O_6N_2As_2$ .  $Na_4 \cdot C_{15}H_8O_6N_2As_2 + 11H_2O$ , l. in  $1\frac{1}{2}$  Tln. W. von  $20^\circ$ , unl. in A.; dieses braune Salz wird im Vakuumexsiccator unter Verlust von  $1\frac{1}{2}H_2O$  rot. — 4,9-Dimethylphenazin-2,7-bis-arsonsäure (II.),  $C_{17}H_{22}O_8N_2As_2 + H_2O$ , entsteht analog aus 2-Aminotolyl-5-arsonsäure; braunes Pulver, schm. nicht unter  $300^\circ$ , unl. in W., swl. in A., Eg. (Proceedings Chem. Soc. 24. 229. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1893—1901. Nov. 1908. Dartford, Kent. The Wellcome Chemical Works.

FRANZ.

Th. Zincke und W. Broeg, Über Pentachlor- und Heptachlor-m-oxybenzaldehyd. m-Oxybenzaldehyd liefert nach BILTZ und KAMMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4118; C. 1902. I. 189) ein Pentachlorid von der wahrscheinlichen Formel I., während m-Oxybenzoesäure nach ZINCKE und WALBAUM (LIEBIGS Ann. 261. 236) ein Hexachlorid wahrscheinlich von der Formel II. liefert. Die Vff. weisen nun nach, daß auch unter den von BILTZ und KAMMANN gebrauchten Arbeitsbedingungen die m-Oxybenzoesäure die Hexachlorverbindung liefert. Beim m-Oxybenzaldehyd konnte auch als Zwischenprod. kein Hexachlorid isoliert werden, wohl aber ein Heptachlorid. Die Hexachlor-m-oxybenzoesäure liefert mit Alkali eine Dicarbonsäure von unbekannter Konstitution, wahrscheinlich mit offener Kette, die verschiedene Derivate gibt. Die Chloride des m-Oxybenzaldehyds lieferten keine analogen Spaltungsprod. Mit Alkaliacetat reagieren beide Chloride des Aldehyds sehr verschieden, aber ohne Spaltung des Ringes. Die Heptachlorverb. ist ein einfaches Additionsprod. von der Formel III. Mit Methylalkohol liefert das Heptachlorid zuerst ein Additionsprod. IV., dann aber wahrscheinlich die Verb. V., die schon vor längerer Zeit (ZINCKE, SCHAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 537) auf anderem Wege erhalten worden ist.

Experimenteller Teil. Umwandlungsprod. des Aldehydpentachloridketodihydrobenzols (I.) von BILTZ u. KAMMANN (l. c.). Dimethyläther,  $C_6H_7Cl_5O_2$  (VI.). Aus dem Pentachlorid in 7—8 Tln. Methylalkohol bei Zusatz von 3 Tln. konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Farblose Nadelchen aus A., F.  $108^\circ$ ; ll. in A., Ä., Eg., Bzl.; wl. in Bzn. — Diacetyläther,  $C_{11}H_7Cl_5O_2$  (VII.). Analog mit Essigsäure-

anhydrid und  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F. 186—187°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl.; zwl. in Bzn. — *2,6-Dichlor-5-oxy-3-aldehydobenzochinon* (*Dichloroxydiketodihydrobenzaldehyd*),  $C_6H_2Cl_2O_4$  (VIII). Aus 5 g fein zerriebenem Pentachlorid beim Erhitzen mit 50 ccm einer 10%ig. Lsg. von Kaliumacetat in Eg. auf dem Wasserbad (5—6 Min.) bis zur Abscheidung des roten K-Salzes, schnelles Abkühlen und Stehenlassen. Das Salz (dunkelrote Nadelchen aus h. W.) wird mit Salzsäure zers. Gelbe Blättchen aus Bzl. + Bzn.; F. 197—198°. Sehr lichtempfindlich; zll. in Bzl., Eg., Chlf. l. in W. u. A. mit roter Farbe. — *Dianilid*,  $C_{10}H_{13}ClO_2N_2$  (Konstitution unsicher). Aus dem K-Salz des Oxyaldehydochinons beim Erhitzen mit 4 Tln. Eg. und 2 Tln. Anilin im Wasserbad (10 Min.). Orangerote Krystalle aus Chlf.; wl. in Eg. und Chlf.; swl. in A. und Ä.; F. 250°. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren. — *2,6-Dichlor-5-oxy-3-aldehydohydrochinon* (*Dichlortrioxybenzaldehyd*),  $C_6H_4O_4Cl_2$  (IX.). Aus dem roten K-Salz des Oxychinons bei kurzem Erhitzen mit 25 Tln. wss. schwefeliger S. Gelbe Kryställchen aus Eg.; F. 192°; ll. in Ä., A., Eg.; l. in h. W., l. in Alkali unter Braunfärbung und Zers. Mit Fericyanalkalium und verd. Alkali erhält man das K-Salz des Chinons zurück. — *Pentaacetylverb.*,  $C_6Cl_2(OC_2H_5O)_3CH(OC_2H_5O)_2$ . Aus dem Hydrochinon, Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Weiße Nadelchen aus Bzl.-Bzn.; F. 143°; zll. in A., Eg., Bzl. — *6-Chlor-2,5-dioxy-3-aldehydobenzochinon* (*Chlordioxydiketodihydrobenzaldehyd*),  $C_6H_3O_4Cl$  (X.), entsteht, wenn man das K-Salz des Oxychinons mit 20 Tln. W. auf dem Wasserbad erhitzt und 2—3 Tle. 30%ige Kalilauge zusetzt. Zur Abscheidung des freien Dioxychinons wird das abgeschiedene K-Salz mit einer Mischung gleicher Volumina Eg. und konz.  $H_2SO_4$  verrieben und die abgeseugte Lsg. mit verd. Salzsäure gefällt. Bräunliche Krystalle aus Bzl. Bei 195° Sinterung und Zers.; ll. in Aceton, A. und Eg.; zwl. in Bzl., Chlf., Ä.; swl. in Bzn. K- und Na-Salz. Rote Nadeln; zwl. in k. W.



Aldehydoheptachlorketotetrahydrobenzol und Umwandlungsprodd. *Aldehydoheptachlorketotetrahydrobenzol* (*Heptachlorketotetrahydrobenzaldehyd*),  $C_7HCl_7O_2, 1\frac{1}{2}H_2O$  (III). Entsteht in gleicher Weise wie das Pentachlorid in essig-

saurer Lsg., wenn man das Chlorieren bei 70—80° längere Zeit fortsetzt, bis sich in der Kälte keine Krystalle mehr abscheiden. Dann wird verdunstet, mit Bzn. angerieben u. aus Bzl.-Bzn. umkrystallisiert. Krystalle mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . F. 107 bis 112° unter Abgabe des W.; ll. in Ä., A., Eg. Alkali bewirkt weitgehende Zers.; ebenso Soda, Phenylhydrazin und Anilin. Konz.  $H_2SO_4$  bildet Tetrachlorchinon, bei der Reduktion entsteht Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd und mit Kaliumacetat oder Natriumdisulfid entsteht Pentachlorphenol. Verb.  $C_{12}O_4Cl_8$  (identisch mit der Verb. von ZINCKE und SCHAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 550, Anm.), entsteht aus dem Heptachlorid beim Erhitzen auf 240° unter Abspaltung von CO, Cl und HCl. Fast farblose Blättchen aus Anilin; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; F. ca. 320°. — *Tetrachlorchinon*. Aus 1 g Heptachlorid durch Erhitzen mit je 5 ccm Eg. und konz.  $H_2SO_4$ . — *Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd*. Aus dem Heptachlorid beim Erhitzen mit 10 Tln. Eg. und 1,5 Tln.  $SnCl_2$  in konz. Salzsäure. — *Pentachlorphenol*,  $C_6HOC_2Cl_5$ . Aus dem Heptachlorid beim Erhitzen mit 5 Tln. Eg. und 3 Tln. Bisulfittlauge oder mit 15 Tln. einer 10%ig. Lsg. von Kaliumacetat in Eg. Weiße Kryställchen aus Bzl.-Bzn., F. 186—187°. — *Acetylverb.*, F. 147—148°.

*Äthyläther* des Aldehydoheptachlorketotetrahydrobenzols,  $C_9H_7O_3Cl_7$  (XI). Aus dem Heptachlorid durch Lösen in 5 Tln. A. bei Zusatz von 2 Tln. konz.  $H_2SO_4$ . Farblose Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F. 110—111° unter Abgabe von A.; ll. in A., Eg., Bzl.; in Alkali mit gelber Farbe l. — *Acetylverb.*,  $C_{11}H_9O_4Cl_7$ . Aus vorstehendem Äther mit Essigsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  unter guter Kühlung. Weiße Nadeln aus A.; F. 92°; ll. in Eg., A., Bzl. — *Diacetylcylester* des Heptachlorids,  $C_{11}H_7O_5Cl_7$  (XII). Aus dem Heptachlorid mit Anhydrid und  $H_2SO_4$  ohne Kühlung. Weiße Blätter aus verd. Eg.; F. 171°; ll. in Eg. und Bzl.; zwl. in A. — *Additionsprod.*  $C_9H_5O_3Cl_7$  (IV). Aus 10 g Heptachlorid in 30 ccm Methylalkohol durch Zutropfen von 45 ccm 10%iger Natriummethylatlg. bei -12°. Dann wird in eiskalte Salzsäure eingetragen. Blättchen aus Bzl.; F. 98—100°; ll. in A. und Eg.; zwl. in Bzl. — *Tetramethoxyverb.*,  $C_{10}H_{18}O_4Cl_3$  (V.?) (vgl. Einleitung). Aus vorstehendem Additionsprod. bei längerem Stehen mit überschüssigem Natriummethylat in der Kälte oder analog direkt aus dem Heptachlorid. Farblose, dicke Nadeln oder Tafeln aus Bzl.-Bzn.; ll. in Aceton und Eg.; zwl. in Bzl.; F. verschieden nach Art des Erhitzens; bei schnellem Erhitzen 150—152°. — Ag-Salz. Gelblich weißes, amorphes Pulver aus der Lsg. des Ammoniumsalzes. — *Trimethoxyverb.*  $C_9H_5O_4Cl_3$  (XIII.?) Aus der Tetramethoxyverb. (V.) durch Erhitzen auf 150—160°. Derbe, gelbe Tafeln aus Bzl.-Bzn.; F. 78°; ll. in A., Ä., h. Bzl. Geht in methylalkoh. Lsg. mit etwas Alkali sofort wieder in die Tetramethoxyverb. über. — *3,5,6-Trichlor-2,4-methoxyphenol*,  $C_6H_7O_3Cl_3$  (XIV). Aus der Trimethoxyverb. in 10 Tln. Eg. beim Erwärmen mit überschüssiger konz.  $SnCl_4$ -Lsg. Farblose Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F. 110°. — *3,5,6-Trichlor-2-oxybenzochinon*,  $C_6HO_3Cl_3$  (XV). Aus der Tetramethoxyverb. beim Erwärmen mit Eg. + HCl. Existiert in einer roten und einer gelben Form und stimmt mit den Angaben von ZINCKE und SCHAUM (l. c.) überein. (LIEBIGS Ann. 363. 221—45. 23/11. [4/8.] 1908. Marburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Hugo Weil, *Über die Reduktion von Salicylsäure zu Salicylaldehyd*. (Vorläufige Mitteilung). (Vgl. folgendes Ref.) Während nach EINHORN (LIEBIGS Ann. 286. 257; C. 95. II. 292) bei der Reduktion von Salicylsäure Pimelinsäure entsteht, wird aus salicylsaurem Na in Ggw. von Borsäure (DRP. 196239; C. 1908. I. 1504) als einziges charakterisiertes Prod. *Salicylaldehyd* erhalten. Um den Aldehyd der weiteren Einw. des Reduktionsmittels zu entziehen, wird zweckmäßig ein aromatisches Amin hinzugefügt. — Salicylsäure wird mit Soda genau neutralisiert, in der mit W. verd. Lsg. h. p-Toluidin gelöst und zu der erkalteten Lsg. NaCl hinzugegeben. In die erhaltene Suspension wird Borsäure u. dann allmählich unter Umrühren 2%ig.

Na-Amalgam eingetragen, wobei die Lsg. durch weiteren Zusatz von Borsäure stets sauer gehalten wird. Aus der in der Lsg. suspendierten SCHIFFSchen Base wird nach der Filtration auf Zusatz von HCl durch Dest. mit Wasserdampf der Salicylaldehyd gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4147—48. 12/12. [19/11.] 1908. München. Chem. Lab. von Dr. H. WEIL.) SCHMIDT.

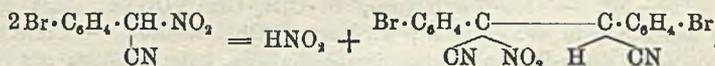
Carl Mettler, *Über die elektrolytische Reduktion der Benzoesäure und Salicylsäure zu den entsprechenden Aldehyden*. Der Vf. hat das Verf. von WEIL (s. vorstehendes Ref.) für die elektrolytische Gewinnung von Aldehyden zu verwerten gesucht. Man durfte erwarten, daß in einer wss. Lsg. von Borsäure u. Na-Salzen, z. B. benzoesaurem Na, die letzteren fast ausschließlich die Stromleitung übernehmen. Schickt man unter Benutzung einer Hg-Kathode einen Strom durch die Lsg., so bildet sich an der Kathode Na-Amalgam, das in gleicher Weise wie festes Amalgam auf die borsaure Na-Benzooatlg. unter Aldehydbildung einwirkt. Für den glatten Verlauf der Rk. ist es erforderlich, daß die Lsg. stets borsaurer gehalten, und der entstandene Aldehyd sofort der weiteren Reduktionswrkg. entzogen wird. Es wird dies dadurch erreicht, daß man ohne Diaphragma arbeitet, die Fl. durch ein Rührwerk in steter Bewegung erhält und mit Bzl. überschichtet. Für die Erzielung einer guten Ausbeute, ist es erforderlich, daß das Hg von Anfang an etwas Amalgam enthält, was dadurch bewirkt wird, daß man zuerst eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. elektrolysiert. In einen Filtrierstutzen, auf dessen Boden sich eine ca. 1 cm hohe Schicht Hg befindet, bringt man eine Lsg. von 15 g Salicylsäure, die mit NaOH neutralisiert und mit W. auf 250 ccm verd. ist, 15 g Borsäure und 15 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und überschichtet mit 100 ccm Bzl. Unter beständigem Rühren wird elektrolysiert; während der ganzen Dauer des Vers. soll das Gemisch als weiße Emulsion erscheinen. Nach Beendigung der Reduktion wird der Aldehyd u. das Bzl. mit Wasserdampf übergetrieben. Aus der überdest. Bzl.-Lsg. der Salicylaldehyd durch fraktionierte Dest. gewonnen. — In analoger Weise gibt das Na-Benzooat den Benzaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4148—50. 12/12. [19/11.] 1908. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert, *Über die Kondensation von Äthylnitrat und p-Brombenzylcyanid*. In analoger Weise wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 502; C. 1905. I. 728) mit Benzylcyanid, den Xylylcyaniden u. den Naphthylacetonitrilen beschrieben, läßt sich Äthylnitrat mit p-Brombenzylcyanid durch Natriumäthylat kondensieren. Das entstehende p-Bromphenylisonitroacetoneitril, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(NO<sub>2</sub>)CN, ist ebenso reaktionsfähig wie die analogen Substanzen, jedoch etwas beständiger, so daß die Reindarst. gelang. Allgemein verlaufen die Zers. so, daß aus der Natriumverb., bezw. den alkal. Lsgg. zuerst die CN-Gruppe abgespalten wird, während die freie Verb. zuerst die Nitrogruppe in Form von Stickoxyden abwirft. — Die Verss. mit p-Brombenzylcyanid, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CN, wurden von E. Wohnlich begonnen; bezüglich der Darst. dieser Substanz (JACKSON, LOWERY, Amer. Chem. Journ. 3. 247) ist zu bemerken, daß die Ausbeuten sehr von der Art des Arbeitens abhängen; längeres Kochen wirkt ungünstig; schwach gelbliche Krystalle aus A.; F. 46—47°. — Gibt man zu einer gekühlten Lsg. von Na in absol. A. ein Gemisch von p-Brombenzylcyanid u. Äthylnitrat in absol. A. + Ä., so erhält man die Natriumverb. des p-Bromphenylisonitroacetoneitrils, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(CN):NOONa; fast farblose, stark glänzende, langgestreckte Blättchen aus A.

Das Salz ist beständig; über 300° tritt eine plötzliche Zers. ein unter Aufblähen und Aufblähen zu einem kohligen Rückstand; l. in W. mit neutraler Rk.; FeCl<sub>3</sub> erzeugt in der Lsg. einen Nd. von schwarzgrünen Flocken; die alkoh. Lsg. wird durch wenig FeCl<sub>3</sub> tief grünlichbraun (in verd. A. erfolgt keine der beiden Rkk.).

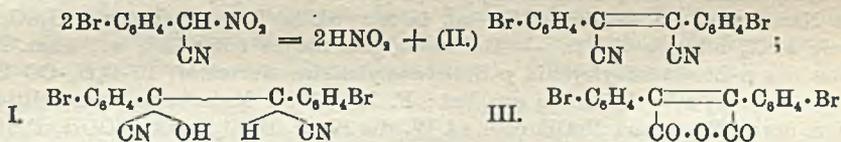
CuSO<sub>4</sub> gibt einen gelbgrünen, BaCl<sub>2</sub> einen farblosen Nd., der in h. W. l. ist. — Das Ag-Salz ist ein gelblichweißes Pulver. — Nach Verss. von Max Fischer ist es für die Ausbeute an p-Bromphenylisonitroacetonitril vorteilhafter, wenn man als Kondensationsmittel Kaliumäthylat in A.-Ä. anwendet. Die K-Verb. bildet glänzende Blättchen aus A., die sich bei 200° bräunen u. bei ca. 254—256° unter Zers. schm.; ll. in W. mit neutraler Rk. — Zur Darst. des freien p-Bromphenylisonitroacetonitrils, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(CN):NOOH, gibt man (in Kältemischung) zu einer ca. 5%ig. Lsg. des Na-Salzes 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; das Rohprod. löst man in PAe. u. vertreibt das Lösungsmittel durch einen Luftstrom; feine, flache, beim Stehen sich schwach rosa färbende Nadelchen; schm. bei raschem Erhitzen bei ca. 64° zu einer roten Fl., die sich unter Gasentw. zers. und dabei in eine über 100° schm. neue Verb. übergeht. Bei Winterkälte halten sich die Kryställchen einige Tage, bei Zimmertemp. beginnt die Zers. schon nach wenigen Stunden.

In alkoh. Lsg. gibt das p-Bromphenylisonitroacetonitril eine starke, trübrote FeCl<sub>3</sub>-Rk. Bei der Selbstzers. spaltet sich salpetrige S. in Form von Oxyden des Stickstoffs und W. ab; je nach der Temp. entstehen dabei 3 verschiedene Körper. Verläuft die Rk. langsam und bei niedriger Temp., so bildet sich ein *Bis-p-bromphenylmononitrobernsteinsäurenitril*; die B. läßt sich am besten formulieren, wenn man vorher eine Umlagerung der Isonitroverb. in den echten Nitrokörper annimmt:



Man kann die Substanz auch aus dem ursprünglichen Natrium-p-bromphenylisonitroacetonitril direkt erhalten, wenn man die wss. Lsg. mit k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuert, den Nd. mit Bzl. aufnimmt und die Lsg. bei gelinder Wärme einengt; farblose Nadeln aus A.; F. 130—134°; gibt beim Erwärmen mit Phenol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> purpurrote Färbung. Erhitzt man über den F., so spaltet sich HNO<sub>2</sub> ab; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. entsteht *Bis-p-bromphenyläpfelsäurenitril* (?) (I), wahrscheinlich durch die Wrkg. des im A. enthaltenen W., indem die Nitro- durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird; F. 162°; gibt, wie das Nitril vom F. 130—134°, mit h., verd. NaOH p-Brombenzoesäure.

*Bis-p-bromphenylmaleinsäurenitril* (*p,p'*-Dibrom- $\alpha,\alpha'$ -dicyanstilben) (II) ist das zweite Zersetzungsprod. des p-Bromphenylisonitroacetonitrils:



es wird Hauptprod., wenn man die Zers. bei etwas erhöhter Temp. vornimmt; ferner entsteht es durch einfaches Erwärmen des Bis-p-bromphenylmononitrobernsteinsäurenitrils; fast quantitativ erhält man die Substanz durch Übergießen der Na-Verb. des p-Bromphenylisonitroacetonitrils mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemp.; fast farblose Prismen aus Bzl.; F. 214—215°; swl. in A.; wird durch h. HCl nicht verändert, durch Erwärmen mit 10%ig., alkoh. KOH unter NH<sub>3</sub>-Entw. verseift. Beim Ansäuern erhält man alsdann das *Bis-p-bromphenylmaleinsäureanhydrid* (III.); gelbe Nadelchen aus CS<sub>2</sub>; F. 208—210°. — Als drittes Zersetzungsprod. des p-Bromphenylisonitroacetonitrils erhält man bei heftigerer Rk. die bekannte p-Brombenzoesäure, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOH, indem die abgespaltene HNO<sub>2</sub> gleichzeitig als Oxydationsmittel wirkt; die S. entsteht auch beim Durchleiten von Dampf durch die angesäuerte Lsg. des Na-p-Bromphenylisonitroacetonitrils, oder beim Behandeln

des letzteren mit konz. Mineralsäure oder mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.; farblose, sublimierbare Nadeln aus A.; F. 250—251°.

Löst man die Na-Verb. des *p*-Bromphenylisonitroacetonitrils mit der 3-fachen Menge  $\text{NaNO}_2$  in W. von ca. 0° und tropft verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, so erhält man *p*-Bromisonitrosobenzylcyanid:



Farblose, flache Nadelchen aus Bzl.; F. 131—132°; zers. sich bei längerem Aufbewahren; h., verd. NaOH wirkt verseifend unter  $\text{NH}_3$ -Entw., und beim Ansäuern fällt *p*-Bromphenylisonitrosocessigsäure,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$ ; farblose Nadelchen aus Bzl. + wenig absol. A.; F. 160—161° unter starker Gasentw.; sl. in A.; wl. in Bzl.; die alkoh. Lag. gibt eine starke, hellrote  $\text{FeCl}_3$ -Rk. — *Methylester des p*-Bromphenylisonitroacetonitrils,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{NO} \cdot \text{OCH}_3$ , entsteht, wenn man die trockne Ag-Verb. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  einige Zeit bei Zimmertemp. digeriert; feine, farblose Nadelchen aus Ä.; F. 110°; besitzt schwachen, aromatischen Geruch; zers. sich bei längerem Aufbewahren. — *p*-Bromphenylnitromethan,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOOH}$ , durch Kochen des Na-Salzes des *p*-Bromphenylisonitroacetonitrils mit verd. NaOH u. Ansäuern der entstandenen Na-Verb., wobei zuerst das *p*-Bromphenylisonitromethan (HANTZSCH, SCHULTZE) ausfällt, das sich aber schnell umlagert; Krystalle aus A.; F. 56—57°. — Na-Verb. (iso),  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOONa}$ , stark glänzende Blättchen aus A.; l. in W. (neutral); wird mit  $\text{FeCl}_3$  kirschrot. — Liefert, ebenso wie die Na-Verb. des *p*-Bromphenylisonitroacetonitrils, beim Erhitzen mit NaOH im Rohr auf 150—160° *p,p'*-Dibromstilben,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ ; glänzende Blättchen aus A.; F. 208—210°; ll. in Bzl.; zwl. in A. — Gibt mit Br in A. das *Dibromid*,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ ; farblose, kleine Prismen aus Bzl.; wird bei ca. 220° braun; F. 235—240° unter Gasentw. — *p*-Bromphenylaminoessigsäure,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ , durch Einw. von Zink u. Natronlauge auf das Na-*p*-Bromphenylisonitroacetonitril; farblose Blättchen aus verd. A.; sublimiert bei ca. 265°, ohne zu schm.; swl.; ll. in verd. SS. und Laugen. — Durch Einw. von Br auf das eben genannte Na-Salz entsteht *p*-Bromphenylcyanbromnitromethan,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr}(\text{NO})\text{CN}$ , schwach gelbes Öl; sehr zers. — Liefert beim Erhitzen unter Br- und Stickoxydabspaltung *p*-Brombenzoylcyanid,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$ ; fast farblose, derbe, große Prismen aus PAe.; F. 65—66°; sl. in organischen Mitteln. — Gibt mit Phenylhydrazin in Ä. *p*-Brombenzoylphenylhydrazin,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , farblose Nadeln aus A.; F. 198—200°; zll. in A.; wl. in Bzl.; wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + wenig  $\text{FeCl}_3$  intensiv violett. — Bei 14-tägigem Stehen mit mäßig w., konz. HCl bildet das *p*-Brombenzoylcyanid *p*-Brombenzoylameisensäureamid,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; farblose, mkr. Blättchen aus Bzl.; F. 128—129°; ll. in organischen Mitteln; liefert durch Einw. von NaOH oder sd. W. die Säure,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , F. 108°. Letztere gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. thiophenhaltigem Bzl. eine blutrote Färbung, die durch W. carmoisinrot wird und in die Bzl.-Schicht übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4121—33. 12/12. [11/11.] 1908. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Wilhelm Wislicenus und Robert Schäfer, *Zur Darstellung von Benzoylcyanid*. (Vgl. WISLICENUS und WALDMÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3340; C. 1908. II. 1603 und das vorstehende Referat). Die Gruppierung  $\text{>C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{matrix}$  geht, unter Abspaltung von Br und Stickoxyd, leicht in die Ketogruppe über. Bei dieser, zur Darst. von aromatischen Säurecyaniden geeigneten Rk. scheint die Anwendung von Chlor an Stelle von Br den Verlauf noch glatter zu gestalten. — Durch Einw. von Äthylnitrat und Na- oder K-Äthylat auf Benzoylcyanid gewinnt man die Na-Verb. des Phenylisonitroacetonitrils,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{NOONa}$

(WISLICENUS, ENDRES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1757; C. 1902. II. 18), die (in W.) durch Br in ein *Phenylcyanbromnitromethan*,  $C_6H_5 \cdot CBr(NO_2)(CN)$ , übergeht (FLÜRSCHHEIM). — Erwärmt man letzteres gelinde, so entsteht, unter Entw. von Stickoxyd und Br, *Benzoylcyanid*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$ , neben geringen Mengen *p-Nitrobenzoylcyanid* (?) (glänzende, etwas bräunliche Blättchen aus Lg.; F. 112—115°). Das Benzoylcyanid ist ein schwach gefärbtes, in der Kälte in großen Tafeln kristallisierendes Öl von stechendem Geruch; Tafeln aus PAe.; F. 32—34°. In einer Ausbeute von 95% der Theorie erhält man das Benzoylcyanid durch Erwärmen von *Phenylcyanchlornitromethan*,  $C_6H_5 \cdot C \cdot Cl \cdot (NO_2)(CN)$ , welche Verb. durch Einleiten von Cl in die gekühlte, wss. Lsg. des Natriumphenylisonitroacetonitrils gewonnen wird; sie bildet ein leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich beim Aufbewahren bald zers. Mit Phenylhydrazin reagiert die Substanz unter HCN-Abspaltung u. B. von Benzoylphenylhydrazin; eine größere Menge wurde in Benzoylameisensäure verwandelt. Im Gegensatz zu Chlor u. Brom wirkt Jod nicht auf die wss. Lsg. von Natriumphenylisonitroacetonitril ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4169 bis 4171. 12/12. [19/11.] 1908. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Edward Charles Cyril Baly und Konrad Schaefer, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. Teil X. *Ungesättigte Säuren der Benzolreihe* (Teil IX.: Journ. Chem. Soc. London 93. 1747; C. 1908. II. 1995). Bekanntlich sind die Cinnamalmalonsäure und ihre Ester gelb gefärbt, während ihre Alkalisalze farblos sind. Die spektroskopische Unters. der freien Säure, ihres Methylesters u. Na-Salzes ergab aber für alle drei Körper sehr ähnliche Absorptionsspektren, die sich nur durch die Lage unterscheiden, so daß in diesen Verb. kein konstitutioneller Unterschied anzunehmen ist. Wenn nun bei der Umwandlung der S. in das Salz eine Verschiebung des Absorptionsspektrums zum Violett hin eintritt, so wird man annehmen müssen, daß das den H des Carboxyls ersetzende Metall einen Einfluß auf das System von konjugierter Doppelbindungen oder, was dasselbe bedeuten würde, auf die freie Residualaffinität der Carbonylgruppe ausübt. Vergleicht man aber die Absorptionsspektren des Cinnamalacetons,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ , und der Cinnamalessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ , so sieht man, daß die Ersetzung von  $-CH_3$  durch  $-OH$  eine Verschiebung zum Violett hin bewirkt, weil die Restaffinität des Carbonyls zum Teil von der des Hydroxyls gebunden wird, so daß die zur Konjugation mit dem Rest der Molekel befähigte Affinität hierdurch vermindert wird. Diese Abnahme der Restaffinität ist am größten beim leicht ionisierbaren Na-Salz, sehr gering aber, wenn man die Ionisation der freien S. durch Zusatz von Mineralsäure hemmt. Nimmt man an, daß die *Esterbildung* nach dem Schema:  $HO \cdot \overset{\cdot}{C} : O \longrightarrow (HO)_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot OR \longrightarrow O : \overset{\cdot}{C} \cdot OR$  verläuft, so bieten die spektroskopisch ermittelten Zustände der Carbonylgruppe eine Erklärung für die *katalytische Wrkg. der Mineralsäuren bei der Esterifizierung*, welche nämlich durch Verminderung der Ionisation die Restaffinität und damit die Additionsfähigkeit des Carbonyls im Carboxyl steigern. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen Zimtsäure und ihrem Ester wie auch zwischen Benzalmalonsäure und Benzalaceton. Im Original findet man die graphischen Darst. der Absorption von *Cinnamalmalonsäure* in A., in Ggw. von  $NaOC_2H_5$ , von HCl u. in W., *Cinnamalmalonsäuremethylester*, *Zimtsäure* unter verschiedenen Bedingungen, *Zimtsäureäthylester*, *Cinnamalaceton*, *Cinnamalessigsäure*, *Benzalmalonsäure* und *Benzalaceton*. (Proceedings Chem. Soc. 24. 207. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1808—15. Nov. 1908. London. Univ. College. Spektrosk. Lab.) FRANZ.

Luigi Mascarelli, *Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel*. Mol.-Gew.-Bestst. mit *Naphthalin*, *Nonylsäurenethylester*, *Capryl-*, *Heptyl-* und *Capronsäure-*

*methylester* bestätigten für *Cyclohexan*, E. +0,2°, Kp. 81—81,5°, die früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 942; C. 1907. II. 595) ermittelte kryoskopische Konstante, für die *k* im Mittel zu 200 anzunehmen ist. Halogenderivate, wie *p-Dichlorbenzol* und *s-Tribromphenol*, zeigten bei Anwendung von *Cyclohexan* als kryoskopisches Lösungsmittel normales Verhalten, trotzdem das *Tribromphenol* im Molekül ein Hydroxyl aufweist. *Tertiärer Amylalkohol*, *Gärungsamylalkohol*, *sekundärer Butylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Menthol* und *Borneol* zeigen sämtlich in *Cyclohexan* anomales, kryoskopisches Verhalten. Schon in Konzentrationen unter 1% erhält man für die Mol.-Geww. fast die doppelten theoretischen Werte, die mit Erhöhung der Konzentration rasch ansteigen. Ebenso verhielten sich Oxime, wie *Campher*, *Carvon*- u. *Acetophenonoxim*, während andere Oxime, wie *Piperonaldoxim*, *m-Nitrobenzaldoxim* und *Isonitrosocampher*, in *Cyclohexan* bei seinem E. fast unl. sind. *o*-, *m*- und *p-Kresol*, sowie *Thymol* ergaben, wie früher *Phenol*, anormal hohe Werte.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Phloroglucin, Brenzcatechin, Hydrochinon und Eugenol sind unl. in *Cyclohexan*. *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Acetylaceton*, *Acetessigester*, *Acetophenon*, *Benzophenon*, *o*- und *p-Methylcyclohexanon* zeigten in *Cyclohexan*, auch wenn die Beimischung von Enol- zu den Ketonformen bei der Konstitution der untersuchten Verbb., wie z. B. im Falle des Benzophenons, vollständig ausgeschlossen war, durchweg anomales Verhalten. *Phenanthrenchinon* und *Benzoïn* waren unl. in *Cyclohexan*, ebenso *Salicylsäure*. *Essigsäure* und *Benzoessäure* wiesen in *Cyclohexan*, ebenso wie in allen anderen KW-stoffen als Lösungsmittel, assoziierte Moleküle selbst bei geringen Konzentrationen auf. Amide, wie *Acet*-, *Propionamid* etc., sind unl. in *Cyclohexan*, auch die *Anilide* sind wl. *Methylacetamid* verhielt sich normal. *Nitrobenzol*, *o*-, *m*- und *p-Nitrotoluol*, *Nitromethan* u. *Nitroäthan* erwiesen sich als mehr oder weniger assoziiert, und diese Assoziation nahm rasch mit der Konzentration zu. Die Nitroderivate sind im allgemeinen nicht sehr l. in *Cyclohexan*, die Polynitroverbb. noch weniger, *Pikrinsäure* und *Pikrylchlorid* sind ganz unl.

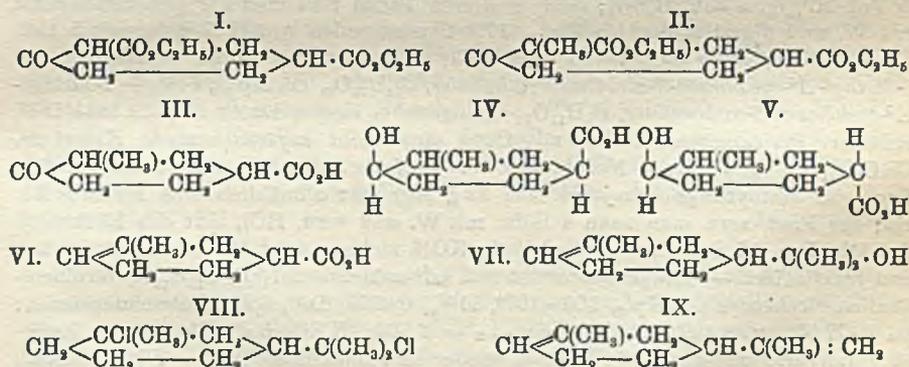
Nach den bisherigen Unterss. ist *Cyclohexan* kein geeignetes kryoskopisches Lösungsmittel, das zur Best. des Mol.-Gew. unbekannter Substanzen dienen könnte, da es Assoziationen bei hydroxyl-, carboxylhaltigen Verbb., Nitrokörpern u. Ketonen bewirkt. *Cyclohexan* ist ein noch stärker assoziierendes Lösungsmittel, als z. B. *Benzol* u. *Naphthalin*. — Zur Vornahme von ebullioskopischen Bestst. wurde zunächst die ebullioskopische Konstante der molekularen Erhöhung von *Cyclohexan* in *Naphthalin*, *Benzil*, *Diphenyl* und *Phenylbenzoat* im Mittel *k* zu 27,53 bestimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 494—98. 8/11.\* 1908. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

**Kenneth Fisher und William Henry Perkin jun.**, *Versuche über die Synthese der Terpene*. Teil I. (Forts.) *Spaltung der dl-1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-4-carbonsäure und Synthese der optisch-aktiven Modifikationen des Terpeneols*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 654; C. 1904. II. 330.) Nachdem jetzt die 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-4-carbonsäure leichter zugänglich geworden ist (Journ. Chem. Soc. London 93. 1416; C. 1908. II. 868), wurde sie in die optisch-aktiven Formen zerlegt, die nach dem früher beschriebenen Verf. in die aktiven Terpeneole verwandelt wurden. Bemerkenswert ist, daß deren Drehungsvermögen,  $[\alpha]_D = \pm$  ca. 46°, mit keinem der bisher aus äth. Ölen isolierten Terpeneole übereinstimmt. Die Darst. der aktiven Limonene gelang aber nicht, weil bei der Abspaltung von W. fast völlige Racemisation eintritt. — Zur Spaltung wird die zur Hälfte mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierte wss.-alkoh. Lsg. der *dl-1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-4-carbonsäure* mit *Brucin* behandelt, worauf sich nach dem Verdampfen des A. das Salz der I-S. abscheidet, aus dem nach dem Erwärmen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die S. durch Ansäuern frei gemacht

wird, um noch mehrfach diesem Verf. unterworfen zu werden. Hierbei erhält man die *l*-Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus PAe. F. ca. 99° u.  $[\alpha]_D = -58^\circ$  zeigt. Die in den Mutterlaugen angereicherte *d*-Säure wird durch eine gleiche, oft wiederholte Behandlung mit Strychnin gereinigt und hat schließlich F. 99° und  $[\alpha]_D = +55^\circ$ . — *l*-1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexencarbonsäureäthylester,  $C_{10}H_{18}O_2$ , aus 20 g l-S. bei viertägigem Stehen mit 150 ccm A. und 10 ccm  $H_2SO_4$ ,  $Kp_{100}$  145–147°,  $[\alpha]_D = -52^\circ$ . — *l*-Terpineol,  $C_{10}H_{18}O$ , entsteht beim Eintragen von 20 g l-Ester in die äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid (aus 11 g Mg) und Zers. des Prod. nach 24 Stdn. mit W. und verd. HCl, F. 35°,  $Kp_{15}$  109–110°,  $[\alpha]_D = -46,6^\circ$ . — *d*-1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexencarbonsäureäthylester,  $C_{10}H_{18}O_2$ ,  $Kp_{100}$  145–147°,  $[\alpha]_D = +50^\circ$ . — *d*-Terpineol, F. 33–35°,  $[\alpha]_D = +44,2^\circ$ . (Proceedings Chem. Soc. 24. 228. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1871–76. Nov. 1908. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.)

FRANZ.

Kenneth Fisher und William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese von Terpenen*. XIII. Teil. *Synthese des Isocarvestrens ( $\Delta^{6,8(9)}$ -*m*-Menthadien) und seiner Derivate*. (XII. Teil: Journ. Chem. Soc. London 93. 573; C. 1908. I. 1780.) Der aus Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäureester (I.) (Journ. Chem. Soc. London 89. 1640; C. 1907. I. 343) darzustellende 1-Methylcyclohexan-6-on-1,3-dicarbonsäureäthylester (II.) liefert bei der Hydrolyse 1-Methylcyclohexan-6-on-3-carbonsäure (III.), deren Reduktion zu einem Gemisch von *cis*- (IV.) u. *trans*-1-Methylcyclohexan-6-ol-3-carbonsäure (V.) führt. Diese SS. können nun über die entsprechenden 6-Bromderivate in 1-Methyl- $\Delta^5$ -cyclohexen-3-carbonsäure (VI.) verwandelt werden, deren Konstitution damit bewiesen ist, daß das aus ihrem Ester u. Methylmagnesiumjodid entstehende  $\Delta^6$ -*m*-Menthenol-(8) (VII.) mit HCl und HBr Carvestrendihydrochlorid (VIII.), resp. -bromid liefert. Aus dem Menthenol sollte nun bei der leicht eintretenden Wasserabspaltung  $\Delta^{6,8(9)}$ -*m*-Menthadien (IX.) entstehen, dessen nahe Verwandtschaft mit dem Carvestren durch den Namen Isocarvestren hervorgehoben werden soll. Die optischen Eigenschaften des Prod. deuten aber auf die Anwesenheit von konjugierten Doppelbindungen; ferner spricht das Verhalten des KW-stoffs gegen Brom und Halogenwasserstoff für eine solche Konstitution; auch konnten die aus Dihydrocarvestrenol (VII.) so leicht entstehenden Derivate des Carvestrens aus Isocarvestren nicht erhalten werden.



Experimentelles. Man läßt die Mischung von 24 g Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäureäthylester, Natriummethylat (aus 2,3 g Na) in Methylalkohol und 17 g Methyljodid bis zum Neutralwerden stehen, mischt dann mit W., zieht mit Ä. aus und kocht den Extrakt mit 10%ig. wss.  $H_2SO_4$  bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entw.;

der mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  übersättigten Lsg. entzieht Ä. *1-Methylcyclohexan-6-on-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Krystalle aus Ä., F. 93–94°,  $\text{Kp}_{20}$  190–200°, wl. in Ä., PAe., ll. in A., Bzl., Chlf., h. W., wl. in k. W. *Oxim*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , wird nach 2-tägigem Stehen der S., in überschüssigem, wss. KOH gel., mit Hydroxylaminchlorhydrat durch verd. HCl gefällt, Nadeln aus W., F. 171–172° (nach dem Erweichen bei 165°), wl. in k., ll. in h. W. *Semicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus der S., in W. gel., und Semicarbazid, kleine Krystalle aus W., F. ca. 200° (Zers.) nach dem Erweichen bei 195°, wl. in A. — Zur Reduktion löst man die Ketosäure in möglichst wenig Soda u. bringt das Dreifache der berechneten Menge frischen Na-Amalgams in mehreren Portionen zur Einw., indem man den Überschuß des Alkalis zeitweilig durch HCl abstumpft; nach dem Verbrauch des Amalgams säuert man an, äthert 10 mal auf der Maschine aus und reduziert den Extrakt noch einmal. Als Hauptprod. der Reduktion entsteht *trans-1-Methylcyclohexan-6-ol-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Krystalle aus Ä., F. 115–117°, destilliert unzers., wl. in k., l. in h. Ä.; liefert beim Erhitzen mit rauchender, wss. HBr die nicht krystallisierende *trans-6-Brom-1-methylcyclohexan-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ . — Zur Isolierung der cis-Verb. erwärmt man die rohe Oxyssäure mit 5 Vol. gesättigten, wss. HBr, zieht nach Zusatz von W. die gebromten SS. mit Ä. aus und kocht sie 2 Stdn. mit 3 Vol. wasserfreiem Pyridin; nun macht man sauer und destilliert mit Dampf, wobei man zunächst das übergelohende Öl u. dann das Destillat sammelt, solange noch saure Rk. zu beobachten ist. Aus dem äth. Extrakt des ersten Destillats scheidet sich nach dem Verjagen des Ä. beim Stehen das *cis-1-Methylcyclohexan-6-ol-3-carbonsäurelacton*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , krystallinisch ab; es bildet Krystalle aus PAe. ( $\text{Kp.}$  35–40°), F. 46–47°, ll. in vielen organischen Fll., wl. in k. PAe.; das Filtrat vom Lacton besteht aus 1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure. Bei der Hydrolyse des Lactons oder durch Ausäthern des zweiten Destillats erhält man *cis-1-Methylcyclohexan-6-ol-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Krusten aus Ä., F. ca. 140–141°; wl. in k., ll. in w. W.; beim Erhitzen entsteht das Lacton; beim Verestern mit A. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht unter Abspaltung von W. 1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäureester (s. u.); beim Auflösen der S. oder des Lactons in konz., wss. HBr entsteht *cis-6-Brom-1-methylcyclohexan-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ , als krystallinisch erstarrendes Öl, F. ca. 53°, ll. in vielen Medien.

Zur Darst. der 1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure erwärmt man die rohe Oxyssäure mit 5 Vol. rauchender HBr und löst die entstandene, gebromte S. in 5 Vol. 20%ig. alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; nach mehreren Tagen fällt man die gebildeten Ester mit W. und digeriert den bis  $\text{Kp}_{100}$  175° übergelohenden Anteil 5 Stdn. mit 5 Vol. Diäthylanilin; nach Zusatz von verd. HCl, äthert man aus und fraktioniert. — *1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäureäthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Öl,  $\text{Kp}_{100}$  146°. — *1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , unangenehm riechendes Öl,  $\text{Kp}_{100}$  184–186°, reduziert Permanganat, liefert mit Ozon eine nicht krystallisierende Ketosäure.  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W. — Nach Zusatz von 27 g Ester zur äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid (aus 12 g Mg) tritt allmählich eine lebhaftere Rk. ein; das Prod. zers. man nach 4 Stdn. mit W. und verd. HCl, läßt den Rückstand der äth. Lsg. 12 Stdn. mit methylalkoh. KOH stehen, setzt W. hinzu, äthert aus und fraktioniert. — *Dihydroisocarvestrenol* [ $\Delta^6$ -m-Menthenol (8)],  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , terpineol-ähnlich riechendes Öl,  $\text{Kp}_{20}$  106–107°,  $D_{20}^{20}$  0,9376,  $D_{20}^{20}$  0,9359, Brechungsindex:  $\mu_\alpha$  1,477 51,  $\mu_\gamma$  1,493 12,  $\text{Dispersion}_{\gamma-\alpha} = 2,566$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt die Lsg. in Essigsäureanhydrid violett, das in Blau u. wieder in Violett übergeht. — *Nitrosochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$ , aus 2 ccm Dihydroisocarvestrenol, bei zweimaliger Behandlung mit 10 ccm 10%ig. Äthylnitrit u. 2 ccm konz. HCl bei  $-10^\circ$ , Krystalle, F. 125° (Zers.), wl. in A., Bzl., Essigester. — Dihydroisocarvestrenol liefert beim Schütteln mit 5 Vol. konz. HCl *Carvestrendihydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ , Nadeln aus Methylalkohol, F. 52,5°, oder mit 8 Vol. konz. HBr *Carvestrendihydrobromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ , Nadeln

aus Methylalkohol, F. 48—49°; beim Schütteln von 5 ccm mit 600 ccm W. und 10 ccm  $H_2SO_4$  entsteht *cis-Tetrahydrocarvestrendiol*,  $C_{10}H_{20}O_2$ , wollige M. aus Ä., F. 94°. — Läßt man die Mischung von 21 g Dihydroisocarvestrenol und der äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid (aus 15 g Mg) 4 Tage stehen, so erhält man nach Zusatz von W. u. verd. HCl ein Öl, das in zwei Fraktionen zerlegt werden kann. Die niedriger sd. ist *Isocarvestren* ( $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien),  $C_{10}H_{18}$ , Öl, Kp.<sub>766</sub> 176 bis 177°, Kp.<sub>300</sub> 140°, D.<sub>20</sub><sup>30</sup> 0,8496, D.<sub>20</sub><sup>40</sup> 0,8481, Brechungsindex:  $\mu_\alpha$  1,47799,  $\mu_\gamma$  1,49893; die Mol.-Refr. ist noch größer als die des  $\Delta^{2,8(9)}$ -p-Menthadiens mit konjugierten Doppelbindungen; addiert nur ca. je 1 Mol. Br<sub>2</sub>, HCl, HBr, doch wurden die Prodd. nicht isoliert. — Die höhere Fraktion ist ein Diterpen, das *Disocarvestren* genannt wird;  $C_{20}H_{32}$  ist ein farbloser Sirup, Kp.<sub>30</sub> 188—190°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 228. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1876—93. Nov. 1908. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.)

FRANZ.

**M. Mücke**, *Die Stammpflanze des Ylang-Ylangöles und seine Gewinnung*. Als Stammpflanze des Ylang-Ylangbaumes bezeichnet Vf. die auf dem malayischen Archipel beheimatete Anonaceae Cananga odorata Hook. f. A. Thoms., die jetzt nicht nur auf den Philippinen in Manila, sondern auch auf Réunion, in Indochina und Indien, auf den Seychellen und neuerdings sogar auf Jamaika mit gutem Erfolge kultiviert wird. Vf. macht Angaben über die Kulturbedingungen des Baumes und die Ernte seiner Blüten, bespricht die Gewinnung des äth. Öles daraus — die in beschränktem Umfange auch durch Enflourage geschehen soll —, dessen Verwendung, Verälschung, Eigenschaften und Zus. (siehe darüber besonders BACON, C. 1908. II. 945), und erörtert schließlich den bei dem ziemlich hohen Preise des Öles aus der Kultur des Baumes zu erwartenden Nutzen.

Kulturverss. mit Ylang-Ylang in Amani (Deutsch-Ostafrika) haben bisher zu keinem Ergebnis geführt, offenbar wegen Überschreitung der Höhengrenze; im Sigitale haben zweijährige Bäume in einer Höhe von 450 m geblüht. (Der Pflanzler 4. 257—65. 24/12. [17/10.] 1908.)

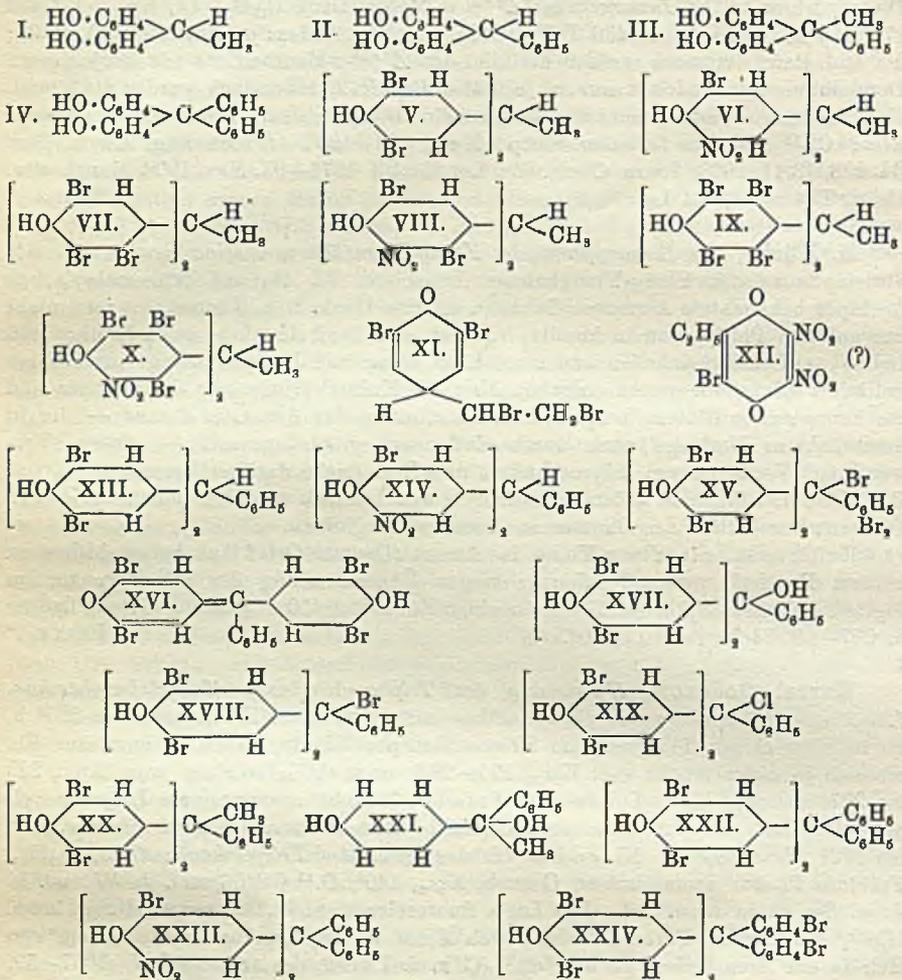
HELLE.

**Marcel Godchot**, *Hydrierung des Triphenylmethans: Tricyclohexylmethan*. Leitet man Dämpfe von Triphenylmethan mit Hilfe eines H-Stromes über 220° h. Ni in einer Geschwindigkeit von 20 ccm Gas pro Minute, so erhält man eine Fl., die sich in einen Anteil vom Kp.<sub>30</sub> 175—222° und einen solchen vom Kp.<sub>30</sub> 223 bis 227° zerlegen läßt. Die letztere Fraktion besteht aus unreinem Dicyclohexylphenylmethan. Durch nochmaliges Überleiten der ersten Fraktion vom Kp.<sub>30</sub> 175 bis 222° über 180° h. Ni erhielt Vf. das gesuchte *Tricyclohexylmethan*,  $C_{18}H_{34}$ . Farblose Fl. von aromatischem Geruch, Kp.<sub>30</sub> 140°, D.<sub>13</sub> 0,8406, unl. in W., wl. in A. u. Eg., ll. in Ä. u. Bzl. Die Lsgg. fluorescieren nicht. Erzeugt mit h. konz.  $H_2SO_4$  eine braune Färbung, wird durch Brom in  $CS_2$ -Lsg. unter Abspaltung von HBr in ein Bromderivat verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1057—59. [30/11.\* 1908.]

DÜSTERBEHN.

**Th. Zincke**, *Über die Einwirkung von Brom auf Alkyl- und Arylderivate des Diphenolmethans*. Wie die bisherigen Unterss. gezeigt haben (vgl. ZINCKE, GOLDMANN, LIEBIGs Ann. 362. 201; C. 1908. II. 942) verhält sich ein dem Methankohlenstoff alkyliertes *Diphenolmethan* gegen Brom ganz anders als das *Diphenolmethan* selbst. Die Unterss. wurden jetzt auf folgende Verbb. (I—IV.) ausgedehnt. Aus dem *Diphenolmethylemethan* (I.) entsteht in Lsg. höchstens ein Octobromid, während ohne Lösungsmittel Spaltung unter B. von *Tetrabromphenol* und *p-Äthylphenolpseudotetrabromid* eintritt. Im Gegensatz zu *Diphenolmethan* läßt sich *Diphenolmethylemethan* nicht in ein zugehöriges Pseudobromid überführen.

Das *Diphenolphénylmethan* (II.) liefert eine Heptabromverb., die leicht unter Verlust von 2 Atomen Brom in ein Pseudobromid und weiter in ein Methylenchinon übergeht. Weitere Substitution oder Spaltung durch Brom scheint nicht möglich zu sein. Beim *Diphenolmethylphenylmethan* (III.) und *Diphenoldiphenylmethan* (IV.) ist ebenfalls keine Spaltung durch Brom zu beobachten.



Experimenteller Teil. 1. Über die Einwirkung von Brom auf Diphenolmethylmethan. (Gemeinsam mit K. Henke) *Diphenolmethylmethan* (I.). Darst. 100 g Acetaldehyd u. 800 g Phenol werden unter starkem Schütteln u. guter Kühlung mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und bleiben nach längerem Schütteln 2 Tage stehen. Lange Nadeln aus Bzl.-Bzn. F. 122°; ll. in A. und Eg., zwl. in Bzl., wl. in Bzn. und W. — *Tetrabromdiphenolmethylmethan*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4$  (V.). Aus 20 g Diphenolmethylmethan in 30 ccm Eg. bei langsamer Zugabe von 20 ccm Brom unter Eiskühlung. Derbe, warzenförmig gruppierte Kristalle aus Bzl.-Bzn. F. 140–141°; zll. in Eg. und Bzl., ll. in A. und Ä. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_4$ . Mit Anhydrid und Natriumacetat. Dicke, weiße Blättchen aus

A. F. 130—131°; zll. in Eg., l. in A. — *Dinitrodibromdiphenolmethylmethan*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$  (VI.). Aus 10 g Tetrabromid in 50 ccm Eg. mit überschüssigem  $NaNO_2$  bei 6-stdg. Stehen. Darbe, gelbe Krystalle aus Eg. F. 172°; wl. in A. u. Bzn. Alkalisalz, rot, wl. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und Natriumacetat. Gelbliche Krystalle aus Eg. F. 174—175°. — *Hexabromdiphenolmethylmethan*,  $C_{14}H_6O_2Br_6$  (VII.). Aus 10 g Tetrabromid mit 15 g Brom und 30 ccm  $CCl_4$  im Rohr bei 100° (5—6 Stdn.). Weiße Blätter oder monokline Krystalle aus Bzl.-Bzn. oder aus Eg. F. 169—170°; wl. in Bzn., zll. in Eg. und Bzl., ll. in A. und Ä. — *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{12}O_4Br_6$ . Mit Anhydrid und  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Eg. F. 182—183°. — *Dinitrotetradibromdiphenolmethylmethan*,  $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$  (VIII.?). Aus dem Hexabromderivat in Eg. mit überschüssigem Natriumnitrit. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 145° unter Zers.; ll. in A. und Bzl., zwl. in Eg. Alkalisalze, wl., rot. — *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{12}O_8N_2Br_4$ . Mit Anhydrid und konz.  $H_2SO_4$ . Gelbliche Nadeln aus Bzl.-Bzn. F. 123°. — *Octobromdiphenolmethylmethan*,  $C_{14}H_6O_2Br_8$  (IX.). Aus 10 g Hexabromid und 15 g Brom ohne Lösungsmittel bei 160—180°. Wasserhelle Prismen aus Bzl.-Bzn. Nadeln aus Eg. F. 227—228°; zll. in Bzl. und Eg., ll. in A. und Ä. — *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{10}O_4Br_8$ . Mit Anhydrid u.  $H_2SO_4$ . Nadeln aus Eg. F. 205—206°. — *Dinitrohexabromdiphenolmethylmethan*,  $C_{14}H_6O_8N_2Br_6$  (X.). Aus dem Octobromid in Eg. beim Erwärmen mit  $NaNO_2$ . Gelbe Blättchen aus Eg. F. 233° unter Zers.; zll. in A., Ä., Bzl., zwl. in Eg. Alkalisalze, gelbrot, wl. — *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{10}Br_6 \cdot O_8N_2$ . Mit Anhydrid und  $H_2SO_4$ . Krystallinisches Pulver aus Bzl. F. 252—254°; wl. in A. und Eg., zll. in Bzl.

Von den beschriebenen Bromverb. des Diphenolmethylmethans läßt sich nur das Tetrabromid durch Brom spalten. Läßt man dasselbe mit Brom stehen, so entsteht das schon bekannte *Pseudobromid des p-Äthylphenols*,  $C_8H_6OBr_4$  (XI) (Nädelchen vom F. 124°) und *Tetrabromphenol* (Nadeln vom F. 112—113°). — *Acetylverb.* des Tetrabromphenols,  $C_8H_4O_2Br_4$ . Mit Anhydrid und Acetat. Weiße Blättchen aus verd. Eg. oder Nadeln aus Bzn. F. 104—105°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Salpetersäure lassen sich alle drei Bromderivate spalten. — *Tetradibromdiphenolmethylmethan* liefert in Eg. bei Zusatz von  $HNO_3$  (D. 1,4) neben öligen Prodd. *2,6,4-Dibromnitrophenol* u. eine *Verb. C\_8H\_6O\_8N\_2Br*, vielleicht *Bromdinitroäthylchinon* (XII.). Hellgelbe Nadeln aus Bzn. F. 102—103°; zll. in Eg. und Bzl., unl. in Soda, l. in Alkali unter Zers. Dasselbe Tetrabromderivat liefert beim Eintragen in  $HNO_3$  (D. 1,5) unter guter Kühlung *2,4,6-Bromdinitrophenol* und *Dibrombenzochinon*. — *Hexabromdiphenolmethylmethan* in Eg. liefert bei der Spaltung mit  $HNO_3$  (D. 1,4) neben einer nicht isolierbaren, chinonartigen *Verb.* ein *Dibromnitroäthylphenol*,  $C_8H_7O_8NBr_2$ , dessen Konstitution noch nicht sicher ist. — Gelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn. Sintern bei 145°. F. 160° unter Zers.; zll. in Eg. und Bzl. Alkali- und  $NH_4$ -Salze, tiefrot, wl. — *Acetylverb.*,  $C_{10}H_8O_4N_2Br$ . Mit Anhydrid und  $H_2SO_4$ . Gelbliche Nadeln aus Bzl.-Bzn. F. 96—98°. — *Octobromdiphenolmethylmethan* wird erst beim Erwärmen gespalten, und zwar unter B. verschiedener Verb. Isoliert wurde eine *Verb. C\_8H\_4O\_4NBr\_8* (?), die aber noch nicht näher untersucht worden ist. Gelbliche Blättchen aus Eg. F. 233° unter Zers. Alkalisalz, gelbrot, wl.

2. Über die Einwirkung von Brom auf Diphenolphenylmethan. (Gemeinsam mit W. Wollenberg.) *Diphenolphenylmethan* (II.). Darst. Ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd mit 36 g Phenol wird unter guter Kühlung langsam mit 8 ccm Schwefelsäure (4 Tle.  $H_2SO_4$  + 1 Tl. W.) versetzt u. geschüttelt. Krystalle aus verd. A. Liefert in 30 Tln. Chlf. mit der berechneten Menge Brom unter gelindem Erwärmen *Tetrabromdiphenolphenylmethan*,  $C_{18}H_{12}OBr_4$  (XIII.). Farblose Nadeln oder Prismen aus Eg. F. 160—161°; ll. in Aceton und Chlf., zll. in A., zwl. in Eg. Farblos und unzers. l. in Alkali, tiefrot in konz.  $H_2SO_4$ . — *Diacylverb.*,  $C_{22}H_{16}O_4Br_4$ . Mit Anhydrid und Natriumacetat. Weiße Blättchen aus Essig-

säure. F. 165°. Die Tetrabromverb. in Eg. liefert beim Stehen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) 2,6,4-Dibromnitrophenol. Versetzt man das Tetrabromderivat in Eg. mit überschüssigem  $\text{NaNO}_2$ , so entsteht Dibromdinitrodiphenolphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2$  (XIV.). Gelbe Nadeln aus Eiaessig. F. 161°. Alkalisalze: Rot, wl. K-Salz. Nadeln aus Alkohol. — Pentabromdiphenolphenylmethanperbromid (XV.). Aus Diphenolphenylmethan in 10 Teilen Eg. mit überschüssigem Brom unter schließlichem Erwärmen. Dunkelrote, grün glänzende Krystalle. Liefert beim Kochen mit Aceton ein Pseudobromid und weiter Dibromphenylldibrommethylenchinon (Phenyltetrabromoxybenzylidenchinon),  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Br}_4$  (XVI.). Braunrotes, krystallinisches Pulver. Zers. sich über 270°, ohne zu schm.; unl. in A., Ä., swl. in Eg. u. Bzl. — Na-Salz. Dunkelgrüne, metallisch glänzende Nadelchen, unl. in W., tiefblau l. in Aceton. Addiert W., A. etc., aber schwieriger als die früher untersuchten Benzylidenchinone. — Verb.  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{Br}_4$  (XVII.). Aus vorstehendem Chinon beim Kochen mit Aceton und etwas W. und Alkali. Weißes, amorphes Pulver beim Ansäuern. Farblos l. in Soda und Alkalien, tiefrot in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{Br}_4$ . Aus dem Chinon beim Stehen in Methylalkohol mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Weißes, amorphes, unbeständiges Pulver. Farblos l. in Alkali. Bei der Reduktion mit HJ liefert das Chinon Tetrabromdiphenolphenylmethan zurück. — Pseudopentabromdiphenolphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{Br}_5$  (XVIII.). Aus dem Perbromid (XV.) beim Anreiben mit wenig Aceton oder aus dem Chinon (XVI.) beim Stehen mit HBr-Eg. Weiße Nadeln, die sehr leicht HBr verlieren. — Pseudochlortetrabromdiphenolphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{ClBr}_4$  (XIX.). Aus dem Chinon (XVI.) durch Addition von HCl. Weiße Nadeln. Leicht zersetzlich.

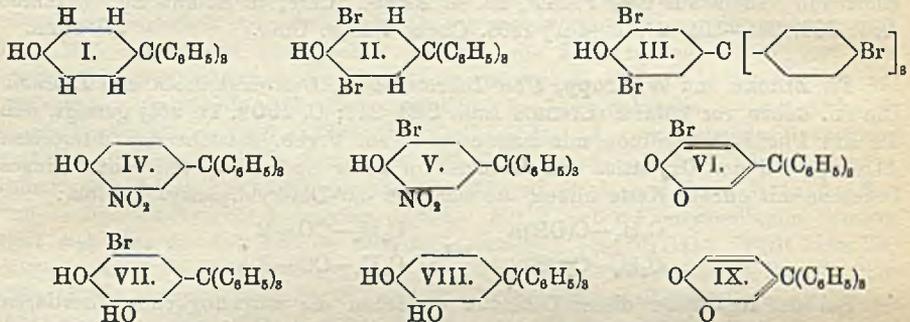
3. Über die Einwirkung von Brom auf Diphenolphenylmethan und Diphenoldiphenylmethan. (Gemeinsam mit E. Wugk.) Diphenolphenylmethan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (III.). Darst. Acetophenon mit 3 Tln. Phenol gemischt wird mit HCl gesättigt u. verschlossen 14 Tage bei 30–40° unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Derbe, weiße Nadeln aus Bzn.-Bzl. F. 187–188°; ll. in A., Ä., Bzl. Alkalisalze, gallertartig, l. in viel W. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt Rotfärbung. — Acetylverb.,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Mit Anhydrid und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln aus Eg. F. 179°. — Tetrabromdiphenolphenylmethan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_4$  (XX.). Aus 10 g Diphenolphenylmethan in 50 ccm w. Eg. mit 25 g Brom in etwas Eg. Farblose, derbe Krystalle aus Eg. F. 194°; zll. in Bzl., Ä., A. und h. Eg. Farblos l. in Alkali. — Acetylverb.,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_4$ . Mit Anhydrid und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen aus verd. Eg. F. 96–98°. Weitere Einw. von Brom auf das Tetrabromid lieferte keine definierbaren Verb. Mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) entsteht als Endprod. 2,4,6-Dinitrophenol; ein o-Chinonderivat wurde nicht beobachtet. — p-Phenolphenylmethylcarbinol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (XXI.), wurde einmal aus Acetophenon und Phenol in oben geschilderter Weise, später aber nicht wieder erhalten. Weiße Krystalle aus Bzl.-Bzn. F. 186 bis 187°; ll. in A., Ä., Eg. Läßt sich mit Phenol leicht zum Diphenolderivat kondensieren. — Acetylverb. Mit Anhydrid u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Weiße Nadeln. F. 178°. Brom in Eg. liefert leicht ein Tribromderivat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_3$ . Weiße Nadeln aus Bzl.-Bzn. F. 194°; zll. in A., Eg., Bzl.

Diphenoldiphenylmethan (IV.). Aus 30 g Benzophenonchlorid und 40 g Phenol durch dreitägiges Erhitzen im Wasserbad. Krystalle aus Eg. — Tetrabrom-p-diphenoldiphenylmethan,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_4$  (XXII.). Aus 10 g Diphenoldiphenylmethan in 100 g Eg. mit 20 g Brom. Weiße Nadeln aus Bzl.-Bzn. F. 202°; zll. in Eg. und Bzl. — Acetylverb.,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_4$ . Nadeln aus A. F. 190°. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  entsteht zunächst anscheinend ein Orthochinon, dann 2,4,6-Dinitrophenol. — Dinitrodibrom-p-diphenoldiphenylmethan,  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2$  (XXIII.). Aus dem Tetrabromid in 10 Tln. Eg. mit 0,4 Tln.  $\text{NaNO}_2$  (12 Std.). Gelbe Blättchen aus Bzl.-Bzn. F. 196–197°; zwl. in Lg. und A. — Acetylverb.,  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2$ . Mit Anhydrid und

$H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus A. F. 166°. — *Hexabrom-p-diphenoldiphenylmethan*,  $C_{25}H_{14}O_2Br_6$  (XXIV.). Aus 1 g Tetrabromid bei 24-stdg. Stehen mit 1 ccm Brom. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 286–290°; ll. in Aceton und Chlf. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° tritt keine Einw. ein. — *Acetylverb.* Mit Anhydrid und  $H_2SO_4$ . Weiße Blättchen aus A. F. 170°. (LIEBIGS Ann. **363**. 246–83. 23/11. [4/8.] 1908. Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke u. E. Wugk, *Über die Einwirkung von Chlor, von Brom und von Salpetersäure auf Phenoltriphenylmethan*. Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an die vorhergehende an. Auf die Möglichkeit einer Spaltung durch Brom u. die B. von Pseudobromiden war hier nicht zu rechnen, aber auch die erwartete B. von Chinitrolen, Chinolen und p-Chinonderivaten ließ sich nicht erreichen, wohl aber gelang es, gut charakterisierte o-Chinonderivate zu erhalten.

Experimenteller Teil. *Phenol-4-triphenylmethan* (I.). Aus 12 g Triphenylcarbinol und 30 g Phenol in 250 ccm Eg. mit 50 g konz.  $H_2SO_4$  (Kühlung) bei 24-stdg. Stehen. Grauweiße Krystalle. — *2,6-Dibromphenol-4-triphenylmethan*,  $C_{25}H_{18}OBr_2$  (II.). Aus 20 g Phenoltriphenylmethan in 50 ccm Chlf. mit 20 g Brom ohne Kühlung. Weiße Nadeln oder Blätter aus Eg., F. 168°; ll. in Bzl., A., Chlf. und h. Eg. Na-Salz, wl. in W. *Acetylverb.*  $C_{27}H_{20}O_2Br_2$ . Mit Anhydrid u.  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Eg. 177°. — *2,6-Dibromphenol-4-tribromphenylmethan (Pentabrom-p-phenoltriphenylmethan)*,  $C_{25}H_{12}Br_5O$  (III.). Aus 1 g Dibromderivat u. 1 ccm Brom



bei 24-stdg. Stehen. Weiße Kryställchen aus Bzl., F. 267–271°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Na-Salz, wl. in W. *Acetylverb.*  $C_{27}H_{17}O_2Br_5$ . Mit Anhydrid und  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus A. Die weitere Einw. von Brom ergab keine sicheren Resultate. — *2,6-Dichlorphenol-4-triphenylmethan*,  $C_{25}H_{18}OCl_2$  (analog II.). Die Suspension von 10 g Phenoltriphenylmethan in 50 ccm Chlf. wird mit Cl gesättigt und einige Stunden stehen gelassen. Weiße Nadeln aus Eg., F. 135°, ll. in Chlf., Bzl., A., Ä. Weitere Einw. von Cl liefert keine einheitlichen Prodd. *Acetylverb.*  $C_{27}H_{20}O_2Cl_2$ . Mit Anhydrid u.  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Eg., F. 180°. — *2-Nitrophenol-4-triphenylmethan*,  $C_{25}H_{10}O_2N$  (IV.). Aus 2 g Phenoltriphenylmethan in 100 ccm Eg. beim Stehenlassen mit 2 ccm  $HNO_3$  (D. 1,4) oder aus 2 g Phenoltriphenylmethan in 100 ccm Ä. mit 10 ccm W., 5 ccm Eg. u. 5 g  $NaNO_2$ . Gelbe Blättchen aus A., F. 183–184°, ll. in Chlf., Bzl., Ä., zwl. in Eg. u. A. *Acetylverb.*  $C_{27}H_{21}O_4N$ . Mit Anhydrid u.  $H_2SO_4$ . Gelbliche Nadeln aus A., F. 152°. — *2,6-Nitrobromphenol-4-triphenylmethan*,  $C_{25}H_{16}O_3N$  (V.). Aus der Dibromverb. in 10–12 Tln. Eg. mit  $\frac{1}{2}$  Tl.  $NaNO_2$ . Gelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 188°, zll. in A., Eg., Bzl. Alkalisalze: braunrot, wl. in W., Nadeln aus verd. A. — *Acetylverb.*  $C_{27}H_{20}O_4NBr$ . Mit Anhydrid u.  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Eg., F. 169–170°.

Die vorstehende Dibrom- u. Dichlorverb. liefern bei der Oxydation mit  $HNO_3$ ,

o-Chinone und als Zwischenprodd. anscheinend Nitrohalogenverb. Auch die Nitrobromverb. liefert ein o-Chinon. — 4-Triphenylmethyl-6-brom-1,2-benzochinon,  $C_{26}H_{17}O_2Br$  (VI.). Aus 2 g der Dibromverb. in 10 ccm Eg. von  $40^\circ$  mit 1 ccm  $HNO_3$  (D. 1,5). Rote, goldglänzende Nadeln aus Eg., F.  $230^\circ$ , zll. in w. Bzl. und Eg. — 4-Triphenylmethyl-6-brom-1,2-dioxybenzol,  $C_{26}H_{19}O_2Br$  (VII.). Aus dem vorstehenden Chinon in 10 Tln. Eg. mit 1,5 Tln. Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) beim Stehen. Fast weiße Nadeln aus Bzl., F.  $175^\circ$ , zll. in den meisten Lösungsmitteln außer Benzin. Farblos l. in Alkali. Diacetylverb.  $C_{29}H_{23}O_4Br$ . Mit Anhydrid u.  $H_2SO_4$ . Blättchen aus A., F. 135—136°. — 4-Triphenylmethyl-6-chlor-1,2-benzochinon,  $C_{26}H_{17}O_2Cl$  (analog VI.). Aus 2 g der Dichlorverb. in 10 ccm Eg. bei  $40^\circ$  mit 1 ccm  $HNO_3$  (D. 1,5). Hellrote, goldglänzende Nadeln aus Eg., F.  $229^\circ$ , zll. in Bzl. u. Chlf. — 4-Triphenylmethyl-6-chlor-1,2-dioxybenzol,  $C_{26}H_{19}O_2Cl$  (analog VII.). Analog der entsprechenden Bromverb. dargestellt. Weiße Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 190—191°; ll. in Eg., A., Bzl. — 4-Triphenylmethyl-1,2-dioxybenzol,  $C_{26}H_{21}O_2$  (VIII.). Aus 5 g Triphenylcarbinol und 5 g Brenzcatechin in 150 ccm Eg. durch Zutropfen von 25 g konz.  $H_2SO_4$  und Stehenlassen (24 Stdn.). Weiße Nadeln oder Blättchen aus Eg., F. 262 bis  $263^\circ$ , ll. in Ä., zwl. in A. und Eg. Alkalisalze wl. Liefert mit Brom die vorstehend beschriebene Bromverb. vom F.  $175^\circ$  (VII.). Diacetylverb.  $C_{29}H_{23}O_4$ . Mit Anhydrid und  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Eg., F. 197—198°. — 4-Triphenylmethyl-1,2-benzochinon,  $C_{26}H_{19}O_2$  (IX.). Aus 1 g vorstehender Dioxyverb. in 10 ccm A. von  $50^\circ$  mit einigen Tropfen  $HNO_3$  (D. 1,5) unter Selbsterwärmung. Blattrote, grünlich glänzende Nadeln aus Eg., F.  $217^\circ$ , zll. in Aceton, Chlf., h. A. und Eg. (LIEBIGS Ann. 363. 284—301. 23/11. [4/8.] 1908. Chem. Inst d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und W. Tropp, *Über Diacetophenon, Didesoxybenzoin und Dibenzil*. Die Vff. haben vor kurzem (LIEBIGS Ann. 362. 242; C. 1908. II. 951) gezeigt, daß die aus Phenanthrenchinon mit magnesiumorgan. Verb. entstehenden ditertiären Alkohole bei der Oxydation mit Chromsäure unter Sprengung des einen Ringes Diketone mit offener Kette bilden, die sich von o,o'-Dialkyldiphenyl ableiten:

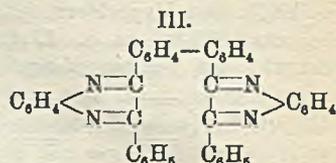
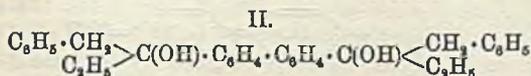
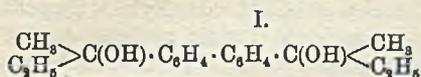


Bei der Reduktion dieser Diketone entstehen die ursprünglichen ditertiären Alkohole zurück, der Ring wird also wieder hergestellt. Die B. von stereoisomeren Alkoholen, wie sie WERNER u. GROB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2892; C. 1904. II. 1309) beobachtet haben, konnte hier nicht konstatiert werden.

Experimenteller Teil. o,o'-Diacetophenon (o,o'-Diacetyldiphenyl),  $C_{18}H_{14}O_2 = CH_3-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_3$ . Aus Dimethyldioxydihydrophenanthren in 10 Tln. h. Eg. mit der nötigen Menge 10%ig. wss. Chromsäurelsg. Farblose, anscheinend monokline Prismen oder Blättchen aus Eg. oder A., F.  $84^\circ$ , ll. in w. A., Eg. und Bzl. — Dioxin,  $C_{16}H_{16}O_2N_2$ . Beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge in alkoh. Lsg. Farblose Nadeln aus Eg., F.  $212^\circ$  unter Zers., ll. in w. A. und Eg. — Phenylhydrazon,  $C_{28}H_{26}N_4$ . B. in essigsaurer Lsg. Hellgelbe Krystalle aus Bzl.-Bzn., F.  $178^\circ$ , ll. in Bzl., wl. in A. u. Eg. — Ditertiärer Alkohol  $C_{30}H_{26}O_2$  (I.). Aus dem Keton mit einer äth. Lsg. von Magnesiumäthylbromid durch schließliches Erwärmen und Zers. mit Eiswasser und verd.  $H_2SO_4$ . Farblose Prismen aus verd. A., F. 119—120°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Reduziert man das Diacetophenon in 25 Tln. A. mit Zinkstaub u. verd. Salzsäure, so entsteht Dimethyldioxydihydrophenanthren zurück.

o,o'-Didesoxybenzoin (o,o'-Diphenylacetyldiphenyl),  $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-C_6H_5$ . Aus Dibenzyldioxydihydrophenanthren in h. Eg. mit 10%ig. wss. Chromsäurelsg. Blättchen aus Eg., F. 139—140°, wl. in A. u. k. Eg.,

ll. in Bzl. und Chlf. Beim Kochen mit  $\text{CS}_2$  und KOH tritt eine intensiv gelbrote Färbung ein. — *Dioxim*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ . Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 108 bis 111°, ll. in Ä., A., Eg. u. Bzl. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_4$ . Gelbliche Blättchen



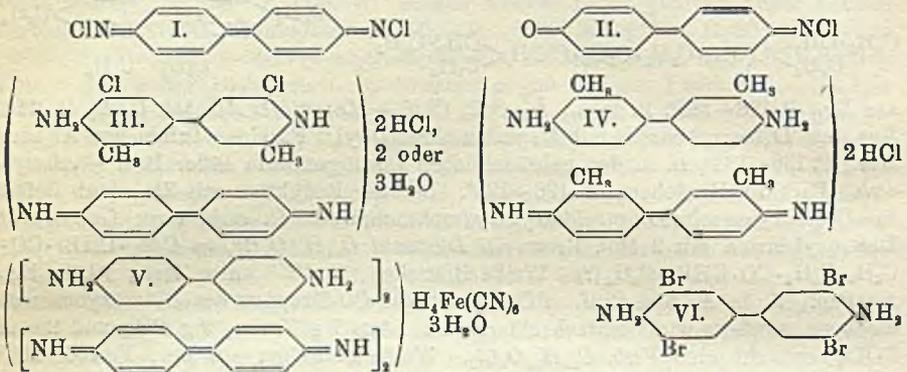
aus Eg., F. 188—189°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. — *Ditertiärer Alkohol*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (II.). Aus dem Didesoxybenzoin mit Magnesiumbromäthyl. Farblose Tafeln aus A. oder Bzn., F. 130—131°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Bzn. — *Acetylverb.* Farblose Blättchen, F. 126—128°. Bei der Reduktion mit Zinkstaub liefert das Didesoxybenzoin *Dibenzylidioxidydrophenanthren*. In essigsaurer Lsg. liefert Didesoxybenzoin mit 2 Mol. Brom ein *Dibromid*  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (?). Weiße Blättchen, F. 195° unter Zers., wl. in Eg., A., Bzn., ll. in Ä. und Chlf.  $\text{PCl}_5$  greift die CO-Gruppen des Didesoxybenzoinis nicht an, sondern wirkt einfach chlorierend. Aus 1 g Keton, 3 g  $\text{PCl}_5$  und 2 ccm  $\text{POCl}_3$  entsteht eine *Verb.*  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Weiße Blättchen aus Eg., F. 196—200° unter Zers., zwl. in Ä., Bzl., A., zll. in heißem Eg. — *Isonitrosodidesoxybenzoin*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C(NOH)} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - ]_2$ . 0,2 g Natrium in 4 g absol. A. werden mit 1,8 g Amylnitrit und allmählich mit 3 g gepulvertem Didesoxybenzoin versetzt. Man läßt über Nacht kühl stehen und fällt die filtrierte Lsg. mit W. und HCl. Sternförmig angeordnete, weiße Nadelchen aus Eg., F. 196°, ll. in A., Ä., Eg., unverändert l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Na-Salz: gelblich, in Lsg. goldgelb. — *o,o'-Dibenzil*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus vorstehender Isonitrosoverb. in 10 Tln. Eg. beim Erwärmen mit 5 Tln. verd. Salzsäure. Schwefelgelbe, rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 120°, wl. in A. und Bzn., ll. in Ä., Bzl. und h. Eg., dunkelgrün l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit 2 Mol. o-Phenylendiamin kondensiert sich das o,o'-Dibenzil zu dem *Dichinoxalin*  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4$  (III.). Fällt beim Zusammenfügen der Komponenten in h. Eg. sofort aus. Kristalle aus Eg., F. über 300°. Färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot, mit W. verschwindet die Färbung wieder. (LIEBIGS Ann. 363. 302—12. 23/11. [4/8.] 1908. Marburg. Chem. Inst. der Univ.)

POSNEE.

Wilhelm Schlenk, *Über chinoide Biphenyllderivate*. (Mitbearbeitet von Angelo Knorr.) Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darst. der bisher unbekanntem *Chinonchlorimide* und *Chinondichloridimide der Biphenylreihe*. Die Darst. der zugehörigen einfachen Chinonimine gelang nicht. Die Oxydation von Benzidin führt nicht zum Diphenochinondiimin, sondern zu Azoverbb. Auch die gemäßigte Reduktion der Chlorimide führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Die Vff. studieren ferner die Natur der schon von früheren Forschern beobachteten blauen, primären Oxydationsprodd. des Benzidins, und zwar speziell, indem sie von den o-halogen-substituierten Benzidinen und o-Tolidinen ausgehen, für welche sie eine allgemeine Darstellungsweise angeben.

1. Chinonchlorimide. Der altbekannte, schon von ZININ beschriebene, rotbraune Nd., der bei der Einw. von Chlor oder Hypochlorit auf salzsaure *Benzidin*-lsg. entsteht, ist nach vorliegender Unters. *Diphenochinondichloridimid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$  (I.). Die Lsg. von 10 g Benzidin in 30 ccm konz. Salzsäure und 1 l W. wird auf 5 l verd. u. mit 3 Mol. NaOCl in stark verd. Lsg. versetzt. Der Nd. muß schnell mit A. u. Ä. getrocknet werden. Rotbraunes, amorphes Pulver. Verpufft bei ca. 135°, unl. in W. Läßt sich in geringer Menge aus Xylol umkristallisieren. Die trockene

Verb. zers. sich mit  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  explosionsartig; die feuchte Substanz l. sich mit roter Farbe. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht wieder Benzidin. — *Ditoluchinondichloridiimid*,  $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$  (analog I.) entsteht in gleicher Weise aus *o-Tolidin* und Hypochlorit. Rubinrote Nadelbüschel aus Chlf. oder Xylol. Verpufft bei ca.  $163^\circ$ , wl. in A. Liefert bei der Reduktion leicht Tolidin zurück. Analog entsteht aus *p-Amino-p'-oxydiphenyl Diphenochinonchlorimid*,  $C_{15}H_8ONCl$  (II.) als



rötlichbrauner Nd., der sich aber nicht reinigen läßt u. sehr unbeständig ist. Verpufft beim Erhitzen oder beim Befeuchten mit konz. SS. Reduktion liefert Amino-oxydiphenyl zurück.

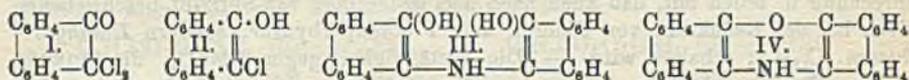
2. Merichinoide Imoniumverbindungen. Die in der Einleitung erwähnten blauen Oxydationsprodd. des Benzidins waren zu einer näheren Unters. nicht genügend beständig. Am günstigsten gestalten sich die Verhältnisse bei den halogensubstituierten *o*-Tolidinen. Löst man 5 g *o,o'*-Dichlor-*o*-tolidinchlorhydrat (s. Anhang) in 200 ccm 96%ig. A. und filtriert in ca. 300 ccm einer 10%ig. Ferrichloridlsg., so erhält man blaue, mkr. Nadelchen, die man mit 2%ig. Salzsäure u. W. wäscht. Nach der Analyse und dem Verhalten bezeichnen die Vff. die blaue Verb. als *meri-Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid*,  $C_{28}H_{24}O_8N_4Cl_4$  oder  $C_{28}H_{22}O_8N_4Cl_4$  (III.). Erstere Formel gilt für das frische, letztere für das lange im Vakuum getrocknete Prod., swl. in W., blaugrün l. in A.; bei Zusatz von viel A. wird die Farbe gelb. Rotgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ ; beim Verdünnen fällt ein blaues Sulfat aus. Alkalien zers. die Verb. Analog entsteht aus *o,o'*-Dibrom-*o*-tolidin das ganz ähnliche *meri-Dibromditoluchinondiimoniumchlorid*. — *Tetrabrombenzidin* ergab mit Oxydationsmitteln kein merichinoide Prod. — Das *meri-Ditoluchinondiimoniumchlorid*,  $C_{28}H_{24}N_4Cl_4$  (IV.) entsteht aus 15 g *o*-Tolidin in 500 ccm A. mit 10%ig. wss.  $FeCl_3$ -Lsg. Undeutlich kristallinisch, blauschwarz (in durchfallendem Licht blauviolett); wird von SS. und Basen leicht zersetzt. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit wäre das von BARZILOWSKY (Chem.-Ztg. 29. 292) aus Benzidin und Ferricyankalium erhaltene dunkelblaue Salz ( $C_{12}H_8N_2H_4$ ),  $Fe(CN)_6$ ,  $3H_2O$  nach Formel V. konstituiert. Bezüglich der Theorie der meri-Chinonimoniumsalze schließen sich die Vff. der Ansicht KEHRMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2340; C. 1908. II. 692) an, daß die WURSTERSchen Salze den Chinhydrone analog konstituiert sind.

Anhang. Halogensubstituierte Benzidine und Tolidine. Da in das *o*-Tolidin auch bei Anwendung eines großen Halogenüberschusses nicht mehr als 2 Atome Halogen, in das Benzidin und *m*-Tolidin dagegen leicht 4 Atome Halogen eintreten, ist es wahrscheinlich, daß der Halogeneintritt nur in *o*-Stellung zur Aminogruppe stattfindet. — *Tetrachlorbenzidin*,  $C_{12}H_8N_2Cl_4$  (VI.). In einer Suspension von

50 g Benzidinchlorhydrat in 1 l konz. Salzsäure wird ein rascher Chlorstrom eingeleitet. Weiße Nadelchen aus Toluol + A., F. 226—227,5°, zll. in h. Bzl., wl. in A. — Chlorhydrat. Weißer Nd. aus der Bzl.-Lsg. mit alkoh. HCl. — *Tetraacetylverb.*  $C_{30}H_{16}O_4N_2Cl_4$ . Durch Kochen mit Eg. und Anhydrid. Weiße Nadeln aus Eg., F. 265—266°. — *Tetrabrombenzidin*,  $C_{12}H_8N_2Br_4$ . Beim Kochen von Benzidinchlorhydrat mit der 20 fachen Menge Salzsäure und etwas mehr als 8 At. Brom. Krystalle aus Toluol, F. 288°, swl. in A., unl. in Ä., zll. in h. Bzl. — *Dichlor-o-tolidin*,  $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ . Wird analog dem Tetrachlorbenzidin dargestellt. Chlorhydrat: weiße Nadeln aus verd. A., F. ca. 152°. Liefert beim Kochen mit verd. Sodalsg. die freie Base; Nadelchen aus A., F. 160—161°. Wird an der Luft schwach blau; zll. in allen organischen Lösungsmitteln, swl. in W., l. in verd. S. Sulfat,  $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ ,  $2H_2SO_4$ . Aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats in konz.  $H_2SO_4$ , mkr. Nadeln. — *Dibrom-o-tolidin*,  $C_{14}H_{14}N_2Br_2$ . Analog dem Tetrabrombenzidin. Nadeln aus Toluol, F. 197—197,5°, zll. in h. Bzl., swl. in W. Gibt ein Chlorhydrat, das mit W. dissoziiert. — *Tetrabrom-m-tolidin*,  $C_{14}H_{14}N_2Br_4$ . Analog dem Tetrabrombenzidin. Weißes Krystallpulver, F. 229—230°. Rötet sich beim Stehen; wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Tetraacetylverb.*,  $C_{32}H_{20}O_4N_2Br_4$ . Tafelförmige Blättchen, F. 259—263°. (LIEBIGS Ann. 363. 313—39. 23/11. [15/8.] 1908. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

POSNER.

Julius Schmidt und Hermann Lumpp, *Gewinnung von Phenanthrenabkömmlingen aus dem 9,9-Dichlor-10-phenanthron*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXV. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3696; C. 1908. II. 1870.) Bei der Reduktion des von LACHOWICZ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 28. 168) dargestellten 9,9-Dichlor-10-phenanthrens (I) entsteht das 9-Chlor-10-oxyphenanthren (9-Chlorphenanthron [II.]), das für weitere Umsetzungen benutzt wurde. — Phenanthrenchinon wird durch Cl weder in Chlf. bei gewöhnlicher Temp., noch in sd.  $CCl_4$  oder Sulfurylchlorid verändert. Läßt man die Rk. in Ggw. von rotem P in



sd.  $CCl_4$  vor sich gehen, so entsteht das 9,9-Dichlor-10-phenanthron (I), das man zweckmäßig aus Phenanthrenchinon und  $PCl_5$  in sd., trockenem Bzl. darstellt; hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 163—169°; zers. sich bei ca. 180°; meist zll.; färbt sich allmählich dunkel, gibt beim Erwärmen mit konz.  $HNO_3$  Phenanthrenchinon. — Die Überführung der Dichlorverb. in das 9-Chlor-10-oxyphenanthren (II.) wird besser als nach dem Verf. von LACHOWICZ (Fe + Essigsäure) in salzsaurer Suspension durch Sn auf dem Wasserbade bewirkt; Prismen aus A., F. 121°; empfindlich gegen O; die Lsg. in A. oder Alkalien färbt sich beim Stehen grün. — Pikrat,  $C_{20}H_{12}O_8N_2Cl$ . Zinnberrote Prismen, F. 169—170°. — *Acetylverb.*,  $C_{14}H_8Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Prismen aus A., F. 145—147°. — *Benzoylverb.*,  $C_{14}H_8ClO \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Schwach gelbe Prismen aus A., F. 165—166°. — Aus dem Chloroxyphenanthren wird in sd. Eg. durch Zinkstaub und etwas W. das 10-Oxyphenanthren,  $C_{14}H_9 \cdot OH$ , erhalten; weißer Nd., der sich schnell rosa und dann braun färbt.

Beim Kochen des Chloroxyphenanthrens mit konz., wss.  $NH_3$  entsteht das von SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3131; C. 1902. II. 1213) kurz beschriebene Di-(10-oxyphenanthryl)-9-amin (III.); gelbbraune Prismen aus A., schm. bei 230° unter Zers.; swl. Seine im Dunkeln braunrote äth. Lsg. färbt sich im Sonnenlicht hellgelb. Überschichtet man die kornblumenblaue Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  mit der Lsg. eines Nitrits oder Nitrats, so tritt an der Berührungsstelle eine braune Zone auf. Es gibt weder mit Basen, noch mit SS. Salze. — Beim Kochen mit Acet-

anhydrid liefert das Amin das *Phenanthroxazin* (IV.) von BAMBERGER und GROB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 533; C. 1901. I. 733). — Erhitzt man das Chloroxyphenanthren mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, so erhält man eine *9,10-Chloroxyphenanthrendisulfosäure*,  $C_{14}H_6Cl(OH)(SO_3H)_2 + 10H_2O$ ; dunkelbraune, hygroskopische Blättchen. —  $Ba \cdot C_{14}H_7O_7ClS_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelgrüne Blättchen. — Beim Kochen des 9-Chlor-10-oxypheanthrens mit konz.  $HNO_3$  (D. 1,35) wird das *3-Nitrophenanthrenchinon*,  $C_{14}H_7O(NO_2)$ , in 30% Ausbeute erhalten; dieses Verf. ist für die Darst. der Nitroverb. besonders geeignet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4215—25. 12/12. [17/11.] 1908. Stuttgart. Lab. für reine u. pharmaz. Chem. an der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und Ernst Fischer, *Notiz zur Darstellung des 9,10-Dihydrophenanthrens*. (Vgl. SCHMIDT, MEZGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4248; C. 1907. II. 1845.) Leitet man in eine sd., äth. Lsg. von Phenanthren, die mit Platinschwamm als Katalysator (WILLSTÄTTER, MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1475; C. 1908. I. 2087) versetzt ist, Wasserstoff ein, so erhält man das *9,10-Dihydrophenanthren* als einziges Reaktionsprod. Die Reduktion kann auch bei Zimmertemp. ausgeführt werden, erfordert dann aber längere Zeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4225—26. 12/12. [17/11.] 1908. Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und Ernst Fischer, *Erwiderung auf die Abhandlung von Herrn L. Spiegel: „Über Fluorenperhydrür“*. Das von LIEBERMANN und SPIEGEL dargestellte *Fluorenperhydrür* konnte von SCHMIDT u. MEZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4566; C. 1908. I. 135) nicht wieder erhalten werden. Dieser Mißerfolg der genannten Autoren wurde von SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 884; C. 1908. I. 1547) auf eine Abweichung von der früher gegebenen Darstellungsvorschrift zurückgeführt. Die Vf. unterziehen die Mitteilungen SPIEGELS einer kritischen Besprechung u. teilen mit, daß auch nach dem neuerdings von SPIEGEL beschriebenen Verf. bei der Reduktion von Fluoren kein Fluorenperhydrür, sondern *Dekahydrofluoren*,  $C_{13}H_{20}$ , erhalten wird. — Die Beständigkeit gegen  $KMnO_4$ , die SPIEGEL für das Fluorenperhydrür als charakteristisch anführt, zeigen auch das Dekahydrofluoren und die Hydrophenanthrene, z. B.  $\alpha$ -Tetrahydrophenanthren. Zu der Bemerkung SPIEGELS über das Phenanthrenperhydrür vgl. IPATJEW, JAKOWLEW, RAKITIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 996; C. 1908. II. 327). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4227—30. 12/12. [17/11.] 1908. Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem.) SCHMIDT.

L. Rosenthaler, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin*. Bezugnehmend auf die Mitteilung von FEIST (Arch. der Pharm. 246. 509; C. 1908. II. 1604), legt Vf. dar, daß er die Möglichkeit einer primären B. von d-Benzaldehydcyanhydrin und die Präexistenz des  $\alpha$ . C-Atoms im Benzaldehydcyanhydrinkomplex des Amygdalins keineswegs bestritten, sondern nur behauptet habe, daß die von FEIST versuchte Beweisführung zugunsten der primären B. des d-Benzaldehydcyanhydrins unzulänglich sei. (Arch. der Pharm. 246. 710. 5/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

Ernesto Pannain, *Elektrolyse des Santonins und seiner Derivate*. Eine Lsg. von 10 g Santonin in 150—180 cem Essigsäure, verd. mit 100—120 cem W., wurde mit 7—8 Volt und 0,2—0,3 Amp. unter Anwendung von einem Platinkegel als Kathode und einem Platinzylinder von 4 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser als Anode elektrolysiert. Dabei trat die Kondensation von 2 Mol. Santonin unter Abspaltung von W. und Reduktion der CO-Gruppe ein unter B. von *Santonon*.



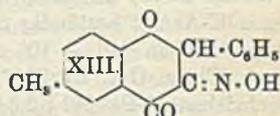
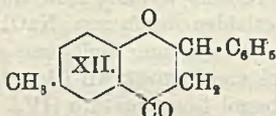
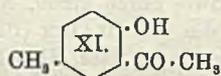
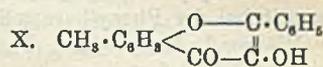
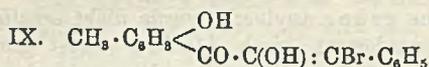
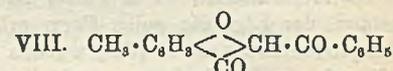
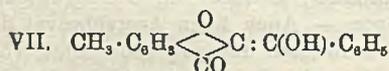
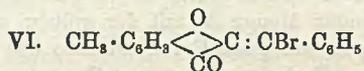
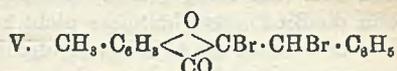
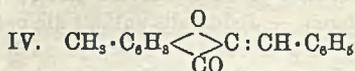
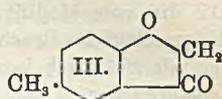
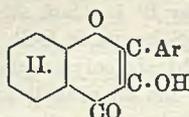
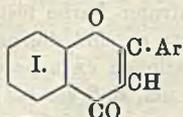
anhydrid, sowie synthetisch aus *Zimtaldehyd* und *asymm. Acetylphenylhydrazin*; Nadeln oder derbe Prismen aus A.; F. 149—150°; ll., außer in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4230—33. 12/12. [16/11.] 1908. Greifswald. Chem. Inst. der Univ.)  
STELZNER.

**K. Auwers und K. Müller, Umwandlung von Benzalcumaranonen in Flavonole.**

Durch die in den letzten 15 Jahren von v. KOSTANECKI und seinen Mitarbeitern durchgeführten Synthesen sind die eigentlichen *Flavone* vom Typus I. verhältnismäßig leicht zugänglich geworden, während es an einer bequemen *Darstellungsmethode* für deren  $\alpha$ -Oxyderivate, die *Flavonole* vom Typus II., noch fehlt, obwohl gerade diese Verbb. durch ihre nahen Beziehungen zu zahlreichen gelben Pflanzenfarbstoffen (Kämpferol, Galangin, Quercetin, Fisetin, Morin etc.) besonders wichtig sind. — Das im folgenden beschriebene Verf. der Vff. kann vielleicht zur Lösung des Problems beitragen, da es in seinen einzelnen Phasen sich recht glatt vollzieht. Das zuerst von STOERMER u. BARTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3181; C. 1901. I. 32) dargestellte, jedoch nicht völlig rein erhaltene *4-Methylcumaranon* (III.), das betreffende Präparat enthielt, wie STOERMER inzwischen festgestellt hat, eine Spur *p*-Kresol u. blieb aus diesem Grunde fl.) gibt mit Benzaldehyd die *Benzalverb.* IV., deren *Dibromid* V. von Alkalien in zum Teil komplizierter und noch nicht näher untersuchter Weise verändert wird. Zunächst scheint hierbei ein *Monobromprod.* VI. zu entstehen, das durch mehr Alkali einerseits in die *Verbb.* VII. u. VIII., andererseits aber in den *Körper* IX. verwandelt werden dürfte, aus welchem dann das gesuchte *Flavonolderivat* X. hervorgeht. Letzteres entsteht in guter Ausbeute, wenn man auf eine h. alkoh. Lsg. des Dibromids zwei Mol. Alkali zur Einw. bringt; die angenommene Formel wurde durch die *Synthese aus o-Aceto-p-kresol* (XI.) über XII. und XIII. sichergestellt. — Der Fünfring in den Benzalcumaranonen läßt sich demnach durch Behandeln mit Brom und dann mit Alkali zum Sechsring der Flavonole erweitern. — Bei dem KOSTANECKISCHEN Verf. zur Darst. dieser Verbb. liegt die Schwierigkeit in der Reinigung der als Zwischenstufe dienenden Flavanone, in welche die aus *o*-Oxyketonen und Aldehyden primär entstehenden Chalkone nur wenig glatt übergeführt werden können; bei der Methode der Vff. dürfte dagegen die Gewinnung der Cumaranone in manchen Fällen nicht leicht sein, so daß man, je nachdem das Flavanon oder aber das Cumaranon besser zu beschaffen ist, die Auswahl zwischen der alten u. der neuen Methode treffen muß.

Das *4-Methylcumaranon*-(2) (III.) erhielten Vff. durch kurzes Erwärmen einer alkoh.-wss. Lsg. von *o-Chloraceto-p-kresol*,  $(\text{CH}_3)_1(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})^2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^4$ , mit Soda und Behandeln des Prod. mit Wasserdampf, wobei hochschm. und wl. Nebenprodd. im Rückstand verblieben. Die Ausbeute war hierbei = 50% der Theorie. Nadeln aus niedrigsd. PAc.; F. 51—52°; ll.; riecht stark und süßlich (hyazinthenartig); färbt sich an der Luft bald gelb u. zerfließt bei längerem Aufbewahren; die wss. Lsgg. fluorescieren schön blau; die gelben Lsgg. in Laugen färben sich rasch rot u. scheiden rotbraune, blätterige Massen ab; FEHLINGSche Fl. wird sogleich unter intensiver Rotfärbung reduziert, auch die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist leuchtend rot. — F. des *Semicarbazons* 230—232°, des *Oxims* 144—145°, des *o-Oxybenzalderivats* 225 bis 226°. — Die *p-Oxybenzalverb.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8$ , erhielten Vff. in leuchtend gelben Nadelchen vom F. 254—255°; ll. in h. Eg., wl. in Chlf., swl. in Bzl., A., fast unl. in Lg.; Lsg. in Alkalien braunrot. — Das *4-Methylbenzalcumaranon*-(2) (IV.) bereitet man am besten durch Erwärmen einer alkoh. Cumaranonlsg. mit Benzaldehyd auf 50—60° unter Zutropfen von wenig konz. HCl; gelbliche Prismen aus Methylalkohol; F. 119°; sl. in Chlf., Eg., Bzl., zl. in Ä., wl. in k. Alkoholen, swl. in Lg.; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt die Kryställchen rot u. löst sie mit orangeroter Farbe u. grüner Fluorescenz. — *4-Methylbenzalcumaranondibromid* (V.). Zugespitzte Prismen aus Eg.; F. 158° unter Gasentw.; ll. in Chlf., Bzl., zl. in Ä., wl. in k. Eg., swl. in A., Lg.

— Zur Umwandlung in das *2-Methylflavonol* (X.) löst man in sd. A. und gibt allmählich 2 Äquivalente  $\frac{1}{10}$ -n. KOH hinzu; gelbliche Prismen aus Eg.; F. 196—197° nach voraufgehendem Erweichen; zll. in Chlf., wl. in Ä., k. Eg., swl. in k. A.; bildet mit Alkalien intensiv gelbe, in W. wl. Salze; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  blaßgelb; wird von h. NaOH erst bei längerem Kochen zers. — Das in Pyridin dargestellte *Benzoylderivat* krystallisierte aus Methylalkohol in Nadeln; F. 167—168°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  schwach gelb; aus der gelben Lsg. in alkoh. NaOH fällt W. das Na-Salz des Flavonols.



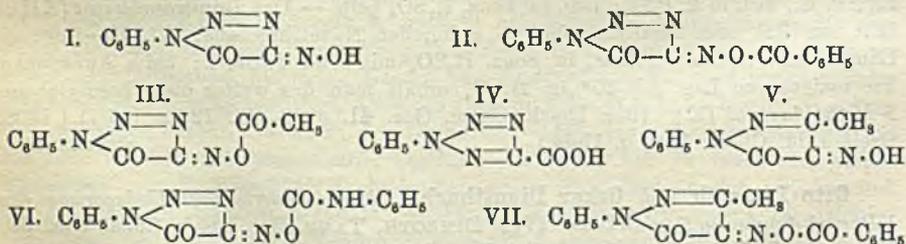
Eine alkoh., mit 50%ig. NaOH und Benzaldehyd versetzte Lsg. des *o-Aceto-p-kresols* (XI.) färbt sich bei 4—5-stünd. Erwärmen auf etwa 40° dunkelrot und scheidet beim Eingießen in W. einen Nd. ab, der nach Entfernen von überschüssigem Benzaldehyd mittels  $NaHSO_3$  ein Gemisch von weißem *2-Methylflavanon* (XII.) und einer intensiv gelben Substanz, vermutlich einem Chalkonderivat, darstellt. Letzteres zerstört man am besten durch Kochen mit 10%ig. NaOH. Das Flavanon krystallisiert aus A. in Blättchen vom F. 106—107°; ll. in Chlf., Bzl., zll. in Ä., wl. in Lg., k. A., swl. in k. PAc.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb. — Das *Isonitrosoderivat* (XIII.) fällt aus Bzl. oder Methylalkohol in gelblichen Nadelchen aus; F. 148—149°; in Laugen mit intensiv gelber, in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe l.; beim Aufkochen der essigsäuren Lsg. mit 10%ig.  $H_2SO_4$  erhält man das weiter oben beschriebene *2-Methylflavonol* (X.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4233—41. 12/12. [16/11.] 1908. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ. STELZNER.

Otto Dimroth und Oskar Dienstbach, *Chromoisomerie und Umlagerung des 1-Phenyl-4-oximino-5-triazolons*. (Vgl. DIMROTH, TAUB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3912; C. 1907. I. 112.) Das gelbe Phenylloximinotriazolon löst sich in Alkalien blaurot, doch wird die Lsg. schon bei 0° grau unter Auftreten von Isonitrilgeruch. In festem Zustande ist die Stabilität der Salze größer; sie existieren in drei verschieden gefärbten Reihen, einer gelben (saurer K-Salz), einer roten (Salze von Na,  $NH_4$ , Ca, Ba, Mercurosalz, labiles Ag-Salz) und einer grünen Reihe (stabiles Ag- u. neutrales K-Salz). Nur vereinzelt konnten von einem u. demselben Metall

verschiedenfarbige Salze erhalten werden. — Von den leichter erhältlichen Acyl-derivaten des Phenylloximinotriazolons zeichnet sich die Benzoylverb. (II.) dadurch aus, daß sie in einer gelben und einer roten, gut charakterisierten Form auftritt. Kühlt man nämlich die h., konz. Lsg. in A. oder Lg. rasch ab, so erhält man diese Substanz in hellgelben, zu Warzen vereinigten Nadelchen, während aus weniger konz. Lsgg. bei langsamem Abkühlen lange, tiefrote Nadeln auskrystallisieren. Beide Formen lösen sich in organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur mit identischer Farbe, und zwar in der Verd. gelb, bei größerer Konzentration orange.

Da die rote Modifikation unter 0° in Chlf. sich mit blutroter Farbe löst (die allerdings schon im Bruchteil einer Sekunde in Gelb umschlägt), so sind die beiden Formen als chemisch isomere, nicht als polymorphe Modifikationen anzusprechen. Die Isomeren lagern sich so leicht und so schnell ineinander um, daß sie bei chemischen Rkk. sich völlig gleich verhalten; aus diesem Grunde war ein tieferer Einblick in die Bindungsverhältnisse nicht zu erlangen. — Jedenfalls enthält die orange Lsg. beide Isomere im Gleichgewichtszustande, und es scheidet sich, je nach den Bedingungen, das eine oder andere aus. Impft man die rote Benzoylverb. unter einer zur Lsg. unzureichenden Menge A. mit der gelben, so verwandelt sie sich im Laufe einiger Tage völlig in die gelbe Form, die also das stabilere, bzw. schwerere l. Gebilde darstellt. Der Farbe nach zu urteilen, herrscht im Gleichgewichtszustand der Lsg. die gelbe Form erheblich vor. — Auch beim Acetylderivat des Phenylloximinotriazolons (III.) wurden zwei Isomere (gelb und rot) beobachtet; vom m-Nitrobenzoylprod. dagegen erhielt man nur die gelbe Form; desgleichen fehlt die Isomerie bei der Phenylharnstoffverb.; eine grüne Acylverb. wurde nicht erhalten.

Während Acetyl- und Phenylisocyanatderivat durch Alkalien (selbst durch K-Acetat in A.) fast momentan verseift werden, sind Benzoyl- u. Nitrobenzoylverb. gegen K-Acetat beständig und erleiden durch wss. NaOH, sowie durch alkoh. Na-Äthylat schon bei -10° die merkwürdige Umlagerung in die von BLADIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2907) und von WEDEKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 942) beschriebene 1-Phenyl-1,2,3,5-tetrazol-4-carbonsäure (IV.). Man könnte den Vorgang in der Weise erklären, daß zunächst durch Addition von W. Ringsprengung und in zweiter Phase Abspaltung von Benzoesäure und Schließung des Tetrazolringes eintritt; indessen findet ein anderer Reaktionsverlauf statt, da man durch Na-Äthylat in Ggw. von W. nicht den Äthylester der Tetrazolcarbonsäure, sondern das Na-Salz der S. erhält (wegen der niederen Temp. ist eine nachträgliche Verseifung des Esters ausgeschlossen). Zur Erklärung der eigenartigen Umwandlung (BECKMANNsche Umlagerung) erörtern Vff. verschiedene Möglichkeiten. — Die Acylderivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximinopyrazolons (V.) sind einer ähnlichen Umlagerung nicht fähig; hier



sind Benzoyl- u. m-Nitrobenzoylderivat gegen k., wss. NaOH beständig; Na-Äthylat bewirkt momentan Verseifung.

Zur Darst. des sauren Kaliumsalzes des 1-Phenyl-4-oximino-5-triazolons,  $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , verseift man den Phenyltriazoloncarbonsäureester durch KOH, behandelt mit  $\text{KNO}_3$ , u. dann mit Essigsäure im geringen Überschuß; kurze,

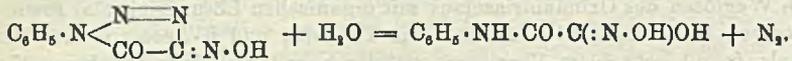
gelbe, mkr. Nadeln; verpufft je nach Erhitzen zwischen 80 u. 100°; größere Mengen explodieren sehr lebhaft bei langsamem Anwärmen schon bei ca. 75°; Berühren mit einem h. Gegenstand oder Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  veranlaßt Verpuffung. Wl. in W. (bräunlichrot); A. u. Aceton lösen in geringer Menge zunächst teilweise unverändert, wirken aber schließlich spaltend (Phenylloximinotriazol in Lsg., das grüne, neutrale Salz als Bodenkörper); ebenso, nur langsamer, wirkt Ä. Das Salz färbt sich rasch dunkler und ist nach einigen Wochen völlig zers.; auch im Exsiccator erfolgt Zers. — Neutrales K-Salz,  $K \cdot C_8H_6O_3N_4$ , aus dem sauren Salz durch Weglösen des Oximinotriazolons mit organischen Lösungsmitteln, sowie durch Zusatz von K-Carbonat oder -Acetat; aus Triazolol und K-Acetat in A. Das rote Na-Salz (s. u.) geht beim Verreiben mit der konz. Lsg. eines beliebigen K-Salzes ebenfalls in das neutrale K-Salz über; u. Mk. blaugrüne, oft gekrümmte, flache Nadeln, verpufft beim Erhitzen oder durch  $H_2SO_4$ ; zll. in W. (blaurot); fast unl. in A.; die wss. Lsg. riecht sehr bald nach Isonitril und verfärbt sich. — Natriumsalz,  $Na \cdot C_8H_6O_3N_4$ , aus Triazolol u. Na-Acetat; ziemlich große, hochrote Prismen; ll. in W. (blaurot); zll. in A.; die Lsg. ist im auffallenden Lichte tiefblau, im durchscheinenden rotviolett; verwittert an der Luft; das wasserfreie Salz ist himbeerrot. Beim Betupfen mit K-Salzlsgg. wird das rote Salz grün u. umgekehrt wieder rot, sobald Na-Verbb. darauf gebracht werden. Läßt man nach der Darst. die Krystalle in der Rk.-Fl. länger stehen, so erfolgt unter Entw. von  $N_2$  und wenig HCN Umwandlung in Phenylloximinooxodihydroglyoxalindicarbonsäureanilid (vergl. das folgende Referat).

Das Ag-Salz erhält man bei Zimmertemp. als zeisiggrünes Pulver; bei ca. 50° fällt es bräunlichrot aus, wird aber beim Abkühlen rasch grün. — Mercurosalz, gelber Nd., der sich sehr schnell in zinnoberrote, mkr. Nadeln verwandelt. — Ca- und Ba-Salz, blaßrote Ndd. — Pyridinsalz, graugrün. — *Phenylbenzoyloximinotriazolol* (II.), aus dem Ag-Salz des Phenylloximinotriazolons und Benzoylchlorid in Ä.; man erhält die gelbe Form am besten beim raschen Abkühlen einer h. konz. Lg.-Lsg.; beide Isomere besitzen denselben F. 132–133° unter Zers.; sl. in Bzl., Chlf.; zwl. in Ä. und Lg.; wl. in A.; bei längerem Stehen unter A. erfolgt Zers. unter Entfärbung und völliger Lsg. — *Phenyl-m-nitrobenzoyloximinotriazolol*,  $C_{15}H_9O_5N_5$ ; goldgelbe, wollige Nadelchen aus Bzl.; F. 153°; ll. in Chlf.; zwl. in k. Bzl.; wl. in A. u. Ä. — *Phenylacetyloximinotriazolol*,  $C_{10}H_8O_3N_4$ , aus Ag-Salz und Acetylchlorid in Ä.; kleine, gelbe Warzen und größere, rote Krystalle aus viel Lg.; nahezu rein erhält man die gelbe Form aus Bzl. durch PAe.; F. 97–98°; ll. in Bzl. u. Chlf.; zwl. in Aceton u. Lg.; weniger haltbar als die Benzoylverb.; sogar K-Acetat in A. spaltet bei Zimmertemp. sofort unter B. des grünen Phenylloximinotriazolonaliums; ll. in NaOH.

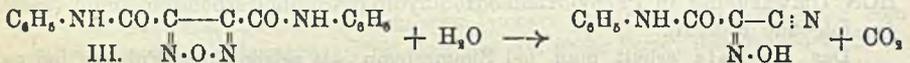
*Phenylisocyanatverb.* (VI.), orangegelbe Nadelchen; F. 110° unter Zers.; sehr labil; läßt sich nicht unzers. umkrystallisieren; spaltet beim Schmelzen oder beim Kochen in Xylollg. stürmisch 2 Atome Stickstoff ab; mit K-Acetat in A. entsteht das blaugrüne K-Salz; wss. NaOH liefert das rote Na-Salz. — *1-Phenyl-1,2,3,5-tetrazol-4-carbonsäure* (IV.), durch Eintragen der feingepulverten Benzoylverb. (gelb oder rot) in 5-fach n. NaOH bei  $-10^\circ$  und Zers. des Na-Salzes mit HCl; seidenglänzende Nadeln mit 1 Mol. W. aus W.; F. (wasserfrei) 133°; schm. unter h. W. zu einem farblosen Öl. Beim Erhitzen auf 140–155° entsteht Phenyltetrazol. — Na-Salz der S.; farblose, rhombische(?) Krystalle aus W. + etwas NaOH. — Cu-Salz, blaugrüne, rhombische Tafeln; verpufft. — *Benzoylverb. des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximino-5-pyrazolons* (VII), aus dem Ag-Salz und Benzoylchlorid in Ä.; orange Nadeln aus Aceton; F. 169–170°; ll. in w. Aceton wl. in Ä. und Bzl. — *Nitrobenzoylverb.*,  $C_{11}H_{11}O_5N_4$ , rote, wollige Nadeln aus Toluol; F. 194°; ll. in h. Toluol; wl. in Bzl., A. u. Ä. Beide Substanzen sind beständig gegen k. NaOH u.

werden von w. Na-Äthylatlg. nicht umgelagert, sondern verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4055—68. 12/12. [29/10.] 1908. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

Otto Dimroth und Oskar Dienstbach, *Über die Aufspaltung des 1-Phenyl-4-oximino-5-triazolons*. Nach DIMROTH, TAUB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3912; C. 1907. I. 112) zerfällt Phenylloximinotriazolon beim Erwärmen mit W. in N<sub>2</sub> und Oxanilhydroxamsäure:

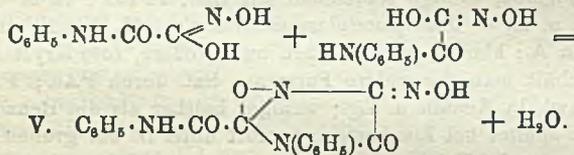


Als Nebenprodd. entstehen hierbei gleichzeitig zwei Verb. von der Formel C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit den FF. 187 u. 195°; mit der Festlegung der Konstitution dieser Körper beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. — Die Auffassung der Substanz vom F. 187° als *Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid* (I.) hat sich bestätigt; doch ist, mit Rücksicht auf die Forschungen von WIELAND, SEMPER, die Formulierung in II., der Name in *Endoxydihydrofurazandicarbonsäureanilid* (auf Vorschlag von JACOBSON), oder auch *Furoxandicarbonsäureanilid* umzuändern. Durch Reduktion der Substanz zum Furazandicarbonsäureanilid (III.), welches beim Erwärmen mit NaOH oder alkoh. KOH Cyanoximinoacetanilid liefert:



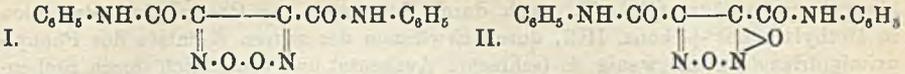
hat sich die angenommene Konstitution (II.) beweisen lassen. Die Struktur des Cyanoximinoacetanilids wurde durch Synthesisierung desselben aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und AgCN sichergestellt.

Für die Substanz vom F. 195° wurde früher die Konstitution eines *Diphenyldioximinodiketopiperazins* (IV.) vorgeschlagen; die nähere Unters. hat nun ergeben, daß dem Körper die Formel eines *1-Phenyl-2,3-endoxy-4-oximino-5-oxotetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids* (V.) zuzuschreiben ist. Die Bildung des Körpers aus Oxanilhydroxamsäure erfolgt nach dem Schema:

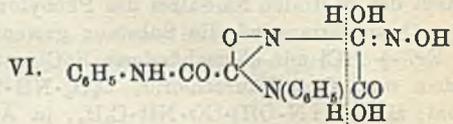
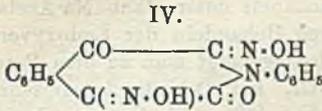


Durch VI. wird die Aufspaltung in das Anilid der Oxanilhydroxamsäure und in Oxalhydroxamsäure veranschaulicht. — Es hat sich herausgestellt, daß das *Mononatriumsalz der Oxalhydroxamsäure*, HO·(HO·N:)C·COONa, nicht identisch ist mit dem von LOSSEN, BEHREND u. SCHÄFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1108) beschriebenen Salz, sondern daß in letzterem das Na-Salz der *Oxalodihydroxamsäure*, HO·(HO·N:)·C·C(N·OH)·OH, vorliegt. — Aus V. läßt sich durch Reduktionsmittel leicht 1 Atom O eliminieren, wobei *1-Phenyl-4-oximino-5-glyoxalon-2-carbonsäureanilid* (VII.) sich bildet. Die Formulierung wurde durch Abbau und Synthese sicher gestellt. Beim Erwärmen des Reduktionsprod. mit methylalkoh. KOH erfolgt Aufspaltung in Oxanilsäure und Oxanilhydroxamsäureamid (vgl. das Schema VIII.); die Konstitution des letzteren konnte durch Synthese bewiesen werden. Andererseits gelangte man wieder zum Phenylloximinoglyoxaloncarbon-säureanilid durch Erhitzen der Verb. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·CO·NH·C(N·OH)·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, welche durch Vereinigung von Oxanilsäurechlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·CO·Cl, und

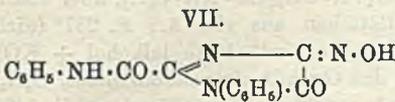
Oxanilhydroxamsäureamid,  $H_3N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , unter  $HCl$ -Austritt entsteht.



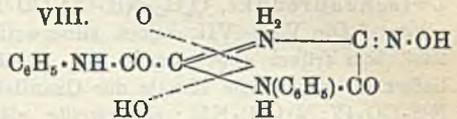
IV.



VII.



VIII.



Endoxydihydrofurazandicarbonsäureanilid (II.) gewinnt man am bequemsten nach DIMROTH, TAUB aus Phenylloximinotriazol und w., verd.  $H_2SO_4$ . — Liefert durch Reduktion mit  $SnCl_2$  in  $Eg \cdot HCl$  das *Furazandicarbonsäureanilid* (III.); lange, farblose Nadeln aus h. A. + etwas W., die sich rasch in kleine, schwere Würfel verwandeln; F. der Nadeln wie der Würfel  $119^\circ$ ; ll. in Ä., unl. in SS. und Alkalien. — Bei 2 stünd. Kochen mit methylalkoh. Kali erhält man *Cyanoximinoacetanilid*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH)CN$ , das synthetisch auch durch Erhitzen im Rohr auf  $100^\circ$  von Oxanilhydroxamsäurechlorid und  $AgCN$  in Ä. entsteht; rein gelbe Prismen aus h. W.; sintert bei  $218^\circ$ , schm. bei  $220^\circ$  unter Gasentw. Aus verd. A. gewinnt man die Substanz als Gemisch gelber und farbloser Krystalle; aus Ä.-Gasolin krystallisiert ausschließlich die gelbe Modifikation. Ll. in Alkalien mit gelber Farbe; fällt beim Ansäuern nahezu farblos aus; die farblose Form l. sich wieder in Alkali mit gelber Farbe und bildet, aus h. W. umkrystallisiert, die gelben Prismen; durch  $FeCl_3$  wird die alkoh. Lsg. schwach orange gefärbt.

Für die Darst. des 1-Phenyl-2,3-endoxy-4-oximino-5-oxotetrahydroxalin-2-carbonsäureanilids (V.) (l. c.) ist die Verwendung von reinem, frisch dargestelltem Phenylloximinotriazol wesentlich, da hierdurch die Ausbeute erheblich verbessert wird; zum Umkrystallisieren eignet sich  $Eg$ . am besten; die Substanz besitzt deutlich saure Eigenschaften; feuchtes Lackmuspapier wird von der alkoh. Lsg. gerötet. — Beim Behandeln mit 10%ig.  $NaOH$  erhält man (neben wenig Endoxydihydrofurazandicarbonsäureanilid) Oxanilhydroxamsäureanilid und oxalomonohydroxamsaures Natrium,  $HO(HO \cdot N:)C \cdot COONa$ , farblose, flache Nadelchen aus wenig W. durch A.; sl. in W., unl. in organischen Solvenzien; die wss. Lsg. reagiert kräftig sauer, gibt mit  $FeCl_3$  eine intensiv brauntichige Rotfärbung und mit  $Cu$ -Acetat ein schmutziggrünes  $Cu$ -Salz, welches mit W. eine grüne kolloidale Lsg. liefert. Mit  $Pb$  u.  $Ba$ -Acetat entstehen farblose, schleimige Ndd.; das Salz verpufft schwach beim Erhitzen; der Zersetzungspunkt liegt über  $200^\circ$ . — Das nach der Vorschrift von LOSSEN, BEHREND und SCHÄFER aus Oxal-ester, Hydroxylamin und alkoh.  $NaOH$  dargestellte Salz (s. o.) unterscheidet sich scharf vom oxalomonohydroxamsauren Na durch die mangelnde Krystallisationsfähigkeit, die heftige Explosibilität und die alkal. Rk.; die durch  $FeCl_3$  hervorgerufene Färbung ist viel bläulichiger. Dieses Salz, das nach LOSSEN in W. ll. ist unter B. von Oxalsäure, ist in Wirklichkeit nur ein Gemisch von  $Na$ -Oxalat und dem  $Na$ -Salz der Oxalodihydroxamsäure. — *Oxanilhydroxamsäureanilid*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , gibt in W. oder A. mit  $FeCl_3$  eine intensiv grünschwärze Färbung;  $Cu$ -Acetat fällt ein dunkelgrünes, schleimiges  $Cu$ -Salz aus.

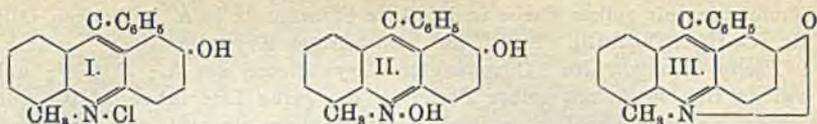
1-Phenyl-4-oximino-5-glyoxalon-2-carbonsäureanilid (VII.) erhält man außer nach

der früher angegebenen Methode (Reduktion des Phenylendoxyoximinooxotetrahydroglyoxalincarbonsäureanilids V.) auch durch Erwärmen von Phenylloximinotriazol in Methylalkohol + konz. HCl, durch Erwärmen des sauren K-Salzes des Phenylloximinotriazolons mit wenig A. (schlechte Ausbeute) und schließlich durch Stehenlassen des neutralen Na-Salzes des Phenylloximinotriazolons unter alkoh. Na-Acetatlg. Quantitativ wird die Substanz gewonnen durch Behandeln der Endoxyverb. in Eg. + HCl mit überschüssigem  $\text{SnCl}_2$ . Synthetisch gelangt man zu dem Prod., indem man Oxanilsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ , auf Oxanilhydroxamsäureamid,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in Ä. einwirken läßt und das entstehende Zwischenprodukt,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , über den F. erhitzt. Die Verb. VII. bildet silberweiße Blättchen aus viel A.; F. 237° (nicht 239°, wie früher angegeben!); bei 12-stünd. Kochen mit Methylalkohol + KOH liefert sie neben dem K-Salz der Oxanilsäure das *Oxanilhydroxamsäureamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ ; silberweiße, glänzende, rechtwinklige Blättchen; F. 142°; ll. in A. und Ä.; schwerer in Bzl. und W.; löst sich in SS. und in Alkalien; die wss. oder alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine intensiv braunrote Färbung, mit Cu-Acetat ein dunkelgrünes Cu-Salz; w. ammoniakalische Ag-Lsg. wird reduziert.

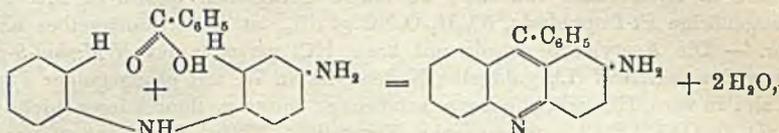
Synthetisch gewinnt man das Oxanilhydroxamsäureamid in quantitativer Ausbeute, wenn man feuchten Ä. bei 0° mit  $\text{NH}_3$  sättigt und, unter fortgesetztem Einleiten von  $\text{NH}_3$ , eine äth. Lsg. von Oxanilhydroxamsäurechlorid zufließen läßt. — *Phenylisocyanatverb. des Amids*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (?), farblose, glänzende Täfelchen aus h., verd. A.; F. 175°; gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. — Das oben erwähnte Zwischenprod.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  bildet aus viel A. lange, farblose Nadeln oder rhombische Blättchen und schm. unscharf bei 181–183° (nicht ganz rein); l. in Alkali, unl. in SS.; die alkoh. Lsg. gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. Die zum Phenylloximinoglyoxalincarbonsäureanilid führende Wasserabspaltung beginnt schon einige Grade unterhalb des F. u. wird bei 185° stürmisch. — Unter mehreren, ganz verschiedenartigen Bedingungen läßt sich das Endoxyglyoxalinderivat V. in das Endoxydihydrofurazansystem umwandeln. Verb. II. entsteht in geringen Mengen bei der alkal. Spaltung von V.; in relativ guter Ausbeute erfolgt die gleiche Umlagerung, wenn man V. mit Benzoylchlorid in Pyridin behandelt, fast quantitativ tritt sie ein bei längerem Schütteln von V. mit etwa zur Hälfte mit HCl gesättigtem Ä. oder Eg. Der Mechanismus der Rk. läßt sich am einfachsten durch die Annahme deuten, daß das Endoxydihydroglyoxalin primär in das Nitriloxyd der Oxanilsäure zerfällt, aus dem sich dann durch Synthese das stabilere Gebilde des Endoxydihydrofurazans zusammenfügt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4068–83. 12/12. [29/10.] 1908. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

JOST.

F. Kehrman und A. Stépanow, *Über einige Derivate des 9-Phenylacridins. (I. Mitteilung über Acridinderivate.)* Vff. wollten die bis jetzt noch unbekanntenen *Analoga der Rosindone, Prasindone, Aoxone etc. in der Acridinreihe* darstellen, und synthetisierten zu diesem Zweck die *Salze des N-Methyl-9-phenyl-2-oxycridiniums*. Sie erhielten, als das orangegelbe Chlorid (I) mit Soda oder  $\text{NH}_3$  behandelt wurde, auch die entsprechende freie Base, die bei 100° dunkelrot gefärbt ist und die Zus. des Hydrats II. hat, während sie bei höherer Temp. W. verliert und sich dunkelblau färbt. Ob die Verb. dann aber das erwartete prasindonartige Anhydrid III. darstellt, muß noch fraglich erscheinen, um so mehr, als es nicht gelungen ist, die vielfach sehr beständigen Hydrate der eigentlichen Prasindone aus der Azoniumreihe (vgl. KEHRMANN, SCHWARZENBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 472; C. 1908. I. 1069) auf dem gleichen Wege zu anhydrieren.



Als Ausgangsmaterial diente das zuerst von HESS u. BERNTHSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 693) aus p-Aminodiphenylamin u. Benzoesäure dargestellte *9-Phenyl-2-aminoacridin*:



das ULLMANN und ERNST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 298; C. 1906. I. 681) inzwischen auf anderem Wege in reinerer Form gewonnen haben. — Die BERNTHSENSche Rk. verläuft in diesem Falle glatter, wenn man die freie Base durch ihr *Benzoylderivat* ersetzt und dieses mit Benzoesäure u.  $\text{ZnCl}_2$  12 Stdn. auf 215—220° erhitzt; aus der roten Schmelze lassen sich dann die folgenden 4 Verb. isolieren: *9-Phenyl-2-aminoacridin*, dessen *Benzoylderivat*, *9-Phenyl-2-oxiacridin* u. ein höher molekulares Produkt, in welchem wahrscheinlich das am Schluß beschriebene *Diacridinderivat* vorliegt. Löst man die noch fl. Schmelze in sd. A. auf und fügt konz. HCl hinzu, so krystallisiert langsam, aber schon ziemlich rein, das goldgelbe Chlorhydrat des *9-Phenyl-2-benzoylaminoacridins* aus. Die Mutterlauge wird mit viel  $\text{NH}_3$  vermischt und der auch das Zink enthaltende Nd. in h. A. + HCl gel.; wird dann mit stark verd. NaOH übersättigt, so bleibt das Oxyacridin in Lsg. und läßt sich aus dem Filtrat mit Essigsäure fällen. Das in der Lauge unl. Basengemisch wird in viel W. + etwas HCl aufgenommen; beim Erkalten fällt zuerst noch etwas Phenylbenzoylaminoacridinchlorhydrat aus, von dem heiß abgesaugt wird; das dunkelrote Filtrat setzt beim völligen Erkalten das fast schwarze Chlorhydrat des Diacridins ab. Die nunmehr braune Mutterlauge enthält nur noch etwas Phenylaminoacridin.

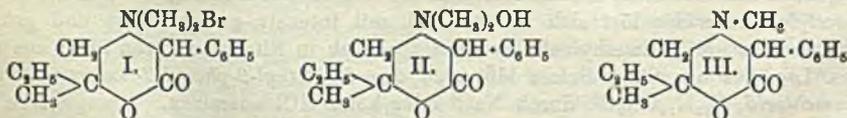
Das *9-Phenyl-2-aminoacridin* wird aus seinem Benzoylderivat (s. w. u.) am besten durch längeres Erwärmen mit 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 150—200° dargestellt; citronengelbe Nadelchen oder Körner aus A.; F. 204°; die alkoh. und noch stärker die äth. Lsgg. fluorescieren grün; die einsäurigen Salze sind blutrot, die zweisäurigen goldgelb gefärbt. — *Benzoylderivat*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Hellgelbe Prismen aus A.; F. 246°; unl. in W.; die fast farblosen Lsgg. in A. und Bzl. fluorescieren blau; das Chlorhydrat ist in k. W. fast unl., in h. verd. SS., wie auch in A. u. Eg. zll. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz; ebenso verhält sich bei diesem und auch bei den im folgenden beschriebenen Acridinderivaten die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Das *9-Phenyl-2-acetylaminoacridin* löst sich in verd. SS. mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Mit Dimethylsulfat vereinigt es sich in Nitrobenzol von 150°; aus der wss. Lsg. des quartären Salzes läßt sich das *N-Methyl-9-phenyl-2-acetaminoacridiniumchlorid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$ , durch NaCl oder konz. HCl aussalzen. Orangegelbe, in W. mit goldgelber Farbe ll. Körnchen; die Lsg. schmeckt stark bitter und fluoresciert gelblich; die aus ihr durch Alkalien fällbaren Ndd. sind in Ä. fast farblos, doch mit violetter Fluorescenz l. — Pt-Salz,  $(\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . In W. unl., goldgelber, krystallinischer Nd. — *N-Methyl-9-phenyl-2-aminoacridiniumsalze*. Nitrat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\cdot\text{NO}_3$ . Schwarzrote Nadeln aus wenig W.; in W. und A. mit blutroter Farbe zu einer nicht fluorescierenden, stark bitter schmeckenden Fl., aus der NaOH

pfirsichblutrote, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Ä. l. Flocken fällt. — Pt-Salz,  $(C_{20}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$ . In W. unl., dunkelrotes Krystallpulver.

*9-Phenyl-2-oxycridin*. Citronengelbe Kryställchen aus A.; F. 275°; unl. in W., swl. in Bzl. in A. mit gelber Farbe l.; die gelbe Lsg. in verd. HCl fluoresciert nicht, die goldgelbe Lsg. in verd. NaOH dagegen schwach ziegelrot; die sehr verd. äth. Lsg. fluoresciert grünlichblau. — *Acetylderivat*,  $C_{21}H_{15}O_2N$ . Gelbe Prismen aus A.; F. 177°; unl. in W., l. in organischen Solvenzien farblos und ohne Fluorescenz, in verd. HCl gelb mit grüner Fluorescenz. — Addiert Dimethylsulfat (ebenfalls in Nitrobenzol von 150°) zu einem goldgelben *quartären Methylsulfat*. Das zugehörige Pt-Doppelsalz,  $(C_{22}H_{18}O_2NCl)_2PtCl_4$ , ist ein citronengelbes Krystallpulver. — Die Acetylverb. wurde mit konz. HCl verseift; das *N-Methyl-9-phenyl-2-oxycridiniumchlorid* (I.), goldgelbe Nadeln, ist in W. mit orangegelber Farbe ll., in A. zll., in verd. HCl wl.; die Lsgg. schmecken bitter u. fluorescieren nicht. — Pt-Salz,  $(C_{20}H_{16}ONCl)_2PtCl_4$ . Gelbe, mkr. Krystalle. — Wird die nicht zu verd. wss. Lsg. des Chlorids mit Soda oder  $NH_3$  versetzt, so färbt sie sich weinrot u. scheidet das in k. W. wl., in Alkalien unl. *Hydroxyd* II. in dunkelroten, fast schwarzen Nadeln aus; schon von sehr verd. SS. werden diese unter Rückbildung der orangefarbenen Salze aufgenommen. Im Exsiccator, sowie beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle ihren Glanz, werden dunkel- bis graublau und lösen sich dann in Ä. und (besonders leicht) in Chlf. mit blauer Farbe; bei 120° verlieren sie  $H_2O$  anscheinend unter Umwandlung in das *prasindonartige Anhydrid* III. — *9,9-Diphenyl-2,2'-diaminodiacridin*,  $C_{28}H_{22}N_4$ . Orangegelbe Kryställchen; F. 308°; unl. in W., wl. in A.; die gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert grün. — Das Sulfat, ein dunkelrotes Pulver, ist in W. unl.; das Chlorhydrat,  $C_{28}H_{22}N_4Cl$ , ist in sd. W. mit weinroter Farbe etwas l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4133—41. 12/12. [8/11.] 1908. Mülhausen. Städt. Chemieschule.)

STELZNER.

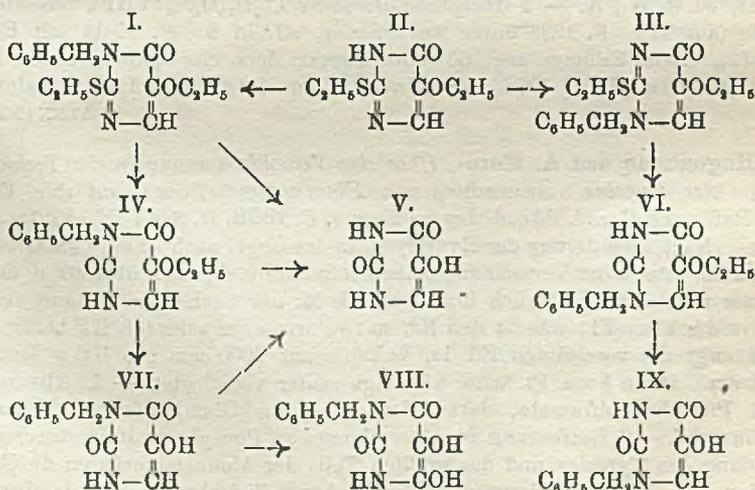
Ernest Fourneau, *Über die Morpholone*. (Vgl. WOLFFENSTEIN u. MAMLOCK, bezw. ROLLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 723. 733; C. 1908. I. 1556. 1557.) Mischt man eine Lsg. von 200 g Dimethylaminodimethyläthylcarbinol in 400 g Bzl. mit einer solchen von 355 g Phenylbromacetylchlorid in 700 g Bzl., so krystallisiert das Chlorhydrat des *Dimethylaminodimethyläthylphenylbromacetylcarbinols* aus; prismatische Nadeln aus absol. A., F. 160°, wl. in k. W., unl. in Aceton. Durch Zers. des Chlorhydrats mit einer konz. Sodalsg. in Ggw. von Ä. erhält man die korrespondierende, freie Base  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ , in äth. Lsg. Wird der Ä. verdunstet und der Rückstand einige Augenblicke auf dem Wasserbade erhitzt, so geht er unter Wanderung des Bromatoms in das *Phenyldimethyläthylmethylmorpholonammoniumbromid*,  $C_{15}H_{23}O_2NBr$  (I.), Krystalle aus absol. A., F. 195°, fast unl. in Aceton, l. in W., wl. in k. A., Geschmack außerordentlich bitter, über. Die gleiche Verb. bildet sich beim Erhitzen von 53 g Dimethylaminodimethyläthylcarbinol mit 100 g Phenylbromessigsäureäthylester auf dem Wasserbade.



Dieses gegen Lackmus neutral reagierende Bromid verliert bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd sein Brom und tauscht dasselbe gegen OH aus. Das resultierende *Hydrat* (II.), Krystalle aus absol. A. + Ä., F. 163°, ist zl. in W. u. Chlf., neutral gegenüber Lackmus und von außerordentlich bitterem Geschmack. Es regeneriert bei der Einw. von HBr das obige Bromid, liefert bei der Dest. im

Vakuum unter Austritt von  $\text{CH}_3\text{OH}$  die Base III. und beim Erhitzen mit Alkali *Methyläthyläthylenoxyd* und *Phenyläthylmethylaminoessigsäure*. Wird das Bromid (I.) auf  $200^\circ$  erhitzt, so verliert es  $\text{CH}_3\text{Br}$  u. geht in die bereits erwähnte tertiäre Base (III.) über; Krystalle aus PAe., F.  $65^\circ$ ,  $K_p_{12}$   $187^\circ$ ,  $K_p_{23}$   $210^\circ$ . Pikrat, hellgelbe, mkr. Nadeln aus 80%ig. A., die an der Luft stark nachdunkeln, F.  $138^\circ$ , unl. in W., ll. in A. Goldsalz, prismatische Nadeln aus A., F.  $98^\circ$ . Beim Kochen mit Barytwasser verwandelt sich die Base (III.) in das Ba-Salz der *Oxysäure*,  $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . — Der Reaktionsverlauf ist hier also ein anderer, als bei den Verss. von WOLFFENSTEIN. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1141—45. 5/12. 1908. Untersuchungslab. v. POULENC FRÈRES.) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und D. Breese Jones, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthesen neuer Derivate des 5-Oxyuracils (der Isobarbitursäure)*. JOHNSON und MC COLLUM (Journ. of Biol. Chem. 1. 437; C. 1906. II. 889) haben gezeigt, daß sich Pseudoäthylthioharnstoff mit dem Na-Salz des  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -acrylsäureesters glatt unter B. von 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (II.) kondensiert. Wirkt Benzylchlorid auf dieses Mercaptopyrimidin bei Ggw. von Alkali ein, so entstehen zwei isomere Pyrimidine, das 1-Benzyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (I.) u. das 2-Äthylmercapto-3-benzyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (III.). Diese werden durch HCl oder HBr glatt zu den entsprechenden *Benzyl 5-oxyuracilen* (VII., IX.) verseift. Als Zwischenprodd. der Verseifung konnten die 5-Äthoxyuracile (IV., VI.) gefaßt werden. Die Struktur dieser Pyrimidine ergibt sich daraus, daß 1-Benzyl-5-oxyuracil (VII.) und dessen Äthyläther (IV.) mit Diazobenzolsulfosäure bei Ggw. von Alkali unter Rotfärbung reagieren, die isomeren Verbb. dagegen nicht (vgl. C. 1908. II. 1872). Die Oxyuracile sind schwache SS. und sind bei Ggw. von HCl unterhalb  $100^\circ$  beständig. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf  $150$ — $160^\circ$  wird 1-Benzyl-5-oxyuracil quantitativ in 5-Oxyuracil (*Isobarbitursäure*) (V.) (BEHREND u. ROOSEN, LIEBIGS Ann. 251. 240) übergeführt. Wird 1-Benzyl-5-oxyuracil in k. W. suspendiert u. durch Zusatz der äquimolekularen Menge Br in Lsg. gebracht, so entsteht 1-Benzylisodialursäure (VIII.).



Experimentelles. Löst man 34 g 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin u. 9 g KOH in 250 ccm sd. absol. A., fügt 21,5 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  hinzu, kocht, bis die Lsg. gegen Curcuma nicht mehr alkalisch reagiert, verdampft das Filtrat vom

KCl zur Trockne und entfernt unverändertes Mercaptopyrimidin durch Verreiben mit 30—50 ccm 10%iger NaOH, so erhält man ein Gemisch der rohen Benzylmercaptopyrimidine. Dieses Gemisch kann durch Extraktion mit Ä. getrennt werden. Das in Ä. unl. *1-Benzyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*,  $C_{15}H_{18}O_2N_2S$  (I.), bildet schlanke Prismen (aus W.), F. 140—141°, ll. in A., Bzl., Aceton. — *2-Äthylmercapto-3-benzyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*,  $C_{15}H_{18}O_2N_2S$  (III.), erhält man beim Verdunsten der äth. Lsg. als Öl, das nach 3—4 Tagen teilweise erstarrt. Derbe, prismatische Krystalle (aus 95%ig. A.), F. 85—86°, ll. in Aceton, A., Ä., unl. in k. W. — *1-Benzyl-5-äthoxyuracil*,  $C_{13}H_{14}O_3N_2$  (IV.), entsteht mit Benzyloxyuracil gemischt, wenn man eine Lsg. von 5 g des Mercaptopyrimidins in 150 ccm konz. HCl 12 Stdn. lang kocht und HCl auf dem Wasserbade verdampft. Das Gemisch trennt man mit 95%igem A., in dem das Äthoxyderivat leichter l. ist. Charakteristische, hexagonale Prismen, F. 150° (aus A.). Aus einer Lsg. in Bromwasser fällt  $Ba(OH)_2$  purpurfarbigen Nd. Bei Einw. von Diazobenzolsulfosäure u. Alkali entsteht eine glänzend rote Lsg. Das Mercaptopyrimidin kann durch HCl nicht vollkommen in *1-Benzyl-5-oxuracil* (*1-Benzylisobarbitursäure*),  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  (VII.), übergeführt werden. Zur vollkommenen Verseifung verdampft man eine Lsg. von 36 g des Mercaptopyrimidins in 500 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade zur Trockne, digeriert den Rückstand 3—4 Stdn. lang mit HBr und kristallisiert den Verdampfungsrückstand aus A. + W. Krusten von Prismen (aus A.), mkr. Krystalle (aus W.); F. 230° unter Aufbrausen. — *5-Oxyuracil* (*Isobarbitursäure*),  $C_4H_4O_3N_2$  (V.), harte, mkr. Krystalle (aus W.), die sich bei ca. 300° zers., ohne zu schm. — *3-Benzyl-5-äthoxyuracil*,  $C_{13}H_{14}O_3N_2$  (VI.), ist bei Ggw. von HCl beständiger, als das isomere 1-Benzylderivat und entsteht deshalb glatt aus 2-Äthylmercapto-3-benzyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin beim Digerieren mit konz. HCl. Nadelartige Prismen (aus W.), Platten (aus A.), F. 163—164°, wl. in W., ll. in A. Aus der Lsg. in Bromwasser fällt  $Ba(OH)_2$  purpurfarbigen Nd., Diazobenzolsulfosäure gibt bei Ggw. von Alkali keine rot gefärbte Lsg. Bei mehrstdg. Digerieren mit HBr geht es in *3-Benzyl-5-oxuracil* (*3-Benzylisobarbitursäure*),  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  (IX.), über. Unregelmäßige Krystalle (aus Essigsäure), F. 200—210°, je nach Art des Erhitzens, wl. in W., A. — *1-Benzylisodialursäure*,  $C_{11}H_{10}O_4N_2$  (VIII.), linsenförmige Krystalle (aus W.), F. 139° unter Aufbrausen, sl. in h. W. Gibt mit  $Ba(OH)_2$  violette Lsg. Beim Erhitzen auf 105° tritt langsam Zers. ein. (Amer. Chem. Journ. 40. 538—47. Dez. [Juni.] 1908.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

L. Hugouneq und A. Morel, *Über eine Vervollkommnung in der Technik der Hydrolyse der Proteine. Anwendung von Fluorwasserstoffsäure und ihre Vorteile.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. II. 332.) Nachzutragen ist folgendes. Nach Beendigung der Hydrolyse, in der Regel nach 36 oder 48 Stdn., läßt man erkalten, setzt unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 40° u. des Eintritts einer alkal. Rk. Kalkmilch hinzu, bis die M. nur noch schwach sauer reagiert, dekantiert die klare Fl., wäscht den Nd. mit reinem oder schwach HF-haltigem W. aus und engt die vereinigten Fil. im Vakuum auf 2000 ccm pro 100 g Ausgangsmaterial ein. Diese konz. Fl. wird wie folgt weiter verarbeitet. — 1. Abscheidung der unl. Phosphorwolframate, darauf Isolierung der Diaminosäuren, Purin- und Pyrimidinverb. — 2. Entfernung des Überschusses an Phosphorwolframsäurereagens; Abscheidung des Tyrosins und des größten Teils der Monoaminosäuren durch Krystallisation. — 3. Esterifizierung des nicht krystallisierbaren Rückstandes nach E. FISCHER und Trennung der übrigen Monoaminosäuren. — 4. Prüfung eines anderen Teils der konz. Fl. auf die Ggw. von Kohlenhydraten und event. Abscheidung derselben. — Weiterhin schildern Vff. ausführlich die Vorteile des neuen

Verf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1146—51. 5/12. Lyon; Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 486—93. 1/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

G. Bonamartini und M. Lombardi, *Über saures und neutrales Kupferalbuminat*. Unter bestimmten Bedingungen (cf. Original) lassen sich zwischen Ovalbumin und Kupfersulfatlg. zwei konstante Cu-Verbb. herstellen, von denen die eine Kupfersulfatalbuminat (saure Verb.) ziemlich löslich ist, während die zweite, neutrales Kupferalbuminat, unl. ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 165—74. 10/12. [5/11.] 1908. Rom. Inst. f. exper. Hygiene.) RONA.

H. Blau, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Surinamins*. Vorläufige Mitteilung. Das von HILLER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 230. 513) aus *Geoffroya surinamensis* und aus anderen exotischen Papilionaceen dargestellte Eiweißspaltprod., *Surinamin*, hat eine mit dem Methyltyrosin übereinstimmende Zus. Vf. teilt nun seine vorläufigen Unterss. über diesen Körper mit. Das aus der Rinde von *Geoffroya* gewonnene Rohmaterial wurde in sehr verd. HCl in der Hitze aufgelöst, vom schmierigen Rückstand getrennte Lsg. neutralisiert, die sich dabei bildenden Kristalle abfiltriert, in verd. HCl gelöst, mit Tierkohle gereinigt, die farblose Lsg. zur Krytallisation gebracht. Es resultieren seidengänzende, farblose Nadeln, Zers. bei 233°, bei 246° vollständiges Schmelzen. Das bei der Trockendest. bei 230—250° erhaltene ölige Sublimat erstarrt krystallinisch; in W. gel. mit Platinchlorid gefällt, gibt ein bei 205° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisierendes Platindoppelsalz. Pt-Gehalt 27,30 u. 27,69%. (Ein Oxyphenyläthylamin verlangt 27,91% Pt.) Bei der Kalischmelze wurde ein Körper gewonnen, dessen Eigenschaften mit denen der *p-Oxybenzoesäure* übereinstimmen. Diese Befunde zeigen, daß das Surinamin in der Tat in naher chemischer Beziehung zum Tyrosin steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 153—55. 10/12. [29/10.] 1908. Zürich. Agrik.-chem. Lab. des eidgen. Polytechnikums.) RONA.

E. Winterstein, *Ein Beitrag zur Frage der Konstitution des Phytins*. Nach dem Befund Vfs., wonach *Phytin* bei der Spaltung mit Laugen unter Druck Inosit und Alkaliphosphat liefert, muß es als recht wahrscheinlich bezeichnet werden, daß dem Phytin eine gepaarte Inositphosphorsäure, „*Phytinsäure*“, zugrunde liegt. Das Phytin ist außerordentlich widerstandsfähig gegen Alkalien. Man verfährt am besten so: 10 g Phytin werden in einem Kupferautoklaven mit 200 ccm 20%lg. NaOH 20—24 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man die Fl. in ein Becherglas, saugt vom ausgeschiedenen Alkaliphosphat ab, fällt die noch vorhandene Phosphorsäure mit Ba(OH)<sub>2</sub> in der Siedehitze quantitativ aus; die vom Bariumphosphat getrennte Lsg. wird mit Eg. nahezu neutralisiert, die schwach alkal. Lsg. mit Bleiessig gefällt, die Fl. aufgeköcht. Die abgenutzte Bleifällung wird mit W. fein zerrieben, mit H<sub>2</sub>S zers., das eingeengte Filtrat mit A. versetzt, aufgeköcht, filtriert und bis zur schwachen Trübung A. hinzugefügt. Es scheidet sich *Inosit* aus. Durch diesen Befund wird die Auffassung C. NEUBERGS und B. BRAHMS (Biochem. Ztschr. 5. 443; C. 1907. II. 1176), daß Phytin Inositphosphorsäure ist, gestützt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 118—21. 10/12. [16/10.] 1908. Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechn.) RONA.

## Physiologische Chemie.

Fritz Weigert, *Anwendung der physikalischen Chemie auf physiologische Probleme*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten als Habilitationsvorlesung vor der

philos. Fakultät der Univ. Berlin, über den im Titel erwähnten Gegenstand. (Biochem. Ztschr. 14. 458—75. 2/12. [28/10.] 1908.)

RONA.

E. Schulze und Ch. Godet, *Über den Calcium- und Magnesiumgehalt einiger Pflanzensamen*. Bei Ausführung von Analysen, für welche die Aschen der Samenschalen und der Kerne getrennt verwendet wurden, fanden Vff., daß die Asche des Kernes stets mehr Mg als Ca enthielt, dagegen die Asche der Schale stets weit reicher an Ca war. Die für die Asche der Kerne wie für die der Samenschale erhaltenen Zahlen waren:

	100 Tle. Kernasche enthielten Teile				100 Tle. Samenasche enthielten Teile			
	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Pomis Cembra . . . . .	29,4	6,7	9,9	42,8	44,9	12,6	11,0	3,2
Lupinus angustifolius . . . . .	31,4	5,0	10,6	40,5	27,5	38,7	9,4	6,1
Cucurbita Pepo . . . . .	18,8	1,1	19,0	55,8	35,0	8,5	7,6	6,4
Ricinus communis . . . . .	—	4,0	19,8	31,9	23,7	43,9	4,3	0,6
Helianthus annuus . . . . .	—	5,0	17,9	—	—	—	—	—
Corylus avellana . . . . .	—	9,6	15,5	—	—	—	—	—
Amygdalus communis . . . . .	—	12,8	13,4	—	—	—	—	—
Inglans regia . . . . .	—	3,0	11,5	—	—	—	—	—

Diese Befunde führen zu dem Schlusse, daß bei der *Entw. der Keimpflänzchen* das *Magnesium* eine viel wichtigere Rolle spielt, als das *Calcium*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 156—61. 10/12. [31/10.] 1908. Zürich. Agrikultur-chem. Lab. d. Polytechn.)

RONA.

Arnold Rathje, *Neuere Untersuchungen der Fette von Lycopodium, Secale cornutum, Samen Arecae und Samen Aleuritis cordatae*. Das *Mutterkornöl*, Oleum Secalis cornuti (I.), war durch Ätherextraktion gewonnen worden; es stellte ein dunkelbraunes Öl dar, von wenig charakteristischem Geruch und etwas kratzendem Geschmack. Es enthielt 68% Ölsäure, 22% Oxyölsäure, 5% Palmitinsäure, 0,35% Unverseifbares, 0,2% anorganische Substanz, 0,6% Alkaloide u. 7,5% Glycerin. — Das *Lycopodiumöl*, Oleum Lycopodii (II.), durch Extraktion der Sporen mittels Chlf. in einer Ausbeute von 49,2% gewonnen, war intensiv grün gefärbt und besaß alle von LANGER angegebenen Eigenschaften. Es enthielt 81% Lycopodiumölsäure, 3,2% Lycopodiumsäure (Dioxystearinsäure), 1,13% Stearinsäure, 0,85% Palmitinsäure, 2,0% Myristinsäure, 7,8% Glycerin, 0,43% Unverseifbares und 0,03% anorganische Substanz. — Das *Arecaußett*, Oleum Seminis Arecae (III.), war teils durch Extraktion mit Ä., teils durch Extraktion mit PAe. gewonnen worden. Das durch Ä. gewonnene Fett (IIIa.), F. 36—37°, zeigte eine marmoriert rötlich braune Färbung und einen angenehmen, an Muskatnuß erinnernden Geruch, das mit Hilfe von PAe. dargestellte Fett (IIIb.), F. 37—38°, war dagegen gelblich weiß und fast geruchlos. Fett a enthielt 2,25% Stearinsäure, 3,1% Palmitinsäure, 21,0% Myristinsäure, 43,65% Laurinsäure, 1,0% Caprinsäure, 29% Ölsäure, 1% Unverseifbares, 5% Glycerin und 0,02% anorganische Substanz, das Fett b 3,3% Stearinsäure, 24,7% Palmitinsäure, 24,7% Myristinsäure, 53,3% Laurinsäure, 1% Caprinsäure, wenig Capryl- und Capronsäure und 14,5% Ölsäure. — *Chinesisches Tungöl*, Oleum Seminis Aleuritis cordatae (IV.), lag in 2 Proben (a und b) von verschiedener Herkunft vor. Die Öle enthielten 95,6, bzw. 96% Fettsäuren, die zu 75% aus Elaeomargarinsäure und zu 25% aus Ölsäure bestanden, ferner 9,5, bzw. 8,7% Glycerin und 0,45, bzw. 0,48% Unverseifbares.

Die für die Konstanten und Variablen ermittelten Werte waren folgende:

	I.	II.	IIIa.	IIIb.	IVa.	IVb.
D. . . . .	0,9250	0,936 17	0,884	0,973	0,9383	0,9393
Refraktion . . . . .	1,4685	1,467 1	—	—	1,503	1,504
VZ. . . . .	179,3	195,0	227,4	234,6	191,5	189,8
SZ. . . . .	11,38	18,6	91,1	97,2	10,4	2,1
EZ. . . . .	167,9	176,4	136,3	137,4	181,1	187,8
Jodzahl . . . . .	74,0	81,0	24,3	12,3	156,2	153,2
HEHNERSche Zahl . . . . .	96,25	88,0	92,76	91,45	96,05	96,48
REICHERT-MEISSLSche Zahl . . . . .	0,63	7,3	0,2	4,2	1,04	0,55
Acetylzahl . . . . .	29,12	53,8	15,1	18,2	14,05	16,75
Wahre Acetylzahl . . . . .	27,44	44,1	11,2	9,81	10,5	13,42

(Arch. der Pharm. 246. 692—709. 5/12. 1908. Straßburg.)

DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa und Adolf Ernest, *Beitrag zur Lösung der Frage der chemischen Natur des Wurzelsekrets*. Es handelt sich um Verss., die feststellen sollten, ob die Wurzeln der höheren Pflanzen wirklich teils anorganische, teils organische Substanz ausscheiden; hierbei wurden speziell jene Kulturen berücksichtigt, deren Wurzelsystem sich in einem aeroben oder anaeroben Zustande befand. Von diesen Verss. werden jetzt diejenigen veröffentlicht, die angestellt wurden, um ein Bild der Existenz und Natur der Wurzelabscheidungen zu gewinnen. Der 1. Teil der Arbeit beschäftigt sich demnach mit dem chemischen Charakter der Wurzelabscheidungen verschiedenartiger Kulturpflanzen. Wegen der Versuchsanordnung und der Einzelheiten der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. Als Ergebnis der Unterss. ist die Tatsache zu referieren, daß bei *O-Atmung des Wurzelsystems* nur  $\text{CO}_2$  ausgeschieden wird, eine andere freie anorganische oder organische S. sich jedoch in den Wurzelsekreten nicht vorfindet. Die B. von H bei aerober Atmung des Wurzelsystems ist bis jetzt noch als ungelöstes Problem anzusehen. Die B. organischer SS., Essigsäure u. Ameisensäure, erfolgt nur dann, wenn das Wurzelsystem sich in einem Zustande befindet, in dem die Oxydationsprozesse wegen Mangels an O nicht in voller Energie vor sich gehen können. Bei *O-Atmung des Wurzelsystems* in atm. Luft werden die organischen SS. in der lebenden Zelle der Wurzeln weiter abgebaut u. schließlich zu  $\text{CO}_2$  u. H mineralisiert; letzterer wird wahrscheinlich größtenteils zu  $\text{H}_2\text{O}$  oxydiert. Zea Mays, Avena sativa u. Polygonum Fagopyrum zeichnen sich bei Mangel an O durch eine intensive Sekretion der Fettsäuren aus, während Vff. bei Hordeum vulgare eine schwache Säureabscheidung konstatieren konnten. Bei den anaeroben Atmungsverss. ließen sich neben Essig- u. Ameisensäure stets Acetaldehyd und Aceton konstatieren.

Die Verss. erstreckten sich weiter auf die chemische Natur des Wurzelsekrets der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*). Bei der befolgten Versuchsanordnung ließ sich Oxalsäure und Essigsäure nachweisen. Wenn man bedenkt, daß die Giftwrgg. der Oxalate namentlich auf chlorophyllhaltige Gewächse schon eine so heftige ist, so unterliegt es doch gar keinem Zweifel, daß durch die B. der Oxalsäure bei abnormaler Atmung der Rübenkeimlinge sicherlich toxische Wrggg. auf den jungen Organismus der Wurzeln ausgeübt werden. Daß tatsächlich eine abnormale B. u. Anhäufung der Oxalsäure im jungen Organismus der Zuckerrübe bei dem sogenannten Wurzelbrand stattfindet, ist von STOKLASA schon vor vielen Jahren betont worden.

Der 2. Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Frage über die vom Wurzelsystem verschiedener Kulturpflanzen ausgeschiedenen Mengen von  $\text{CO}_2$ . Frühere Verss. mit *Beta vulgaris*, *Hordeum distichum*, *Triticum vulgare*, *Trifolium pratense*

hatten ergeben, daß, je zarter das Wurzelsystem ist, es eine desto größere Atmungsenergie entwickelt. Vff. stellten neuerdings Verss. mit Mais, Buchweizen, Roggen, Gerste, Hafer und Weizen an. Aus den angeführten Analysenergebnissen wird gefolgert, daß die Atmungsenergie des Wurzelsystems der Kulturpflanzen ungemein variiert. Eigentümlich verhält sich namentlich die Gerste und der Hafer. Vff. fanden, daß das größte Quantum der Trockensubstanz der Wurzeln während der verschiedenartigen Vegetationsperioden immer bei der Gerste vorhanden ist, und infolgedessen produziert auch die Gerste die größte Menge  $\text{CO}_2$ . Wird aber die Menge der innerhalb 24 Stdn. ausgeatmeten  $\text{CO}_2$  auf 1 g Trockensubstanz des Wurzelsystems berechnet, so ergibt sich hiervon für Gerste das kleinste Quantum. Das Wurzelsystem des Hafers zeichnet sich der Gerste gegenüber durch eine große Atmungsenergie aus. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion des Wurzelsystems der Gerste und des Weizens findet im allgemeinen in ziemlich gleicher Weise statt. Die Ursache der verschiedenen Mechanik der physiologischen Verbrennung liegt wahrscheinlich darin, daß bei den Versuchspflanzen, Gerste, Weizen, Roggen und Hafer, Unterschiede in der Konstitution ihres Cytoplasmas u. Karyoplasmas vorhanden sind. Anzunehmen ist, daß diese Pflanzen eine ungleiche Natur der lebenden Eiweißmoleküle des Protoplasmas zeigen.

Welche Bedeutung die spezifische Atmungsenergie des Wurzelsystems für den Bau- und Betriebsstoffwechsel unserer Gramineen im Haushalte der Natur hat, wird an dem Verlauf der Nährstoffaufnahme bei Vegetationsverss. in pulverisierten Gesteinen gezeigt. Diese Verss. bilden den Inhalt des 3. Teiles der vorliegenden Abhandlung. Hierbei wurde der Frage nachgegangen, ob sich bei der Assimilation der Aschenbestandteile, wie namentlich Kalium und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , tatsächlich das Wurzelsystem der Gerste unter allen Getreidearten am wenigsten energisch zeigt. Bei Abwesenheit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}$  in der Nährlsg. blieb das Wurzelsystem, sowie der oberirdische Teil der Pflanze, verglichen mit denselben Teilen normal gewachsener Pflanzen, in der Entw. ungemein zurück; dies trifft namentlich für Gerste und Weizen zu. — Die Resultate der von den Vff. ausgeführten Atmungsverss. stimmen mit der Praxis völlig überein; man hat immer bei der Kultur der Gramineen den kleinsten Ausnutzungskoeffizient konstatiert. Eine ganz andere Stellung bzgl. der Atmungsintensität nimmt das Wurzelsystem der Leguminosen u. des Buchweizens ein. (Jahrb. f. wiss. Botanik 46. 55—102. 11/12. 1908. [Sept. 1907.] Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat. der K. böhm. techn. Hochsch. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Analyse einer Knolle von Dioscorea Macabiha Jum. et Perr. aus Madagaskar*. Die 13 kg schwere Knolle war geruchlos und besaß einen an rohe Kartoffeln erinnernden Geschmack. Die anfangs farblose Schnittfläche färbte sich an der Luft rasch braunrot. 100 g der frischen Knolle enthielten 81,621 g W., 18,379 g Trockensubstanz, 1,141 g Asche, 0,045 g reduzierende Zucker, 0,111 g Saccharose, 6,805 g Stärke, 0,428 g Stickstoff, außerdem eine Anaeroxydase, Invertin und etwas Amylase, aber kein Emulsin, kein Alkaloid und kein durch Emulsin oder ein spezifisches, in der Knolle enthaltenes Enzym spaltbares Glucosid. Die Knolle gilt dennoch in ihrer Heimat als giftig und wird erst nach sorgfältigem Waschen, Kochen und Auspressen genossen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 494—500. 1/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

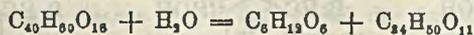
O. Tunmann, *Zur Anatomie des Holzes und der Wurzel von Morinda citrifolia L. mit besonderer Berücksichtigung der mikrochemischen Verhältnisse*. (Vgl. OESTERLE und TISZA, Arch. der Pharm. 246. 150; C. 1908. I. 1844.) Auf mikrochemischem Wege stellt Vf. fest, daß *Morindin* vorzugweise, wenn nicht ausschließlich in den Markstrahlen, *Soranjidiol* in einzelnen Zellen des Phloemparenchyms und neben

Morindin in Steinkork, enthalten ist, während *Morindadiol* in den Siebröhren lokalisiert ist. (Pharm. Zentralhalle 49, 1013—17. 10/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

Konrad Kubler, *Beiträge zur Chemie der Kondurangorinde*. Die Droge enthält kein Alkaloid. Durch Ä. werden der Rinde 8,1833% ihres Trockengewichts entzogen; das äth. Extrakt enthält äth. Öl, Fett, Kautschuk, Harz etc. Die mit Ä. erschöpfte Rinde gibt an h. 96%ig. A. ein Glucosid, das Kondurangin, einen mehrwertigen, ungesättigten Alkohol, den Kondurit, sowie beträchtliche Mengen von Kohlenhydraten ab. Der wss. Auszug der durch Ä. u. A. erschöpften Rinde enthält nur noch Stoffe der Kohlenhydratgruppe (Schleim). — Zur Darst. des Rohkondurangins kocht man die zuvor mit Ä. erschöpfte Rinde mit 96%ig. A. aus, destilliert den A. ab und behandelt das alkoh. Extrakt (Ausbeute 12,66%) so lange mit größeren Mengen Aceton, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Das Aceton enthält das Kondurangin neben Verunreinigungen, wie Harz, Zucker etc., der in Aceton unl. Anteil Kohlenhydrate (Glucose, vielleicht auch Fructose u. Invertzucker). Man destilliert das Aceton ab, löst den Rückstand in wenig Chlf. und verd. die Lsg. so weit mit Chlf., bis eine flockige Trübung (u. a. Kondurit enthaltend) auftritt, die sich beim Schütteln zu Klumpen zusammenballt. Man gießt die klare Chloroformlsg. ab, entfernt das Lösungsmittel bis auf geringe Spuren, behandelt den Rückstand mit k. Ä., welcher einen Teil desselben mit gelbgrüner Farbe löst, filtriert das ungel. gebliebene Rohglucosid ab, wäscht es mit reinem Ä. und trocknet es rasch an der Luft. Ausbeute 2,98%. Zur weiteren Reinigung behandelt man das Rohglucosid zuerst so lange in der eben angegebenen Weise mit Chlf., bis die Chloroformlsg. auch bei sehr starker Verdünnung mit Chlf. nicht mehr getrübt wird, und sodann so lange mit Ä., bis das Prod. beim Erhitzen im Capillarrohr bis 146—147° völlig unverändert bleibt. Die sehr mühsame, im Original eingehend beschriebene Reinigungsmethode lieferte etwa 50% reines Kondurangin.

Auch das reine *Kondurangin* ist ein amorphes, hellgelbes, ziemlich hygroskopisches Pulver, welches auf keine Weise in eine krystallinische Form zu bringen war, klar l. in Chlf., auch in starker Verdünnung, ferner in Aceton, W. u. absol. A., unl. in Ä. und Bzl., optisch-inaktiv. Die 5%ige wss. Lsg. schmeckt rein bitter, reagiert sauer, schäumt beim Schütteln stark u. gibt erst in Ggw. größerer Mengen verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Jodkaliumquecksilberjodid eine flockige Trübung. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbest. führten zur Formel C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>O<sub>16</sub>, die zwei Methoxylgruppen enthält. Reines Kondurangin bleibt beim Erhitzen im Capillarrohr bis 146° unverändert, sintert dann zwischen 147 und 152°, erweicht bei 162°, wirft bei 173—174° Blasen u. wird unter Emporsteigen bei 184—186° durchsichtig u. klar.

Durch 2½—3-stündiges Kochen mit 30 Tln. 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückflußkühler wird aus dem Kondurangin gemäß der Gleichung:



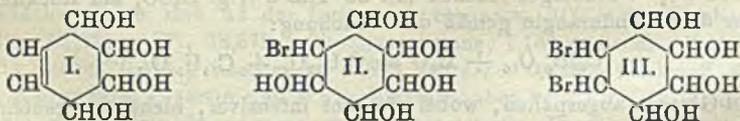
1 Mol. d-Glucose abgespalten, wobei ein sehr intensiver, nicht unangenehmer Geruch auftritt, ohne daß es gelingt, flüchtige Spaltungsprod. in greifbarer Menge zu isolieren. Das zweite Spaltungsprod. ist eine amorphe, rotbraune, veränderliche M., zers. sich bereits bei 100°, swl. in W., l. in wenig A., teilweise l. in den übrigen organischen Lösungsmitteln; die alkoh. Lsg. trübt sich auf Zusatz von mehr A. Enthält noch Methoxyl, aber weniger als das Kondurangin, und ist kein einheitliches Prod. Liefert bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Natronlauge eine sehr geringe Menge eines krystallinischen Körpers, F. 25°, l. in A., Ä., PAe. und h. W., bei der Oxydation mittels KMnO<sub>4</sub> nur CO<sub>2</sub> u. etwas Essigsäure, bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Zimtsäure in einer Ausbeute von 4,3%.

Wss. Konduranginlsgg. trüben sich beim Erwärmen auf 60—65°. Verd. Lsgg.

verändern sich auch bei 100° nicht weiter und werden beim Abkühlen unter 60° rasch wieder klar. 1—2,5%ige Lsgg. nehmen mit dem Auftreten der Trübung zugleich die Konsistenz einer dickfl. Gallerte an. Bei konzentrierteren Lsgg. beobachtet man von 65° ab eine Trennung der Fl. in zwei Schichten, die beim Abkühlen wieder verschwindet, wenn die Temp. nicht über 70° gesteigert worden war. Wird aber das Erwärmen längere Zeit fortgesetzt und auf 100° gesteigert, so wird die am Boden abgesetzte Schicht immer zäher u. fester u. erstarrt schließlich beim Erkalten zu einer zerreiblichen, in W. unl. M. Das Erhitzen der wss. Lsg. ruft zugleich eine Zers. des Kondurangins hervor.

Die bei der Darst. des Rohkondurangins durch Chloroformfällung sich bildende unl. Substanz (s. o.) erwärmt man zur Gewinnung des in ihr enthaltenen Kondurits mit W., filtriert, behandelt das Filtrat mit Bleihydroxyd, filtriert von neuem, entbleit das Filtrat durch H<sub>2</sub>S, dampft die Fl. zum dicken Extrakt ein, zieht dieses mit absol. A. aus und läßt die alkoh. Lsg. krystallisieren. *Kondurit*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, große, beiderseits abgeschrägte, vierseitige Prismen aus h. A., F. 142—143°, all. in W., etwas weniger in Aceton, zwl. in absol. A., unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. schmeckt rein u. intensiv süß, reagiert neutral, ist optisch-inaktiv und reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch ammoniakal. Silberlsg. Der Kondurit ist ein vierwertiger, ungesättigter Alkohol mit einer Doppelbindung. *Benzoylderivat*, C<sub>94</sub>H<sub>76</sub>O<sub>8</sub>, wachswiche M. *Phenylcarbamate*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> = C<sub>84</sub>H<sub>90</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, durch 2 1/2-stdg. Erhitzen von Kondurit mit überschüssigem Phenylisocyanat im Rohr auf 165°, weißes Pulver, F. 120°. Der Kondurit läßt sich durch Natriumamalgam nicht reduzieren, wird durch KMnO<sub>4</sub> sofort oxydiert und addiert Brom unter B. eines Mono- u. Dibromderivats. Beim Erwärmen einer wss. Konduritlsg. mit 12,5—25%ig. HCl bildet sich unter Rotfärbung der Fl. Brenzcatechin; der Kondurit ist daher höchst wahrscheinlich eine cyclische Verb.

*Monobromkondurit*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, rhombische Platten aus h. absol. A., F. 175°. all. in W., weniger in absol. A., swl. in Ä., optisch-inaktiv. Die wss. Lsg. schmeckt süß und ist gegen KMnO<sub>4</sub> relativ beständig. Verliert beim Erhitzen auf 110° ca. 15,5% an Gewicht, vermutlich Krystallalkohol. Beständig gegen Silberoxyd, wird durch Einw. von Alkalilauge bromfrei. *Phenylcarbamate*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br(OCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, F. 154°, unl. in W. — *Dibromkondurit*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, derbe, große Prismen aus Bzl. + A., F. 176°, in W. etwas schwerer l., als das Monobromid, beständig gegen Silberoxyd, wird durch verd. Alkalilauge bereits in der Kälte tiefgehend zersetzt. Die wss. Lsg. schmeckt bitter u. ist gegen KMnO<sub>4</sub> weniger beständig, als diejenige des Monobromids. — Dem Kondurit und seinen beiden Bromderivaten erteilt Vf. vorläufig die folgenden Konstitutionsformeln:



Die Verss. zur Oxydation des Kondurits ergaben kein befriedigendes Resultat. Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> entstand neben Oxalsäure eine Spur eines Ketons oder Aldehyds. KMnO<sub>4</sub> lieferte Oxalsäure, CO<sub>2</sub> und eine Spur einer durch Bleiacetat fällbaren Säure. Bei der Oxydation durch Silberoxyd in alkal. Lsg. wurden CO<sub>2</sub>, Ameisensäure und drei nicht flüchtige SS. vom F. 270, 185 u. 221° erhalten.

In dem äth. Auszug der Kondurangorinde fanden sich 0,3% äth. Öl, gelbe Fl. von intensivem, aromatischem und etwas stechendem Geruch, D.<sub>4</sub><sup>18</sup> 0,9741, Kp. 140°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +6,724°. Durch Ausschütteln mit 3%ig. Natronlauge wurde das Öl in einen neutralen und einen sauren Teil getrennt. Der neutrale Anteil, ca. 30%,

roch rein aromatisch, Kp. 225°, D. 0,9270,  $[\alpha]_D = +19,56^\circ$ . Der saure Anteil bestand aus einem Gemisch hochmolekularer Fettsäuren.

Zers. der Glucose in wss. u. alkoh. Lsg. durch verd. HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Vf. kochte je 1 g *Glucose* mit wss. und alkoh. 5%ig. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 Stdn. und bestimmte sodann die Menge des zers. Zuckers. 5%ige alkoh. HCl zers. in der angegebenen Zeit 32,35—48,14%, 5%ige alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 71,06—88,56%, wss. 5%ige HCl 5,07—5,63%, 5%ige wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,18—2,24% Glucose. (Arch. der Pharm. 246. 620—60. 14/11. und 5/12. 1908. Leipzig. Pharmakolog. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Konrad Kubler, *Über die Bestandteile von Radix Vincetoxici*. Zum Zwecke des Vergleiches mit den aus der Kondurangowurzel isolierten chemischen Bestandteilen (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. auch die gleichfalls zu den Asclepiadaceen gehörende Vincetoxicumwurzel chemisch untersucht. Zur Darst. des Glucosids *Vincetoxin* erwies sich der bei der Unters. der Kondurangorinde benutzte Weg als ungangbar, dagegen gelang es, trockenes, in W. l. Glucosid nach dem von TANRET (Journ. Pharm. et Chim. [5] 9. 210) beschriebenen Verf. zu gewinnen, welches darauf in der beim Kondurangin angegebenen Weise durch Chlf. und Ä. gereinigt wurde. Fast farbloses, stark bitter schmeckendes Pulver, ll. in W., A. und Chlf., unl. in Ä., blieb beim Erhitzen im Capillarrohr bis 146° unverändert und zersetzte sich bei 182° unter Gasentw., drehte in 1%ig. wss. Lsg. um 1,5° nach links. Zus.: C<sub>50</sub>H<sub>82</sub>O<sub>30</sub>; das Mol. enthält 4 Methoxyle. Die Spaltung des Vincetoxins durch 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verlief wie diejenige des Kondurangins; es bildete sich 1 Mol. Glucose und ein in W. unl. Prod., welches bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge jedoch keine Zimtsäure lieferte. Das alkoh. Extrakt der Wurzel enthielt kein Kondurit, dagegen ca. 3% Saccharose. (Arch. der Pharm. 246. 660—63. 5/12. 1908. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

R. Boehm und K. Kubler, *Über Kawarwurzel*. Die chemische Unters. der auch zu den Asclepiadaceen gehörenden Wurzel wurde genau in der bei der Isolierung des Kondurangins (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Weise ausgeführt und ergab ein dem Kondurangin sehr ähnliches Glucosid, das *Kawarin*, welches wahrscheinlich seinen Sitz in der Wurzelrinde hat. Fast farbloses, amorphes Pulver, unl. in Ä., ll. in W. und Chlf., blieb beim Erhitzen im Capillarrohr bis 132° unverändert und zers. sich bei 188° unter Gasentw. Die stark schäumende, opt.-inakt. Lsg. verhielt sich beim Erhitzen, ebenso gegen FEHLINGSche Lsg. und Jodkaliumquecksilberjodid wie die Konduranginlsg. Auch die Spaltung durch 5%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verlief wie beim Kondurangin, nur lieferte das in W. unl. Spaltungsprod. bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge keine Zimtsäure. Der in Aceton unl. Anteil des alkoh. Extraktes enthielt einen bisher noch nicht identifizierten, rechtsdrehenden Zucker, dessen Osazon den F. 215° besaß, der durch Chlf. abgeschiedene Teil des Rohglucosids Cholin und einen linksdrehenden Zucker, dessen Osazon bei 217° schm. Das äth. Extrakt der Wurzel lieferte eine gute Ausbeute an äth. Öl. (Arch. der Pharm. 246. 663—66. 5/12. 1908. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

W. H. Bloemendal, *Arsen im tierischen Organismus*. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1429—34. 21/11. 1454—58. 28/11. 1478—82. 5/12. 1502—5. 12/12. 1908. — C. 1909. I. 32.)

DÜSTERBEHN.

B. Lépine und Boulud, *Über den Gesamtzucker des Blutes*. Vf. veröffentlichten weitere Fälle zur Best. des virtuellen und gesamten Blutzuckers im Hundeblood (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 226; C. 1908. II. 1050) und finden ihre früheren Angaben, daß das Verhältnis des virtuellen Zuckers zum Gesamtzucker

von dem Zustande des Tieres abhängt, bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1028—30. [30/11.\* 1908.])

LÖB.

**Leonor Michaelis und Peter Rona**, *Untersuchungen über den Blutzucker. IV. Die Methode der osmotischen Kompensation.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. 13. 121; C. 1908. II. 1448.) Bei den bisherigen Methoden für den Nachweis der *freien Natur des Blutzuckers*, die auf dem Nachweis der Diffusibilität desselben beruhen, wird ein eventuell bestehendes Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem Zucker zugunsten des letzteren verschoben. Vf. unternahm es daher, den *osmotischen Druck des freien Zuckers im Blute* zu messen, ohne eine Osmose eintreten zu lassen, indem sie in Versuchsreihen frisches Blut gegen isotonische Salzlsg. diffundieren ließen, der eine kleine, genau bestimmte Zuckermenge zugesetzt war. Die nach 24 Stdn. ausgeführte Zuckerbest. in der Außenflüssigkeit ergab in allen Fällen eine Änderung des Zuckergehaltes (bald Zu-, bald Abnahme), ausgenommen bei demjenigen Versuch, wo die Konzentration des zugesetzten Zuckers gleich der des freien, diffusiblen Zuckers im Blute war. Der osmotische Partialdruck des Zuckers wurde demnach gemessen, indem er kompensiert wurde. Der durch diese „Kompensationsmethode“ gewonnene Wert für den Zucker stimmte mit dem direkt an dem frischen Blut gewonnenen Wert überein; damit ist der direkte Beweis geliefert, daß derjenige Zucker, den wir in der Blutfl. bestimmen, freier, echt gelöster Zucker ist. (Biochem. Ztschr. 14. 476—83. 2/12. [29/10.] 1908. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

**Hermann Fühner**, *Über eine Speisungsflüssigkeit für Selachierherzen.* Als Speisungsflüssigkeit für isolierte Selachierherzen hat sich eine Lsg. von 0,2 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0,2 g  $\text{CaCl}_2$ , 0,1 g  $\text{KCl}$ , 20 g  $\text{NaCl}$  und 25 g Harnstoff in 1 l W. bewährt (vgl. BAGLIONI, Zentralblatt f. Physiol. 19. 385; C. 1905. II. 1111). Die Lsg. der anorganischen Salze kann vorrätig gehalten werden; der Harnstoffzusatz wird zweckmäßig jeden Tag erneuert. (Ztschr. f. allg. Physiologie 8. 485—91. 20/12. 1908. Neapel. Zool. Station.)

HENLE.

**Yutaka Nukada**, *Zur Kenntnis der tierischen Fette und des Petrolätherextraktes der Leber.* Das Ergebnis der Unterss. war das folgende. Die Fette des Fettgewebes enthalten eine Menge von niederen, wasserlöslichen u. mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren, die etwa 0,4—0,7% der Gesamtmenge der im Fett enthaltenen Fettsäuren beträgt. Ihre Menge nimmt mit dem Alter der Fette zu. Die frischen Fette des Fettgewebes enthalten nur in sehr geringer Menge Stoffe mit freien OH-Gruppen. Die Menge der OH-Gruppen nimmt mit dem Alter der Fette durch Oxydation des Ölsäureradikals zu. — Bei der Verseifung der Fette werden Stoffe mit OH-Gruppen frei (neben Cholesterin anscheinend auch Oxyssäuren in nicht zu vernachlässigender Menge). Die Extrakte der Leber enthalten nur freies Cholesterin, keine Cholesterinester. Neben dem Cholesterin finden sich im Leberextrakte anscheinend noch Oxyssäuren, und zwar in größerer Menge als im Fette des Fettgewebes. Bezüglich der Methodik vgl. das Original. (Biochem. Ztschr. 14. 419—29. 2/12. [24/10.] 1908. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.)

RONA.

**Emil Starkenstein**, *Die Beziehungen der Cyclosen zum tierischen Organismus.* Während Vf. auf Grund seiner früheren Unterss. (vgl. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 1908) zu dem Schluß kam, daß der *Inosit* als ein normaler Zellbestandteil anzusehen ist, fand ROSENBERGER, daß der lebende Organismus überhaupt keinen Inosit, sondern eine Vorstufe desselben, das *Inositogen*, enthalte (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 464; C. 1908. II. 1879). Vf. untersuchte nun neuerdings frische Kaninchen-

muskulatur auf das Vorhandensein von Inosit nach der von ihm früher benutzten Extraktionsmethode und konnte diesmal Inosit nachweisen. Ferner fand er in 500 g frischer Hundemuskulatur fast 0,2 g Inosit, desgleichen im Menschenhirn ca. 0,5 g. Die Schuld an dem negativen Resultat ROSENBERGERS dürfte an der von ihm benutzten Methode liegen. Weitere Verss. zeigten, daß der Inositverbrauch bei der Autolyse großen Schwankungen unterliegt; eine Vermehrung des Inosits konnte jedoch nicht beobachtet werden. — Es dürfte nach den Verss. des Vfs. keinem Zweifel unterliegen, daß der lebende Organismus freien Inosit enthält. Es ist auch kein Grund vorhanden, eine Vorstufe desselben, Inositogen, als Mutter-substanz für eine postmortale Neubildung von Inosit anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 162—64. 10/12. [6/11.] 1908. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.)

RONA.

**Chosaburō Kusumoto**, *Über den Einfluß des Toluylendiamins auf den Cholesteringehalt der Faeces*. Frühere Unterss. zeigten, daß Toluylendiamin bei Hunden zu einer vermehrten Ausscheidung von Cholesterin durch die Galle führt (Biochem. Ztschr. 13. 354; C. 1908. II. 1616). Die Unters. der Faeces in dieser Richtung zeigte, daß der Cholesteringehalt der Faeces nach der subcutanen Einspritzung von Toluylendiamin ebenfalls zunimmt. Die Zunahme ist bei den verschiedenen Tieren verschieden; sie findet nur in der ersten Zeit nach der Beibringung des Giftes statt. (Biochem. Ztschr. 14. 407—10. 2/12. [24/10.] 1908. Breslau. Chem. Lab. des Physiolog. Inst.)

RONA.

**Chosaburō Kusumoto**, *Über den Cholesteringehalt der Hundefaeces bei gewöhnlicher Ernährung und nach Fütterung von Cholesterin*. Die Verss. zeigen, daß in den Faeces bei Hunden bei Fleischfütterung weniger Cholesterin ausgeschieden, als in der Nahrung aufgenommen wurde. Auch von dem Cholesterin, das zur Nahrung hinzugefügt wird, verschwindet ein Teil beim Durchgange durch den Darmkanal. Gegen den Schluß, daß das Cholesterin im Darne resorbiert werde, läßt sich der Einwand erheben, daß das im Darne verschwundene Cholesterin daselbst nicht resorbiert, sondern durch Fäulnis zerstört wird. (Biochem. Ztschr. 14. 411—15. 2/12. [24/10.] 1908. Breslau. Chem. Lab. des Physiolog. Inst.)

RONA.

**Chosaburo Kusumoto**, *Über den Gehalt der Hundefaeces an Cholesterin und Koprosterin*. Die aus der Acetylzahl berechneten Mengen „Cholesterin“ stimmen mit dem Gewicht des von Fett, Fettsäuren u. a. befreiten Ätherextraktes der Faeces hinreichend gut überein, um die Annahme zu rechtfertigen, daß in den Faeces des Hundes außer Cholesterin und Koprosterin keine anderen neutralen, in Ä. l. Substanzen mit OH-Gruppen enthalten sind. Die Jodzahlen zeigen ferner, daß neben Cholesterin wechselnde Mengen von Koprosterin in Hundefaeces sich finden, das Mengenverhältnis scheint durch die Art der Ernährung beeinflußt zu werden. Die geringste Menge Cholesterin fand sich nach Fütterung mit Fleisch und Fett. (Biochem. Ztschr. 14. 416—18. 2/12. [24/10.] 1908. Breslau. Chem. Lab. d. physiolog. Inst.)

RONA.

**M. Ascoli und G. Izar**, *Beeinflussung der Autolyse durch anorganische Kolloide*. 5. Mitteilung. *Über die Bedingungen der biologischen Unwirksamkeit des nicht stabilisierten kolloiden Silbers*. Die Ergebnisse der Unterss. (vgl. Biochem. Ztschr. 10. 356; C. 1908. II. 430) sind die folgenden. Ag-Sol, gleichgültig ob stabilisiert oder nicht, beschleunigt die Leberautolyse. Minimale Mengen stabilisierten Ag-Sols rufen Temperaturerhöhung hervor, gleiche Mengen des nicht stabilisierten Kolloids hingegen nicht. In massiven Dosen bewirkt auch das nicht stabilisierte Hydrosoal eine wenn auch geringere und kürzer dauernde Temperaturerhöhung. Die Be-

schleunigung der Leberautolyse durch das nicht stabilisierte Ag-Sol wird durch Zusatz von defibriniertem Blut gehemmt u. aufgehoben, während dies für das stabilisierte Kolloid nicht der Fall ist. Der Einfluß des *Blutserums* auf die Autolysenbeschleunigung durch stabilisierte oder nicht stabilisierte Ag-Sol ist hingegen gleichartig. Der Zusatz von NaCl läßt die Anfachung der Autolyse durch das stabilisierte Ag-Kolloid unberührt, hemmt aber die durch nicht stabilisiertes Ag-Sol bewirkte. (Biochem. Ztschr. 14. 491—503. 2/12. [27/10.] 1908. Pavia. Inst. für spez. Pathol. d. Univ.) RONA.

W. Bissegger und L. Stegmann, *Zur Kenntnis der bei der Verdauung des Caseins auftretenden Produkte*. 1. Mitteilung. Nach mehrmonatlicher Verdauung von 500 g Casein MERCK mit Pepsin-Trypsin gewonnenes enteweißtes Filtrat wurde mit einer konz. Gerbsäurelsg. versetzt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, das entbleite Filtrat eingeeengt mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die Fl., die mit Pepsin-Pankreatin behandelt war, gab einen voluminösen Nd. Aus der mit Baryt versetzten Fällung wurde *Histidin* und *Arginin* gewonnen. Die von Arginiasilber getrennte Fl. wurde zur Abscheidung der noch vorhandenen Basen mit Sublimatlösung und Barythydrat versetzt. Die auf diesem Wege (näheres cf. Original) erhaltenen Chloride der Basen wurden mit HCl-haltigem Methylalkohol ausgekocht, aus letzterem das *Lysinplatinchlorid* isoliert. Der in Methyalkohol unl. kristallinische Rückstand war in W. wl. geworden; aus W. umkristallisiert große harte Krystalle, gibt mit Phosphorwolframsäure einen feinen, in sd. W. swl. Nd. Das Chlorid enthielt nach Reinigung durch nochmalige Fällung mit Phosphorwolframsäure 12,62 und 12,51% N und 20,54% Cl. Daraus ließ sich ein Platindoppelsalz (Pt 33,51%, N 4,3%) darstellen. Das Chlorid ist optisch aktiv.  $[\alpha]_D = +11,12^\circ$ . Bei weiteren Verdauungsverss. ließ sich das Prod. nicht wieder fassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 147—52. 10/12. [29/10.] 1908. Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnik.) RONA.

J. Ph. Staal, *Der Einfluß der Verabreichung von Salzsäure auf die Zusammensetzung des subcutanen Bindegewebes bei Kaninchen*. Aus den Verss. geht hervor, daß bei Kaninchen der Natriumgehalt im subcutanen Bindegewebe nach Säuregaben (täglich je 50 ccm  $\frac{1}{2}\%$ ig. HCl mittels Magensonde) während 2—7 Tagen (4—15-mal) größer ist, als bei normalen Kaninchen. Nicht nur absolut, sondern auch im Verhältnis zum Chlor wird diese Vermehrung wahrgenommen. Die Annahme, daß durch HCl-Darreichung den Geweben Alkali entzogen wird, trifft also für das subcutane Bindegewebe während dieser Zeit bei Kaninchen nicht zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 97—117. 10/12. [15/11.] 1908. Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

C. Fleig, *Vergleich der Wirkungen von alle Salze enthaltenden Sera und Salzwasser auf Stoffwechsel und Ernährung*. Während bei kleineren, wiederholten intravenösen u. intramuskulären Injektionen von gewöhnlichem isotonischen Salzwasser und von mit allen Blutsalzbestandteilen versehenen Fil. keine bemerkenswerten Unterschiede auftreten, zeigen größere (500—800 ccm am Menschen) Injektionen, daß, wenn es sich um Beschleunigung der Ernährung und der Diurese handelt, die letzteren den isotonischen Kochsalzslgg. vorzuziehen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1063—66. [30/11.\* 1908.]) LÖB.

J. Sabrazès und G. Guérive, *Therapeutischer Wert des schwefelsauren Hordeins*. Die Unters. des von LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 108; C. 1906. I. 565) in trockenen Malzkeimen der Gerste entdeckten Alkaloids ergab im

ganzen eine günstige Beeinflussung mancher Darmerkrankungen. Auf die Herzfähigkeit wirkt das Hordeninsulfat nicht mit der Energie von Digitalis u. a., es hat den Vorzug einer weit geringeren Giftigkeit. Die gefährliche Dosis ist beim Menschen etwa 60 g per os u. 20 g bei Injektionen. Außerdem enthält die Arbeit eine Zusammenstellung früherer therapeutischer u. physiologisch-chemischer Angaben über das Präparat. (C. r. d. l'Acad des sciences 147. 1076—79. [30/11.\* 1908.]

LÖB.

M. Greshoff, *Vergiftung durch Hagedornbeeren*. Ein Knabe, der längere Zeit hindurch Beeren von *Crataegus oxyacantha* L. genossen hatte, erkrankte plötzlich und starb nach weiteren 2 Tagen; Ursache der Erkrankung scheint der Genuß der genannten Beeren gewesen zu sein. Der Fall ist deshalb bemerkenswert, weil über Giftigkeit von Hagedornbeeren bisher nichts bekannt ist. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1519—21. 19/12. 1908. Haarlem.)

HENLE.

J. Lifschütz, *Die Oxydationsprodukte des Cholesterins in den tierischen Organen*. 3. Mitteilung. Im weiteren Verlauf seiner Studien über die *Cholesterinoxydate* (Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 436; 53. 140; C. 1907. I. 627; II. 1638), namentlich über den Weg zur Ermittlung u. Feststellung dieser Verbb. in den Organen, zeigt Vf., daß trotz im Original näher ausgeführter Schwierigkeiten in den meisten Fällen eine Vorprüfung der Ätherextrakte der Organe auf die Oxycholesterine mit positivem Erfolg auch vor ihrer totalen Abscheidung durch Verseifung der Extrakte sehr gut möglich ist. So ermöglicht bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln der bedeutende Gehalt des Blutextraktes an Oxycholesterinen hier die Ermittlung dieser durch die Essigschwefelsäurerk. schon unmittelbar beim rohen Benzuextrakt. Am besten verfährt man zur Prüfung des *frischen Blutes* auf Oxycholesterine so, daß 2 l frisches, defibriniertes Rinderblut mit viel Ä. ausgeschüttelt wurden; das vom Ätherauszug zurückbleibende Öl wurde mit A.-Ä. aufgenommen, mit KOH k. neutralisiert, mit wss. A. und Ä. ausgeschüttelt, die Ätherlsg. mit W. gewaschen und eingedampft. Das zurückgebliebene neutrale Öl wurde mit Methylalkohol aufgenommen, ausgekocht abfiltriert. Der nach Verdunsten des Methylalkohols zurückbleibende amorphe Rückstand gibt die Essigschwefelsäurerk. der Oxycholesterine sehr intensiv. Hierdurch ist die Präformierung der Oxycholesterine auch im Blut außer jeden Zweifel gesetzt. Zur Identifizierung der Oxycholesterine eignet sich vortrefflich die künstliche Oxydation des reinen Cholesterins in Eg. mittels Benzoylsuperoxyd. Um vorzugsweise das Oxycholesterin I  $[(C_{26}H_{46}O)_2O]$  zu erhalten, werden ca. 5 mg reines Cholesterin in 3—4 cem Eg. gel., zur abgekühlten Lsg. ca. 5 mg des Peroxyds zugesetzt, 1—2-mal aufgeköcht. Wird diese Lsg. in der Kälte mit 4—5 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  versetzt, so tritt die bereits beschriebene tiefblaue Farbe auf, und diese verschwindet nach Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlsg., um einer im durchfallenden Licht rein grünen Farbe Platz zu machen; gleichzeitig tritt das Spektrum (Streifen C—d) der 2. Oxydationsstufe auf. Wird die grüne Lsg. mit einem Tropfen 10%<sub>ig.</sub> Chromsäurelsg. in Eg. versetzt, so entsteht eine hellgelbe, klare Lsg., die kein Absorptionsspektrum mehr zeigt (3. Oxydationsstufe?). Über den leichten Übergang der ersten Oxydationsstufe des Cholesterins in die zweite cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 175—84. 10/12. [7/11.] 1908. Bremen.)

RONA.

M. Ch. Porcher, *Verhalten der drei Phthalsäuren im Organismus des Hundes*. Die *o-Phthalsäure* wird fast vollständig im Organismus des Hundes verbrannt; die *m-(Iso)-säure* und die *p-(Tere)-phthalsäure* setzen der Verbrennung im Tierkörper einen großen Widerstand entgegen und finden sich zu etwa 75% unverändert im Harn wieder. Die drei Phthalsäuren vereinigen sich nicht mit Glykokoll. Die

Paarung mit Glykokoll ist also kein notwendiger Vorgang, wie es z. B. beim Phenol u. Indoxyl die Bindung an  $H_2SO_4$  u. Glucuronsäure ist. (Biochem. Ztschr. 14. 351—60. 2/12. [3/10.] 1908. Lyon. Chem. Inst. d. Ecole Nationale Veter.) RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Joichiro Saito, *Einige vergleichende Versuche über die desinfizierende Wirkung des Lysols, des Liqueur Cresoli saponatus und einiger neuerer Desinfektionsmittel ähnlicher Zusammensetzung.* Lysol ist etwas wirksamer als Kresolseifenlsg.; Lysol- u. Kresoltabletten sind weniger wirksam als Lysol u. Kresolseifenlsg., ebenso Carbonsäuretabletten (Dyphenyloxyalester) (Hyg. Zentralbl. 4. 201; Desinfekt. I. 47; C. 1908. II. 969), die viel weniger wirksam sind als Carbonsäure. Die desinfizierende Kraft der einzelnen Proben von Lysol und Kresolseifenlsg. schwankt nur in engen Grenzen. Die Teerprodd. *Snowdol* und *Sample of Tar acid* sind wirksamer als Lysol und Kresolseifenlösung, dagegen ist Lysoform viel weniger wirksam als diese.

Bei vergleichenden Unterss. über die Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln ist stets frisches und einheitliches Material zu verwenden. Die Beobachtungszeit kann auf 5—7 Tage beschränkt werden. *Staphylococcus pyogenes aureus* verliert seine Virulenz durch Austrocknung an der Luft von vielen (5) Monaten nicht, wenn die Seidenfäden sorgfältig im Exsiccator aufbewahrt werden. (Desinfektion I. 267—74. Dezember 1908. Göttingen. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

G. Endres, *Über Wohnungsdesinfektion mit Autan.* Vf. teilt die Kontrollergebnisse bei 592 Wohnungsdesinfektionen mittels Autan mit, bei denen 15660 Testobjekte verschiedenster Art verwendet wurden. Nur bei einer geringen Zahl von Desinfektionen waren die Testobjekte in größerer Anzahl nicht abgetötet worden. Bei den schlechten Desinfektionen haben wahrscheinlich vielfach feuchte Gefäße Verwendung gefunden, in denen die Rk. zu frühzeitig eintrat. Testobjekte, die an Leinwand angetrocknet waren, ergaben nicht dieselben Resultate wie mit Bakterien infizierte Filtrierpapierstreifen. Ferner wurde beobachtet, daß die Desinfektionswirkung am Boden einzelner Räume eine geringere war als in Tischhöhe. — Im großen und ganzen genügt das Autanverf., wenn es von zuverlässigen Desinfektoren in genauer Anlehnung an die von der Fabrik gegebenen Vorschriften, verbunden mit sorgfältiger Abdichtung der zu desinfizierenden Räume bei einer genügend langen Einwirkungsdauer, ausgeführt wird. — Vf. erörtert noch die Frage, aus welchen Gründen über den Wert des Autanverf. so widersprechende Ansichten zustande kommen konnten. Nach vergleichenden Bestst. wurde bei allen Autanpackungen, größeren wie kleineren, so viel  $CH_2O$  pro cbm entwickelt, als nach der Forderung FLÜGGEs entwickelt werden muß. Die Haltbarkeit des Präparates in der neuen Packung scheint eine gute zu sein. (Hygien. Rdsch. 18. 1429—35. 15/12. 1908. Stuttgart. Bakter. Unters.-Stat.) PROSKAUER.

Heinrich Güth, *Über Tafelöle (Speiseöle).* Vf. hat verschiedene reine Handelsöle untersucht. Aus den Unterss. ergeben sich folgende Schlüsse: 1. Tritt bei *Olivendöl* oder *Mohnöl* die Rk. nach BAUDOUIIN oder SOLTSIEN deutlich auf, dann ist die Ggw. von Sesamöl festgestellt. Die Verfärbungen, welche reine Olivendöle zeigen, entsprechen Mengen, die sich zum Verschnitt nicht lohnen (unter 1%). 2. Positive HALPHENSche Rk. bei Pflanzenölen kann nur von Baumwollsamendöl herrühren. 3. Spricht bei der Prüfung von Olivendöl die BELLIERsche Rk. für Zusätze von Sesam-, Cotton-, Arachis- oder Mohnöl, ohne daß die BAUDOUIINsche

oder HALPHENSche Rk. auftreten, so sind Mohn- oder Arachisöl vorhanden. 4. Verfälschungen mit Mohnöl werden durch die Jodzahl, mit Arachisöl, durch Isolierung der Arachinsäure festgestellt, sobald die Ölmenge 10% übersteigt. Die Spuren Arachinsäure, welche an sich in reinem Olivenöl vorhanden sind, reichen zur Best. eines F. nicht aus. 5. Rüböl wird durch die niedrige VZ., Leinöl durch die hohe Jodzahl erkannt, vorausgesetzt, daß unverseifbare Mineralöle abwesend sind. (Pharm. Zentralhalle 49. 999—1003. 3/12. 1017—21. 10/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

G. Popp, *Zur Frage der Veränderung von Eierteigwaren beim Lagern.* (Vortrag auf der 13. Hauptversammlung des Vereins selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E. V., am 25.—28/9. 1908 in Sondershausen.) Nach Besprechung der hierüber bereits vorliegenden Arbeiten geht Vf. zu seinen zusammen mit Spless u. Wegner ausgeführten Unterss. über. Er faßt seine Erfahrungen dahin zusammen, daß 1. Veränderungen der Bestandteile der Rohmaterialien durch den Herstellungsvorgang, und 2. infolge des Lagerns und Alterns der Ware eintreten können. Auf die erste Ursache ist z. B. der Rückgang des Ätherextraktes (Fett) mit zurückzuführen, der zuweilen auf mehr als 50%, gegenüber dem verwendeten Mehle, ansteigen kann. Er beruht anscheinend auf der wenig lockeren Beschaffenheit der Teigware gegenüber dem Mehle, wodurch die Ätherextraktion erschwert wird; wird dagegen die Stärke der Substanz, wie bei Brot üblich, erst verzuckert u. dann mit Chlf. extrahiert, so ergeben sich zum Teil mehr als doppelt so große Extraktmengen, als mit Ä. zu erhalten waren. Verss. mit Handelswaren und selbst hergestellter Ware zur Prüfung des Einflusses der unter 2. genannten Ursachen ergaben, daß bei beiderlei Waren Rückgänge der Lecithinphosphorsäure bis zu hohem Betrage eintreten können, daß diese aber nicht gesetzmäßig erfolgen. Es scheinen Teigwaren mit geringem Ei Gehalte u. bei der Herst. nicht genügend getrocknete Ware am leichtesten größere Veränderungen zu erleiden. Eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Keimgehalt und Änderung während des Lagerns wurde bei selbst hergestellten Nudeln nicht beobachtet; ein Zusammenhang erscheint trotzdem möglich. Wahrscheinlich ist die Beschaffenheit der Nudel von großem Einflusse auf die Ergebnisse der Analyse, sowie Zersetzungs Vorgänge innerhalb der Teigware (Abspaltung von  $P_2O_5$  aus der Lecithinphosphorsäure und Zerss. des Fettes u. der übrigen Bestandteile).

Für die Beurteilung einer Teigware ist die Ausführung einer Gesamtanalyse unerlässlich, und für die Berechnung des Ei Gehalts die Kenntnis der Zus. der Rohmaterialien unentbehrlich. Den *Nachweis des Cholesterins* führt Vf. außer nach LIEBERMANN u. SALKOWSKY auch nach WINDAUS durch Überführung in Dibromcholesterin, die noch die Erkennung von  $\frac{1}{2}$  Ei auf 1 Pfund gestattet. Zu dem Zwecke werden, je nach dem Ei Gehalte, 30—100 g Eiernudeln mit absol. A. ausgezogen, der Rückstand hiervon wiederholt verseift und die schließlich erhaltene Ätherlsg. nach dem Einengen auf 10 ccm mit ein paar Tropfen Br in Eg. (1 g Br in 10 ccm) versetzt. Ist Cholesterin vorhanden, so scheidet sich dessen Dibromverb. in zu Büscheln vereinigten nadelförmigen Krystallen aus. Eine Ware mit  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  Vollei auf 1 Pfund darf in der Bezeichnung noch den Hinweis auf den Ei Gehalt enthalten, da ein solcher sich noch beim Kochen u. in geringem Maße durch den Geschmack erkennen läßt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 453—60, 15/12. 1908. Frankfurt a. M.) RÜHLE.

## Pharmazeutische Chemie.

H. E. Barnard, *Verschlechterung einiger pharmazeutischer Präparate*. Auf dieselbe Weise, wie Vf. in seiner früheren Arbeit angibt (Pharmaceut. Review 26, 308; C. 1908. II. 1891), sind von ihm 2 weitere Präparate untersucht worden. Die Resultate dieser Unterss. sind folgende: *Ammoniakflüssigkeit* verschlechtert sich beim Stehen nur wenig, wenn die Aufbewahrungsflasche gut verschlossen ist, gleichgültig ob sie dem Lichte ausgesetzt wird oder nicht. — *Kalkwasser* verliert nur wenig an Güte, wenn es etwas ungelösten Kalk enthält und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, und behält so seine Stärke mindestens 6 Monate lang. (Pharmaceut. Review 26. 321—25. November. 1908.) HEIDUSCHKA.

Paolo Flora, *Über eine unverträgliche Mischung, die eine charakteristische Reaktion hervorbringt*. Bei der Anfertigung einer Mischung aus KBr, Pyramidon, Theriakwasser, Kirschchlorbeerwasser u. Sirup trat eine violette Färbung auf. Durch Verss. stellte Vf. fest, daß diese Färbung durch das Zusammenkommen von *Pyramidon*, Theriakwasser und Kirschchlorbeerwasser entstand, und daß sich mit Hilfe dieser Rk. noch 0,01 g Pyramidon in sehr verd. und zusammengesetzten Lsgg. nachweisen ließ. Mit Pyramidonsalicylat, -camphorat, Antipyrin, Salipyrin, Acetopyrin trat diese Rk. nicht ein. (Giorn. Farm. Chim. 57. 484—85. November. [August] 1908. Turin. 3. Apotheke der Alleanza Cooper.) HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Untersuchung einiger Spezialitäten und Geheimmittel*. *Franz Lammersdorfsche Universal Frostwundencreme* besteht lediglich aus Malzextrakt. — *Lysokolikon*, ein Mittel gegen Kolik etc. der Pferde u. Trommelsucht der Kühe, besteht im wesentlichen aus einer mit Methylviolett gefärbten und mit Kalmus, bezw. Wermut aromatisierten 5%ig. wss. Bleizuckerlsg. — *ROLLERSche Pulver gegen Epilepsie* bestehen in Übereinstimmung mit den älteren Angaben von DRAGENDORFF aus unvollkommen verkohlter tierischer Substanz. — *SPRENGELs Kräutersaft* ist in Übereinstimmung mit einer älteren Analyse eine Suspension von pulverisierten Jalapenknollen in einem etwas A. enthaltenden Infus aus Süßholzwurzel und Faulbaumrinde. Der ungel. Anteil betrug 6,39%, der Trockenrückstand des Filtrats 2,64%. — *LEISTNERs Tabletten* bestehen im wesentlichen aus gepulverter Cascara Sagradarinde. (Apoth.-Ztg. 23. 881—82. 2/12. 1908. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Candussio, *Sterilisation des Opiumextraktes*. Durch Verss. mit zuckerfreiem Opiumextrakt stellte Vf. fest, daß der bei der Sterilisation des Extraktes entstehende Nd. überwiegend aus Harzsubstanzen besteht. Seine B. beeinträchtigt die Menge des Morphiums und voraussichtlich auch der übrigen Alkaloide nicht. Zur Herat. von sterilisierte u. klare Lsgg. enthaltenden Phiolen hat Vf. einen App. zusammengestellt, den er wie folgt beschreibt: In einer Scheideflasche (100—150 g), deren Hahnöffnung mit Watte verstopft ist, befindet sich die filtrierte Extraktlag. Die Flasche wird mit Watte zugestopft, ihr Auslaufrohr geht durch eines der drei an einem Gummipfropfen angebrachten Löcher, letzterer verschließt einen unterhalb der Flasche befindlichen Kochkolben (200 ccm). In die übrigen 2 Löcher des Pfropfens kommt je ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen äußere Mündung mit Watte verschlossen ist, u. deren eines kurz und das andere so lang sein muß, daß es bis auf den Boden des Kolbens reicht. Das 1. ist außerdem mit einer Preßpumpe, das 2. mit einer Pravaznadel verbunden. Der so zusammengestellte App. wird in einem Autoklaven  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 112° sterilisiert, nachher bringt man

ihn in fast horizontale Lage und läßt ihn einige Tage in Ruhe, damit der sich bildende Nd. sich an den Wänden festsetzt. Dann wird der App. in vertikale Lage gestellt, der Hahn geöffnet und die dadurch filtrierte Lsg. von dem Kochkolben in vorher sterilisierte Phiolen gepumpt. — Der App. läßt sich auch zur Sterilisation anderer Präparate, wie z. B. Ergotinum Bonjean verwenden. (Pharm. Post 41. 981. 1/12. [Nov.] 1908. Parenzo.) HEIDUSCHKA.

**Wippern, Über Jodvasoliment, welches die Haut nicht färbt.** Vf. gibt folgende Vorschrift dafür an: In einem Grundvasoliment, aus 20 Tln. Spir. Dzondii, 40 Olein. redest., 40 Paraff. liq., löst man 6 oder 10% J u. schüttelt mit so viel gepulvertem Natriumthiosulfat, als nötig ist zur Erlangung des gewünschten Entfärbungsgrades. Zum Dunkelfärben benutze man einen in Öl l. braunen Anilinfarbstoff. (Apoth.-Ztg. 23. 913—14. 16/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

## Agrikulturchemie.

**F. Bordas, Über die Radioaktivität des Bodens.** BERTHELOT hat gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 482; C. 1906. II. 1689), daß die Violettfärbung von Gläsern und Porzellan unter dem Einfluß von radioaktiver Bestrahlung von einer Oxydation des Mn herrührt. Bei längerer Einw. der Strahlen färben sich gewisse Gläser blau. Der Vf. hat blaue Glasscherben aus Chile, Provinz Aconcagua, untersucht, die von farblosen Flaschen stammen. Sie sind Mn-haltig. Beim Erhitzen verschwindet die Farbe. Auf dem Dach liegende, der Sonne ausgesetzte Scherben blieben farblos, auf den Erdboden gelegte, ursprünglich farblose, nahmen bald violette Färbung an. Der Boden zeigte, in Frankreich untersucht, nur sehr schwache Radioaktivität ( $\frac{1}{600}$  des U). Mittels der photographischen Methode ließ sich aber in Chile deutliche Radioaktivität an den Orten nachweisen, an denen blaugefärbte Gläser gefunden wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 924—25. [16/11. 1908\*].) BUGGE.

**Y. Kozai, Über saure Böden.** Bei vielen Böden beruht saure Rk. auf der Ggw. von Humussäure, oder sie ist die Folge der Oxydation kleiner Teilchen von Schwefelkies. Neuerdings ist aber auch beobachtet worden, daß in Böden gewisse  $H_2O_2$ -haltige Silicate, besonders Tone, vorhanden sind, die auf Lackmus sauer reagieren. Werden solche humusfreie Böden mit W. gewaschen, so bleibt die Acidität erhalten; wird aber ein neutrales Salz wie  $NH_4Cl$  zugesetzt, so wird  $NH_3$  durch die Kieselsäure gebunden u. HCl in Freiheit gesetzt. (Chem.-Ztg. 32. 1187. 5/12. 1908.) HENLE.

**A. Müntz und P. Nottin, Die Verwendung von Calciumcyanamid in der Landwirtschaft.** Vf. studierten das Calciumcyanamid in bezug auf seine Nitrifikation im Boden und fanden, daß es zu den wirksamsten Düngemitteln gehört und als solches dem Ammoniumsulfat sehr nahe kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 902—6. [16/11.\* 1908].) DÜSTERBEHN.

**O. Kellner, Über den Eiweißbedarf des Milchviehes.** In eingehender Weise widerlegt Vf. die Behauptungen MARSZALKOWICZs (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 669—700; C. 1908. II. 1463). Vf. hält die Frage, die sich mit der Abhängigkeit des Milchertrages von der Futtermenge befaßt, für die schwierigste der ganzen Fütterungslehre. Denn individuelle u. zeitliche Schwankungen der Milchproduktion, der Einfluß der Rasse, der Lactationsperiode, der Ernährungszustand, die Trächtigkeit und manches andere spielen eine einflußreiche Rolle. Auch im einzelnen hält Vf. die Frage nach dem *Eiweißminimum* im Futter der Milchkuhe

für außerordentlich kompliziert. Durch Zulage oder Abzug von  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  kg Weizenkleie im Futter einer Gruppe von Kühen und unter den Verhältnissen der Praxis läßt sich nach Ansicht des Vf. diese Frage nicht lösen. Um zu entscheiden, wie weit man mit der Stickstoffzufuhr herabgehen kann, ohne die Leistungsfähigkeit der Kühe zu beeinträchtigen, bedarf es noch ausgedehnter, auf ganze Lactationsperioden zu erstreckender Unterss.: Vf. hält es für gewagt, den bisher vorliegenden Einzelbeobachtungen eine Richtschnur für die Praxis zu entnehmen. Bei Beobachtungen über die Wrkg. geringer Eiweißgaben darf nach Ansicht Vfs. die Herabsetzung der Eiweißzufuhr nicht mit den Wrkkg. der individuellen Fütterung nach Leistung verquickt werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 789 bis 794. Nov. 1908. Möckern.)

BRAHM.

### Mineralogische und geologische Chemie.

V. Moritz Goldschmidt, *Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen*. Nach dem Ztschr. f. Krystallogr. 44. 545; C. 1908. I. 2054 beschriebenen Verf. wurde die Radioaktivität beim Thorianit, Orangit, Alvit, der Gruppe des Euxenits, dem Samarskit, Yttrotantalit, Orthit und Gadolinit bestimmt. Die gefundenen Werte stimmten mit den berechneten (siehe das Original) so gut überein, daß die Brauchbarkeit der Methode als erwiesen gelten kann. Es ist möglich, von der ermittelten Radioaktivität auf den vorhandenen Urangehalt zu schließen. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 490—94. 6/11. 1908. Kristiania.)

ETZOLD.

A. E. H. Tutton, *Optische Konstante des Gipses bei verschiedenen Temperaturen und das Mitscherlichsche Experiment*. Vf. fand gekreuzte Achsenebenendispersion außer beim Gips etc. noch beim Rubidiumsulfat, Caesiumselenat, Ammoniumselenat, Caesiummagnesiumsulfat und -selenat, sowie der monoklinen Form des Äthyltriphenylpyrrolons. Auf Grund seiner Unterss. bringt er diese Dispersion in Zusammenhang mit sehr niedriger Doppelbrechung, verbunden mit starker Annäherung des intermediären Doppelbrechungsindex ( $\beta$ ) an einen der extremen ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ) u. zeigt, daß ersterer durch Wechsel der Wellenlänge des Lichtes oder der Temperatur oder durch beides sich letzterem noch mehr nähert, ja schließlich über ihn hinauswandern kann (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 42. 554). Bezüglich der Angaben über die Konstanten bei verschiedenen Temperaturen muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 81. 40—57. 30/7. 1908.)

ETZOLD.

V. Rosický, *Beiträge zur Morphologie der Glaubersalzreihe. Glaubersalz (Natriumsulfatdekahydrat)*. Vf. fand  $1,10964 : 1 : 1,23882$ ,  $\beta = 107^\circ 45'$ , D. (in Acetylen-tetrabromid) 1,49, vollkommene Spaltbarkeit nach (100), optisch negativ. Bezüglich der Krystalltypen ergaben verschiedene Verss., zum Teil unter Zusatz von Lösungsgenossen zur wss. Lsg., daß letztere zwar eigentümliche Ausbildungen, resp. das Auftreten einiger seltener Formen zu verursachen vermögen, daß aber die Typenunterschiede aus einer und derselben Lsg., z. B. aus wss., viel wesentlichere sind, als die von Krystallen aus verschiedenen Lösungsmitteln. Mit anderen Worten: die kleinen Temperatur- und damit verbundenen Sättigungsschwankungen scheinen viel größeren Einfluß auf die Krystalltracht des Glaubersalzes zu haben, als ein solcher durch irgend welche Lösungsgenossen ausgeübt wird. — *Natriumselenatdekahydrat*,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10\text{aq}$ , An Krystallen aus wss. Lsg. wurde gemessen:  $1,10489 : 1 : 1,23637$ ,  $\beta = 107^\circ 55'$ . 8 neue Formen; vollkommene Spaltbarkeit nach  $\alpha$ , optisch positiver Charakter, D. 1,616, Abänderungen des im allgemeinen tafelförmigen Typus infolge von Temperaturschwankungen ähnlich wie beim Glauber-

salz wurden konstatiert. — *Natriumchromatdekahydrat*,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{aq}$ . Die im allgemeinen tafeligen Krystalle verwitern nicht nur rasch, sondern sind auch sehr zerfließlich. 1,10381 : 1 : 1,23514,  $\beta = 107^\circ 32'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach *a*, *D*, 1,526. Aus anscheinend unter gleichen Bedingungen krystallisierenden Lsgg. wurden auch einmal WYROUBOWS Natriumchromattetrahydratkrystalle erhalten. — Alle drei Stoffe sind im Sinne TUTTONS streng isomorph, d. h. ihre geometrischen Konstanten sind Funktionen der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Säureelemente. Bezüglich der weiteren krystallographischen Erörterungen und des Vergleiches mit den wasserfreien und den analogen Ba-Salzen siehe das Original. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 473—89. 6/11. 1908. München.) ETZOLD.

E. Rimann, *Über Flußspat im Natrolithphonolith von Außig i. B.* Der Flußspat saß auf Apophyllit oder war in diesen hineingewachsen. Da letzteres Mineral fluorhaltig u. zumeist in Albin umgewandelt ist, liegt es nahe, von ihm den Flußspat als sekundär herzuleiten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 673—75. 15/11. 1908. Freiberg.) ETZOLD.

C. Viola, *Über ein Exemplar von Hämatit mit Rutil zweifelhafter Herkunft.* Ein Exemplar im Mineralogischen Museum der Universität Parma war als „Titanoxyd, rotbraunes Rutil, an der Oberfläche von Eisenglanz vom Stromboli krystallisiert“ bezeichnet. Vf. weist nun nach, daß dieser von dem sonst so zuverlässigen Forscher GUIDOTTI katalogisierte Hämatit nicht vom Stromboli stammen kann, sondern nach seinen, vom Vf. näher beschriebenen Formen und Winkeln dem Hämatit von Cavradi (vgl. G. VOM RATH, geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellgebiete des Rheins, Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 14. 369. 411) entspricht, was auch die Formen der auf dem Hämatit verteilten Rutilkrystalle zu bestätigen scheinen. Wegen der rein krystallographischen Angaben sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 437—45. 8/11.\* 1908.) ROTH-Cöthen.

R. Brauns, *Gediegenes Kupfer und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte.* Vf. beobachtete gediegen Kupfer, Kupferkies teils ohne, teils mit Magnetkies und Kupferblüte und leitet dieselben von den das Devon des Siebengebirges durchschwärmenden, kupfererzführenden Quarzgängen her, deren Kupferkies verwittert und durch aus den Basalten stammende Eisenoxydullsgg. reduziert worden sein soll. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 705—9. 1/12. 1908. Bonn.) ETZOLD.

R. J. Strutt, *Über die Ansammlung des Heliums in geologischen Zeiten.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 80. 572; C. 1908. I. 442.) Der Vf. untersuchte den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Helium und dem geologischen Alter der betreffenden Mineralien und Gesteine. Er hat hauptsächlich Coprolithe und phosphatisierte Knochen auf ihren Gehalt an He und Ra geprüft. Diese in Form von Klümpehen vorkommenden *Phosphate* eignen sich deshalb sehr zur Unters., weil sie verhältnismäßig reich an radioaktiven Bestandteilen sind und sich in den verschiedensten geologischen Schichten, vom Pliocän abwärts, vorfinden, so daß ihr Alter durch die Schicht, in der sie vorkommen, wohldefiniert ist. Das He wurde aus dem Gasgemisch, das beim Behandeln der feingepulverten Substanz mit HCl erhalten wird, in bekannter Weise isoliert und bestimmt. Die salzsaure Lsg. wurde zur Ermittlung des Ra-Gehaltes verwendet u. daraus der Gehalt an  $\text{U}_3\text{O}_8$  berechnet. Es zeigte sich, daß die Werte für das Verhältnis He :  $\text{U}_3\text{O}_8$  nicht immer genau der geologischen Reihenfolge der Schichten entsprechen. Aber im allgemeinen sind

diese Verhältniszahlen in den älteren Ablagerungen höher als in den jüngeren. Die Abweichungen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das He in einigen Fällen nur zum Teil zurückgehalten worden ist.

Da nach RUTHERFORD in einem Jahr 1 g Ra 316 cbmm He oder 1 g  $U_3O_8$   $9,13 \times 10^{-8}$  ccm He erzeugt, so läßt sich das Minimum des Alters der untersuchten Gesteine und Mineralien daraus berechnen. Es ergibt sich z. B. als Alter für die *Coprolithe* des Muschelmergels 225 000 Jahre, für Hämatit aus Schichten über Kohle führendem Kalkstein 141 Millionen Jahre. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 272—77. 11/9. [28/7.] 1908. South Kensington, College of Science.)

BUGGE.

**R. J. Strutt**, *Über Helium in Steinsalzlagerern und seinen wahrscheinlichen Zusammenhang mit Kalium*. Der Vf. hat Mineralien der Staßfurter Salzlager auf ihren Gehalt an Helium und Radium untersucht. Das He wurde durch Lösen der Mineralien in W. unter Erwärmen in Freiheit gesetzt und in bekannter Weise aus dem so erhaltenen Gasgemisch isoliert. In derselben Lsg. wurde (durch Auskochen der nach einer bestimmten Zeit erzeugten Emanation) der Urangehalt ermittelt. Um vollständige Lsg. zu bewirken und das Ausfallen von  $RaSO_4$  zu verhindern, wird vorher angesäuert.

Für den Gehalt an He, auf 1 g  $U_3O_8$  berechnet, ergaben sich in ccm folgende Werte: Steinsalz 3,3; Sylvin 256; Carnallit 47; Kieserit 0,277. Qualitativ wurden ferner untersucht: Kainit, Polyhalit, Schoenit, Tachhydrit u. a. Keines dieser Abraumsalze enthielt Heliummengen, die sich mit dem He-Gehalt des Carnallits u. Sylvins vergleichen könnten. Da es unwahrscheinlich ist, daß die Spuren U, bezw. Ra in diesen beiden Mineralien solche Mengen He erzeugt haben, so ist möglicherweise das *Kalium die Quelle des He*. Allerdings kommt auch noch Thor als solche in Betracht; da aber Sylvin von gewöhnlicheren Verunreinigungen frei ist, so ist diese Möglichkeit nicht sehr wahrscheinlich. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 278—79. 11/9. [31/7.] 1908. South Kensington, College of Science.) BUGGE.

**F. Cornu**, *Die Minerale der Magnesitlagerstätte des Sattlerkogels (Veitsch)*. Vf. beschreibt und zählt 24 Mineralspezies der Lagerstätte auf, deren Genesis REDLICH (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 53. 285; C. 1906. I. 589) erörterte. Der *Magnesit* ist stets eine primäre B., grobkristallinisch, weiß bis gelblichweiß, häufig pinolit-ähnlich und dann reich an Körnchen von gleichzeitig gebildetem Pyrit, stets völlig frei von Zwillingstreifen, die nur der begleitende Dolomit aufweist. — *Rumpfit* ist stets sekundär, bildet Kluftausfüllungen im Magnesit oder blätterige bis schuppige MM. im Dolomit, seine Doppelbrechung ist schwach, die D. 1,717. — *Kupferpechers* ist das erste Umwandlungsprod. des Kupferkieses und kann auf Grund seiner isotropen Beschaffenheit und seines hohen FeO-Gehaltes nicht als Limonitvarietät betrachtet werden. D. 2,77. Genauere Unterss. dieses jedenfalls selbständigen Mineralkörpers sind erwünscht. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 449—56. 6/11. 1908. Leoben.)

ETZOLD.

**K. A. Redlich**, *Zwei neue Magnesitvorkommen in Kärnten*. Auf der Millstätter Alpe bildet eine 20 m mächtige, aus Kalk hervorgegangene Magnesitbank eine Einlagerung in hochkristallinen Amphibolit- und Glimmerschiefern. Der Magnesit ist durch Talk und Rumpfit stark verunreinigt, in der Mitte des V. stark eingepreßt, zerrissen und ausgewalzt. Sowohl in der M. selbst, wie namentlich am NW-Ende geht er in Dolomit u. schließlich in Kalk über. — Bei St. Oswald sind carbonische Kalke teilweise in Magnesit umgewandelt, das bedeutendste V. befindet sich am Mallnock unterhalb Kote 1859. Die Magnesite sind hier so eisenreich, daß sie bereits als Breunnerite bezeichnet werden können. Vf. macht auf die Notwendigkeit aufmerksam, die Lager genau aufzuschließen, ehe ein Urteil abgegeben werden

kann, und weist auf die starken, nur durch die Analyse nachweisbaren Kalkverunreinigungen hin, welche oft den größten Teil des gewonnenen Prod. zu wertlosem Abfall machen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 456—58. [6/11. 1908.]\* Leoben.)  
ETZOLD.

Richard Canaval, *Natur und Entstehung der Erzlagerstätten am Schneeberg in Tirol*. Vf. präzisiert gegenüber GRANIGG (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 329; C. 1908. II. 974) seine Auffassung dahin, daß die Hangendlagerstätte auf metasomatische Verdrängung einer präexistierenden Kalkwand zurückzuführen, die Liegendlagersstätte mit dem Verbindungstrum aber als gangartiges V. anzusehen sei. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 479—83. 6/11. 1908.)  
ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Bimssteine des Mont-Dore-Massivs*. Vf. gibt Analysen und mineralogische Beschreibungen von rhyolithischen und trachytischen Aschen und Bimssteinen. Erstere sind die älteren Bildungen u. besitzen eine weite Verbreitung. Die trachytischen Bimssteine fanden sich auf dem Plateau von Saint-Diery unter einem Basaltstrom u. stimmen chemisch nicht gut mit den große Sanidineinsprenglinge führenden Trachyten überein, sondern bilden einen besonderen kalkarmen Typus. Die Rhyolithbimssteine sind das, was MICHEL LEVY als unteren Cinerit beschrieb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 778—82. [2/11.\* 1908.])  
ETZOLD.

A. Lacroix, *Entstehung des Puy de Dôme und der ihn aufbauenden Gesteine*. Vf. zeigt, daß der Puy de Dôme ähnlich wie der Mont Pelée durch lose Auswurfprodukte und einen massiven Staukegel aufgebaut worden ist. Letzterer besteht aus Biotittrachyt, die Auswürflinge sind außerdem noch hornblendeführend. 4 Analysen von PISANI sind beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 826—31. [9/11.\* 1908.])  
ETZOLD.

Couyat, *Die Eruptivgesteine des Gebel Doukhan (Rotes Meer)*. Aus dem durch den „roton Porphyr“ der alten Römer bekannten Gebiet gibt Vf. kurze Beschreibungen u. Analysen folgender Gesteinstypen: Konglomerate u. Schiefer mit Bruchstücken alter Eruptivgesteine, Mikrogranite und Mikropegmatite, Diorite u. Mikrodiorite, Andesite, Labradorite, Granite (jünger als die vorhergenannten), Mikrogranite und Rhyolithe (jünger als die Granite). (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 867—69. [9/11.\* 1908.])  
ETZOLD.

G. Massol, *Über die Radioaktivität der Gase des Thermalwassers von Uriage (Isère)*. (Vgl. folgendes Ref.) Das Gas enthält 7% durch KOH Absorbierbares (CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S) und 93% Nichtabsorbierbares (N etc.). Seine Radioaktivität wurde mit einem Elektroskop nach LABORDE und CHÉNEVEAU gemessen und betrug im Mittel 0,147 mg/Minute (= der Wrkg. der Emanation aus n mg Ra pro Minute), wobei  $t = 20^\circ$  und  $b = 745$  mm war. Aus BESSONS Verss. geht hervor, daß die im W. gelöst bleibenden Gase etwa 4 mal so stark aktiv sind wie die entweichenden. Salzlückstand und Sinter sind inaktiv, ebenso das Gestein, dem das Thermalwasser entströmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 844—46. [9/11.\* 1908.])  
BUGGE.

Paul Besson, *Radioaktivität der Wasser von Uriage-les-Bains (Isère)*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Radioaktivität der Hauptquelle, nach CHÉNEVEAU und LABORDE gemessen, betrug im Mittel 0,015 mg/Minute. Sie scheint mit abnehmendem Luftdruck zu wachsen. Die aus dem W. entweichenden Gase sind 4—5 mal schwächer aktiv als das Trink- und Badewasser. Die Aktivität nimmt in 4 Tagen etwa um die Hälfte ab. Der beim Abjampfen erhaltene Rückstand ist inaktiv. —

Das eisenhaltige W. ist sehr schwach aktiv, 0,003, das gewöhnliche W. und das Gestein ist inaktiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 848—50. [9/11.\* 1908].)

BUGGE.

Flemming, *Beobachtungen der atmosphärischen Radioaktivität vom Freiballon aus*. Radiumemanation kann in der Atmosphäre nachgewiesen werden bis zu den größten erreichbaren Höhen. Um auf dem Ballon beobachten zu können, wird zwischen zwei frei herabhängenden, beschwerten Drähten, die mit den Polen einer Trockensäule verbunden sind, ein konstantes elektrisches Feld erzeugt. (Hochspannungstrockensäule von GÜNTHER u. TEGETMEYER = 2000 Volt.) Der an den negativen Pol angeschlossene Draht wird nach beendeter Exposition aufgewickelt und die durch ihn bewirkte Zerstreuung sofort gemessen. Der Vf. gibt die Resultate tabellarisch wieder (Voltabnahme pro Stunde und pro Meter Draht). Selbst über 3000 m Höhe ist noch radioaktive Emanation vorhanden. Meist ist die Aktivität in der Höhe erheblich größer als die nach ähnlicher Methode in Berlin gefundene. (Physikal. Ztschr. 9. 801—3. 15/11. [13/10.] 1908.) W. A. ROTH-Greifswald.

### Analytische Chemie.

A. Kajet, *Apparat zur Messung frei auslaufender Wassermengen*. Es wird ein von der Firma R. FUESS in Steglitz konstruierter App. beschrieben, welcher zur direkten Messung der frei in eine Rinne auslaufenden Wassermenge dient. Er besteht in der Hauptsache aus zwei Kippschalen, die um eine in der Mitte angebrachte, horizontale Schneide gelagert sind. Eine der Schalen befindet sich während des Betriebes in erhöhter Stellung und nimmt das zu messende W. auf, während die Mündung der zweiten Schale den Boden berührt. Sobald die obere Schale bis zum Rande gefüllt ist, gerät sie ins Wanken, kippt um und schüttet das in ihr befindliche W. aus; gleichzeitig erreicht die zweite, leere Schale die erhöhte Stelle, an welcher sie das zufließende W. aufnimmt, um ebenfalls im Augenblick der Füllung umzukippen. In dieser Weise wechseln die Kippungen mitcinander ab, so daß die Anzahl der Kippungen, multipliziert mit dem Fassungsraum der Schalen (50 l), die durchgeflossene Wassermenge ergibt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 1173—75. 12/12. 1908.) HENLE.

Martin Hahn, *Vereinfachte Methoden zur Bestimmung der gasförmigen Verunreinigungen in der Fabrikluft*. Für die Best. der  $CO_2$ ,  $SO_2$ , des Cl und  $NH_3$  verwendet Vf. den von SEDLBAUER konstruierten Aspirator (Gesundh. Ing. 31. 166; C. 1908. I. 1486), welcher eine sehr allmähliche Luftentnahme auch in kleinen Mengen von 5—10 ccm gestattet. Die Größe der entnommenen Luftmenge kann jederzeit abgelesen und auch durch längeres oder kürzeres leichtes Niederdrücken eines neuerdings angebrachten Kontakthebels, der bei dauernder Luftentnahme festgestellt wird, leicht beliebig reguliert werden. — Vf. suchte die LEHMANNschen Verff. der Gasbest. in die Form einer Farbumschlagark. zu bringen, wie dies für die  $CO_2$ -Best. mit Erfolg von LUNGE-ZECKENDORF geschehen ist. Als Absorptionsgefäß diente ein rundes Kölbchen von 110 ccm Inhalt, in welches eine eingeschmolzene Gaszuführungsröhre bis fast auf den Boden angebracht war, während die Gasableitung durch ein in den Glasstopfen ebenfalls eingeschmolzenes Röhrchen erfolgte, das unter dem Stopfen hakenförmig umgebogen ist, um ein Übersteigen der Fl. beim Schütteln möglichst zu verhüten. Zum gleichen Zweck wird zwischen Aspirator und Kölbchen noch ein Rückschlagsventil eingeschaltet. Die mit der PETTENKOFERschen Flaschenmethode, wie mit der LUNGE-ZECKENDORFschen Methode erhaltenen Resultate stimmten mit denen überein, welche Vf. mit dem

abgeänderten Verf. der  $\text{CO}_2$ -Best. erzielte. Bei der Verwendung seines App. genügen für eine 20—25 ccm betragende Luftmenge 10 Sekunden Schütteln vollkommen, wodurch die zur Ausführung der Best. notwendige Zeit erheblich abgekürzt wird, was namentlich bei  $\text{CO}_2$ -armer Luft wesentlich ins Gewicht fällt. Man ist ferner in stark  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft nicht, wie bei Benutzung eines Gummiballons als Aspirator genötigt, gleich 70 ccm Luft auf einmal zu entnehmen, sondern man kann durch kleinere Luftentnahmen und Interpolation der LUNGESchen Zahlen auch genauere Werte mit dem Aspirator erzielen. Deshalb kann man die stärkere Sodalsg., die LEHMANN und FUCHS für solche Fälle vorgeschlagen haben, wo in  $\text{CO}_2$ -reicher Luft schon ein Bruchteil einer Ballonfüllung Entfärbung herbeiführt, entbehren. Man führt, um Durchschnittswerte zu gewinnen, kurz hintereinander 2—3 Verss. aus.

Die zur Bestimmung der  $\text{SO}_2$  benutzte Methode schließt sich an die REICHsche an und beruht darauf, daß eine durch Stärkelsg. blaugefärbte Jodls. von bestimmtem Gehalte durch Einleiten abgemessener Luftmengen unter Schütteln zur Entfärbung gebracht wird. Vorverss. ergaben, daß selbst  $\frac{1}{2500}$ -n. Jodls. als Absorptionsfl. noch genaue Resultate ergibt; als Verdünnungsfl. für die Jodls., sowie zur Herst. der  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. muß eine 2%ige Jodkaliumls. dienen. Verluste an verdampfendem Jod werden außerdem durch eine Vorlage mit Natriumthiosulfat ausgeglichen. Durch 10 ccm  $\frac{1}{2500}$ -n. Jodls., die durch Stärke blaugefärbt war, wurde unter fortwährendem leichten Umschütteln in Mengen von ca. 25—50 ccm Luft durchgeleitet, bis Entfärbung eintrat, wobei zwischen den einzelnen Luftentnahmen ca. 10 Sekunden Schütteln verflossen. Eine Best. erforderte 6—7 Minuten, bei stärkerem  $\text{CO}_2$ -Gehalte noch weniger. 10 ccm  $\frac{1}{2500}$ -n. Jodlösung entsprechen 0,0441 ccm  $\text{SO}_2$ .

Zur Chlorbestimmung verwendet man 10 ccm  $\frac{1}{5000}$ -n. Natriumthiosulfatls. (= 0,0244 ccm Chlor), der einige Tropfen Jodkali- u. Stärkelsg. zugefügt werden. Der geringste Überschuß von Chlor macht sich dann durch Blaufärbung der Fl. kenntlich. Auch Natriumarsenitls. eignet sich hierfür gut.

Für die Bestimmung des  $\text{NH}_3$  werden 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das Absorptionskölbchen gebracht und alsdann mittels des Aspirators unter Schütteln in Mengen von 50 ccm im ganzen 2500 ccm Luft durchgeleitet. Die Absorptionsfl. wird in den Vergleichszylinder der KÖNIGSchen Ammoniakskala übergeführt, mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur Marke 50 aufgefüllt und dazu 0,5 ccm NERSLERS Reagens gegeben. Der Farbton wird dann an der Skala ermittelt und danach der Gehalt an  $\text{NH}_3$  berechnet.

Weniger günstig fielen bisher die Ergebnisse von Verss. aus, auch  $\text{H}_2\text{S}$  durch Absättigen von 10 ccm  $\frac{1}{2500}$ - oder  $\frac{1}{1000}$ -n. Jod-Stärkelsg. zu bestimmen; nur bei ganz niedrigem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt (0,005—0,01%) in der Luft ergab sich Übereinstimmung mit den nach LEHMANN'S Verf. erhaltenen Werten. Auch bei der HCl versagten bisher alle Verss., durch eine derartige Absättigung mit Farbenumschlag die etwas umständliche LEHMANN'Sche Best. zu ersetzen. — Die Apparate sind bei BENDER & HOBEIN in München zu erhalten. (Gesundh. Ing. 31. 693—97. 3/10. 1908. München.)

PROSKAUER.

Paul Bernhardt, *Der Goochtiiegel in der Abwasseranalyse*. Zur schnellen Best. der *Schwebstoffe in Abwässern* empfiehlt Vf. einen Porzellangoochtiiegel von 30 bis 40 ccm Inhalt, der mit einer Asbestfilterschicht beschickt ist, zu verwenden. (Chem.-Ztg. 32. 1227—28. 16/12. 1908. Moskau. Chem.-bakteriolog. Inst. von BRONSTEIN, LEVINSOHN und BERNHARDT.)

RÜHLE.

G. Ponndorf, *Über die Verunreinigung der Handelschlorate*. (Vgl. GARTENMEISTER, Chem.-Ztg. 32. 677; C. 1908. II. 827.) Der Vf. unterwarf eine Anzahl

Proben von *Kaliumchlorat* der zweiten GARTENMEISTERSchen Prüfung. In der GARTENMEISTERSchen Probe trat deutliche Blaufärbung nach  $2\frac{1}{2}$  Minuten, bei den 4 anderen Proben, wovon 3 elektrolytisch dargestelltes Chlorat waren, sofort ein. Bei der Prüfung auf Zersetzlichkeit (mit Sprengstoffmischungen aus 70% Chlorat, 10% Ammoniumsalpeter und 20% Harz) zeigte sich, daß ein Chlorat, welches die GARTENMEISTERSche Prüfung nicht aushielt, deshalb nicht gefährlicher ist als ein solches, das sie besteht. Die von GARTENMEISTER beschriebene Selbstzers. einer Mischung von Chlorat, Schwefel und Zucker ist auch nach Ansicht des Vf. (vergl. CARLSON, GELHAAR, Chem.-Ztg. 32. 604. 633; C. 1908. II. 443) nicht auf eine Verunreinigung des Chlorates, sondern auf eine andere Ursache zurückzuführen. Im Betriebe der Pulverfabrik Kriewald ist bei jahrelanger Verarbeitung von elektrochemisch hergestelltem Chlorat zu Sprengstoffen keine Selbstentzündung vorgekommen. (Chem.-Ztg. 32. 1151—52. 25/11. 1908. Pulverfabrik Kriewald.) BLOCH.

Fritz Taurke, *Zur Stickstoffbestimmung*. Um die bisherige umständliche Berechnung der N-Best. in Düngemitteln zu umgehen, benutzt Vf. eine Spezialpipette und -bürette, von denen letztere bei geeigneter Einwage unmittelbar die % N ablesen läßt. (Chem.-Ztg. 32. 1176. 2/12. 1908.) RÜHLE.

L. Schucht, *Titrimetrische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten*. (Vgl. Chem.-Ztg. 32. 719; C. 1908. II. 726.) 500 ccm der Superphosphatlg. (20 g : 1 l) werden mit n. Kaliumoxalatlg. unter Vermeidung eines Überschusses daran bei 70° ausgefällt, nach dem Abkühlen auf 550 ccm aufgefüllt und filtriert. 110 ccm des Filtrats = 2 g Substanz werden bei Ggw. von Methylorange mit  $\frac{1}{2}$ -n. Lauge bis zur Gelbfärbung oder von Indigomethylorange bis zur Graufärbung titriert. Weitere 110 ccm Filtrat werden mit 25 ccm n. Oxalatlg. und Phenolphthalein versetzt und mit der gleichen Lauge (frei von CO<sub>2</sub>) bis zur Rosafärbung titriert. Aus dem Unterschiede der verbrauchten ccm ist der Gehalt an wasserlöslicher u. an freier P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu berechnen. Vergleichsanalysen nach dem gewichtsanalytischen Verf. zeigen die Brauchbarkeit dieses Verf. (Chem.-Ztg. 32. 1201—2. 9/12. 1908.) RÜHLE.

H. Grossmann, *Zur Kenntnis der maßanalytischen Nickelbestimmung mit Hilfe von Cyankalium*. Vf. weist auf das neuerdings von JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1201; C. 1907. II. 1448), sowie von DE MILLE CAMPBELL u. ARTHUR (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1116; C. 1908. II. 983) kritisch untersuchte MOOREsche Verf. hin, das bei größter Schärfe u. Schnelligkeit Ni neben Fe, Mn, Cr, Zn, V, Mo u. W zu bestimmen gestattet. Bei Ggw. größerer Mengen von Co-Salzen ist die direkte Best. des Ni nicht ausführbar. Beträgt der Gehalt an Co im Verhältnis zum Ni unter 10%, so kann man die Summe Co + Ni nach dem KCN-Verf. bestimmen. Zur Best. des Ni allein in solchen und Co-reicheren Gemischen kann man sich des Dicyandiamidverf. von GROSSMANN und SCHÜCK (Chem.-Ztg. 31. 535 und 911; C. 1907. II. 183 und 1356; vgl. auch GROSSMANN, Chem.-Ztg. 32. 853; C. 1908. II. 1208) bedienen; der hiernach erhaltene Ni-Nd. wird in HCl gel., schwach ammoniakalisch gemacht und das Ni nach MOORE titriert. (Chem.-Ztg. 32. 1223. 16/12. 1908. Berlin.) RÜHLE.

August Schumann, *Wie scheidet man Nickel am besten ab auf elektrolytischem Wege?* Zur quantitativen Abscheidung des Ni aus wss. Lsgg. durch Elektrolyse ist die regulinische Abscheidung des Metalls durch den Strom erforderlich und die Abwesenheit der negativen Metalle, wie Cu, As u. Sb, sowie größerer Mengen von Fe, Mn und Al. Vf. hat deshalb zu seinen Verss. nur die Salze: 1. NiSO<sub>4</sub>.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.  $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , und 3.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , verwendet, die nur durch geringe Mengen Fe verunreinigt waren. Diese 3 Salze wurden nach verschiedenen Verff. der Elektrolyse unter Verwendung verschiedener Elektrodenformen elektrolysiert. Es ergab sich, daß die bis jetzt herrschende Meinung, daß Ggw. von Chloriden bei der Elektrolyse des Ni störend wirke, und daß sich Ni aus Nitraten nicht abscheiden lasse, unberechtigt ist, u. daß die Drahtnetzelektrode die günstigsten Ergebnisse liefert.

Von den angewandten Verff. erwies sich das Ammoniakverf. von FRESSENIUS und BERGMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 19. 314) in Übereinstimmung mit THIEL und WINDELSCHMIDT (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1137; C. 1907. II. 1114) als absolut einwandfrei, dagegen das Oxalatverf. von CLASSEN (Quantitative Analyse durch Elektrolyse) als unbrauchbar, da die Ergebnisse durch Abscheidung von C stets zu hoch ausfallen; dasselbe gilt auch für andere kohlenstoffreiche Stoffe, wie organische SS. (Citronensäure) etc. Zusatz von Natriumpyrophosphat zum Elektrolyten ist überflüssig. Der Ersatz des  $\text{NH}_3$  durch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  hat sich bei Verss. mit Nickelsulfat bewährt; entsprechende Verss. mit Nickelchlorid und -nitrat wurden nicht angestellt. Das Ammoniakverf. ist das beste, und es ist gleichgültig, ob das Ni als Sulfat, Chlorid oder Nitrat in Lsg. ist, doch ist es nötig, daß der Elektrolyt stark ammoniakalisch sei. Die Elektrolyse hat am besten bei niedrigem Strome zu erfolgen, u. es ist dem Elektrolyten zur Vergrößerung der Leitfähigkeit eine gewisse Menge  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zuzusetzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2579—83. 18/12. [2/11.] 1908. Eisleben.) RÜHLE.

J. A. Muller, *Über die volumetrische Bestimmung des Bleies in seinen Mineralien*. Vf. hat das Verf. von H. SCHWARTZ, welches in der Fällung des Pb durch eine titrierte Kaliumdichromatlg. in neutraler Fl. in Ggw. von Na-Acetat unter Verwendung von  $\text{AgNO}_3$  als Indicator besteht, auf seine Brauchbarkeit bei der Galmeianalyse geprüft und gefunden, daß die Resultate um 1% und mehr zu niedrig ausfallen. Es ist daher vorzuziehen, das Pb als Sulfid nach der vom Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1300; C. 1905. I. 297) angegebenen Methode zu bestimmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1131—33. 5/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

J. A. Muller, *Über die Bestimmung der Chromsäure*. Das Verf. von ZULKOWKI, welches auf der Einw. von Chromat auf KJ in saurer Lsg. und Titration des freigemachten Jods besteht, gibt, wie Vf. bestätigen konnte, sehr genaue Resultate, wenn kein fremdes, schwer oder gar nicht zu beseitigendes Oxydationsmittel zugegen ist. In diesem Falle muß die Chromsäure als Bleichromat volumetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden. Die volumetrische Best. als Bleichromat leidet unter demselben Fehler — Ausfallen von etwas Bleisalz zusammen mit dem Bleichromat —, wie die volumetrische Bleibest. durch titrierte Kaliumdichromatlg. nach SCHWARZ (s. vorst. Ref.), mit dem Unterschiede, daß hier naturgemäß etwa 1% zu viel gefunden wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1133—35. 5/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

A. Kickton, *Alkalitätsbestimmungen von Fleischaschen und der Asche einiger Caseinpräparate nach dem Fällungsverfahren von Farnsteiner*. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355.) I. Die Nachprüfung des Verf. an verschiedenen Salzen (Dinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sowie an reinen Fleischaschen und solchen nach Zusatz von Salzen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , für sich oder mit ersterem, Natriumbenzoat, Dinatriumphosphat) zu frischem Fleisch oder Fleischpulver gewonnenen Aschen bestätigte die von FARNSTEINER gewonnenen Ergebnisse. Die nach dem „Fällungsverfahren“ gefundenen Alkalitätswerte

entsprechen in allen Fällen der aus der Zus. der untersuchten Salze und Aschen berechneten Alkalität, während nach dem „direkten“ Verf. die Alkalität bei einem Gehalte der Asche an Phosphaten viel zu hoch nach der positiven Seite ausfällt. Nach letzterem Verf. kann bei Ggw. überschüssigen Alkalis neben Phosphaten ein höherer Gehalt an ersterem, als vorhanden ist, vorgetäuscht werden, u. beim Fehlen überschüssigen Alkalis selbst dessen Ggw. irrtümlich angezeigt worden.

Die Alkalität für 1 g durch direktes Veraschen gewonnener Fleischasche wurde nach dem „Fällungsverf.“ im Mittel zu  $-5$ , für 100 g Fleisch zu  $-6$  gefunden. Durch starken NaCl-Zusatz zum Fleisch wird die negative Alkalität der Asche erniedrigt. Beim Veraschen von Fleisch mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  findet, besonders infolge Verhinderung der teilweisen Austreibung von Cl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eine Erhöhung der Menge der in der Gesamtasche enthaltenen Aschebestandteile des Fleisches sowie gegenüber der negativen Alkalität ohne Zusatz hergestellter Fleischasche eine Erhöhung der auf die vorhandenen Aschenbestandteile des Fleisches entfallenden negativen Alkalität (um etwa 1,8) statt, auch bei gleichzeitigem starken NaCl-Zusatz.

II. Alkalitätsbest. von aus Casein u. casein-, bzw. eiweißhaltigen Präparaten hergestellter Asche. Die Asche von durch Erhitzen von Milch mit Essigsäure hergestelltem Casein war eine klare, geschmolzene M. von stark saurer Rk. auf Lackmuspapier und einem Alkalitätswert von  $-21,69$ , bezogen auf 1 g ohne Zusatz erhaltener Asche. Sie bestand demnach vermutlich im wesentlichen aus Metaphosphaten, neben einem Überschuß von freier Phosphorsäure, bzw. Metaphosphorsäure. Die Asche von mittels Labpulvers gefälltem Casein bestand im wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk, zeigte neutrale Rk. gegen Lackmus und geringe negative Alkalität nach dem Fällungsverf. nach Inversion. Die Best. des Alkalitätswertes der Aschen caseinhaltiger Nahrungsmittel (Plasmon, Nutrose, Eucasin, Galactogen, Sanatogen) läßt im allgemeinen einen sicheren Schluß, ob mit Essigsäure oder Lab gefälltes Casein verwendet wurde, nicht zu, da ein Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien zu mit Essigsäure gefälltem Casein eine Asche von nur geringer negativer oder selbst von positiver Alkalität bedingen kann. Wohl aber dürfte man bei einer deutlich positiven Alkalität der Asche solcher Präparate (Plasmon, Galactogen) mit Sicherheit auf einen Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien oder von sonstigen alkal. Aschen liefernden Verb. schließen. (Ztschr. f. Unt. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 561—74. 15/11. [1/9.] 1908. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)  
RÜHLE.

Vladimír Staněk, *Über die Korrektur für die Temperatur bei Bestimmung des Wassergehaltes in Zuckerfabriksprodukten mit dem Abbeschen Refraktometer. I. Mitteilung.* Als wichtigste Ursache, wegen deren das Refraktometer bisher nicht die Anwendung in der Zuckerindustrie gefunden hat, die es verdient, sieht Vf. den Umstand an, daß die MAINSche Tabelle, welche den abgelesenen Brechungsexponenten auf Prozente Wasser in dem untersuchten Material überführt, nur für die Temp. von  $20^\circ$  gilt. Aus Beobachtungen, daß der Brechungsindex von Zuckerlösungen ebenso wie die Dichte von der Temperatur abhängt, sich also nur infolge einer Änderung der Konzentration durch Dilatation oder Konzentration ändert, konnte Vf. durch Umrechnung für die Temp. von  $20^\circ$  der Tabelle für die Umrechnung von Saccharometerangaben bei verschiedenen Temp. auf solche von  $17,5^\circ$  u. Anpassung für die Korrektur des in Prozenten ausgedrückten Wassergehaltes eine Korrektortabelle aufstellen. Die Richtigkeit der Tabelle ist in einer großen Zahl von Fällen nachgewiesen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 153—58. Dez. 1908. Prag. Versuchsstation für Zuckerind.)

BRAHM.

**A. Beythien, Über den Fettgehalt der im Handel befindlichen Kakaopulver.**

Von den untersuchten 103 aus dem Handel entnommenen Proben Kakao enthielten 32 unter 20% u. 65 unter 25% Fett. Von den 35 Firmen, deren Prodd. untersucht wurden, stellten 13 Kakao mit weniger als 20% und 25 solche mit weniger als 25% Fett her. Unter den übrigen 10 Firmen, von denen nur Proben mit mehr als 25% Fett eingeliefert worden waren, befanden sich neben 4 deutschen vor allem die schweizerischen und fast alle holländischen Firmen. Die Prodd. zweier holländischer Firmen mit weniger als 20% Fett waren durch Schalen verfälscht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 679–82. 1/12. [28/10.] 1908. Dresden.)

RÜHLE.

**Ad. Kreutz, Über den Theobromingehalt des Kakao und eine neue quantitative Bestimmung desselben.** Nach dem Verf. des Vfs. zur Best. des Fettgehaltes des Kakaopulvers mittels Chloralalkoholats (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 680; C. 1908. II. 448) geht bei geeigneter Versuchsanordnung der Teil des Theobromins, der als freie Base vorhanden ist, in Lsg. Der in Form des HILGERschen Glykosids vorhandene Teil des Theobromins ist nach dem etwas abgeänderten EMINGERSchen Verf. („Vereinbarungen“) zu bestimmen. Vf. verfährt wie folgt: 1,5–2 g Kakao werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 3 g festem Chloralalkoholat auf dem sd. Wasserbade zusammengeschmolzen u. die h. Schmelze mit Ä. ausgezogen. 40–50 ccm Ä. genügen, um alles Fett und das im Chloralalkoholat l. Theobromin auszuziehen. Die äth., filtrierte Lsg., aus der erst ein größerer Überschuß an Ä. das gel. Theobromin wieder ausfällt, wird abdestilliert und der Rückstand im Kolben nach dem Trocknen bei 100–105° gewogen. Dann wird das Fett in k. CCl<sub>4</sub> gelöst, vom Theobromin abfiltriert, die Lsg. verdunstet und das reine Fett gewogen. Der Unterschied beider Wägungen gibt die Menge des gel. Theobromins. Der auf dem Filter getrocknete Kakao-rückstand wird mit 50 ccm 4%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stde. am Rückflußkühler gekocht, die h. Fl. mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert und in einem HOFFMEISTERSchen Schälchen zur Trockne verdampft. Das gepulverte und mit Saud gemischte Schälchen wird dann im SOXHLETSchen App. 5 Stdn. mit Chlf. ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Chlf. verbleibt der Teil des Theobromins als weißes M., der in glykosidartiger Bindung vorhanden war. 5 Proben REICHARDTs Economia-Kakao gaben 1,03 bis 1,90% freies, und in einem Falle 2,52% als Glykosid gebundenes Theobromin; 2 Proben VAN HOUTENS Kakao gaben entsprechend 0,73 und 0,76, bezw. 1,23 und 1,50% Theobromin.

Wenn es sich nicht um die Trennung beider Formen handelt, empfiehlt es sich, zunächst, wie früher (l. c.) angegeben, das Fett zu bestimmen, und im Rückstande hiervon die Menge des gesamten Theobromins zu ermitteln, indem man diesen zunächst mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt u. weiter verfährt, wie oben angegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 579–84. 15/11. [12/9.] 1908. Straßburg i. Els. Pharm. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

**Ad. Kreutz, Die Fettbestimmung in Schokolade mittels Chloralalkoholats** (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 680; C. 1908. II. 448.) Es werden 2–3 g grob zerkleinerte Schokolade in einem Erlenmeyerkolben mit 3 g festem Chloralalkoholat auf dem sd. Wasserbade zusammengeschmolzen und etwa <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stde. damit digeriert. Dann wird die Schmelze mit Ä. ausgezogen, wie es Vf. für die Fettbest. im Kakao beschrieben hat (l. c.). Die klar filtrierte, äth. Lsg. wird aus einem Fraktionskolben abdestilliert, das Alkoholat am schnellsten unter verminderten Druck bei 75° ohne Kühlung der Vorlage. Der Rückstand besteht aus dem Fett und braunen Anteilen, die in W. l. sind und Kohlenhydrate zu sein scheinen; zur Reinigung wird das Fett in k. CCl<sub>4</sub> gelöst, nach dessen Verdunsten

es noch bei 100—105° zu trocknen ist. In 3 Sorten Schokolade wurden gefunden  
% Fett:

	nach dem Chloralverf.	nach dem Ätherextraktionsverf.
SAROTTI . . .	28,85; 28,93	29,00
FELSCHÉ . . .	18,61; 18,38	18,80
SUCHARD . . .	29,16; 29,22	29,17.

Eine Veränderung des Fettes, etwa durch Oxydation, findet bei dem Chloralverf. nicht statt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 584—86. 15/11. [12/9.] 1908. Straßburg i. Els. Pharmaz. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Rudolf Hefelmann, *Über den Kaffeingehalt des marktgängigen Rohkaffees und eine Modifikation des Juckenack-Hilgerschen Verfahrens der Kaffeebestimmung.* (Vorläufige Mitteilung.) 1. Als Grenzwerte für den Kaffeingehalt ungewaschenen, ungerösteten Rohkaffees hat Vf. gefunden 0,864% (bei Mexikaner) bis 1,669% (bei Kajo, Klasse des Liberiakaffees) in der Trockensubstanz. Diese Werte liegen den in den „Vereinbarungen“ angegebenen 1,00—1,75% sehr nahe. — 2. Nach dem Verf. von JUCKENACK-HILGER hat Vf. in allen Fällen mit dem SOKOLOFFSchen Verf. übereinstimmende Werte erhalten, wenn die nach JUCKENACK-HILGER erhaltenen Extraktionsrückstände mit frisch geglühter MgO feucht verrieben und nach dem Trocknen bis zur Erschöpfung des Kaffees mit  $\text{CCl}_4$  weiter extrahiert wurden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 448—50. 30/11. [24/11.] 1908.) Dresden.) RÜHLE.

Edwin Ackermann, *Zum refraktometrischen Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch.* Vf. vergleicht sein Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 186; C. 1907. I. 995, sowie MAI u. ROTHENFUSSER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 7; C. 1908. II. 907) mit dem von BAIER u. NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 369; C. 1907. I. 1706) und gelangt, wie MAI u. ROTHENFUSSER (l. c.), zu dem Ergebnis, daß bei Anwendung von Asaprol nach BAIER u. NEUMANN (l. c.) infolge der Verdünnung des Serums die Empfindlichkeit der refraktometrischen Milchunters. stark vermindert wird, besonders bei geringen Wasserzusätzen von 5—10%, also gerade in solchen Fällen, bei denen auch die bisher angewendeten Verff. unsicher werden. Ein weiterer Umstand, der die Empfindlichkeit des Asaprolverf. beeinträchtigt, liegt in der geringeren Genauigkeit des Milchrefraktometers gegenüber dem Eintauchrefraktometer, das Vf. verwendet; es entspricht 1 Skalenteil des ersteren, 2,7 Skalenteilen des letzteren.

Demnach kann Vf. die Darst. des Milchserums nach BAIER u. NEUMANN (l. c.) nicht empfehlen; die Verminderung der Empfindlichkeit des Verf. wird durch die raschere Bereitung des Serums nicht ausgeglichen. Dagegen ist das Verf. als Vorprüfung brauchbar. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 586—89. 15/11. [23/9.] 1908. Genf.) RÜHLE.

Konrad Frerichs, *Über den Nachweis von Zuckerkalk in Milch und Rahm.* Das Verf. von BAIER u. NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 51; C. 1908. II. 907) erscheint wohl geeignet, die in der Praxis meist beobachteten größeren Zuckerkalkzusätze nachzuweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 682—83. 1/12. [28/10.] 1908. Dresden.) RÜHLE.

John Sebelien und Einar Sunde, *Über den Zucker des Colostrums.* Bei der Nachprüfung, ob Milchsätze einen Einfluß auf die analytische Best. des Zuckers haben, konnten Vff. nachweisen, daß die Ggw. von Milchsätzen die Genauigkeit der Milchzuckerbest. in der von KJELDAHL vorgeschriebenen Ausführung nicht beein-

flußten. Auch die optischen Milchzuckerbest. werden durch die Milchaschenbestandteile nicht verändert. In der Milch gelang es Vff., die Anwesenheit eines furfurolbildenden Körpers nachzuweisen. Die Menge betrug 0,03%. Durch eingehende Verss. gelang es Vff., nachzuweisen, daß der gewöhnliche *Milchzucker* auch im *Colostrum* vorhanden ist. Auch wurden, ähnlich wie bei der Milch, bei der gewichtsanalytischen Methode nach KJEHLDAHL mit FEHLINGscher Lsg. in wechselnder Konzentration Anomalien gefunden, die durch die Ggw. eines stärker reduzierenden Zuckers bedingt werden, die Arabinose. Die Menge hiervon ist sehr gering und beträgt 0,05%. Vff. schließen aus ihren Verss., daß in der normalen Milch u. dem Colostrum dieselben Kohlenhydrate vorkommen, hauptsächlich Milchzucker. Daneben kommen auch kleine Mengen von anderen Zuckerarten vor, jedoch sind diese spurenhafte Mengen auch im Colostrum von ganz untergeordneter Bedeutung. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2546—51. 11/12. [Okt.] 1908. Aas. Landw. Hochschule Norwegens. Chem. Lab.)

BRAHM.

Józef Browiński, *Über die Gegenwart von Proteinsäuren im Blute*. Zur quantitativen Best. von *Proteinsäuren* im Blute wurde folgendes Verf. eingeschlagen: 1 l Serum wurde nach der 5fachen Verdünnung mit W. vom Eiweiß mittels Ansäuern mit Essigsäure, kochen und filtrieren (fast ganz) befreit. Nachdem diese Fl. unter vermindertem Druck auf 400 ccm eingedampft worden war, wurde in 100 ccm der N bestimmt, aus 300 ccm die Proteinsäuren isoliert. Zu diesem Zwecke wurde der Fl. Quecksilberacetat und Natriumcarbonat bis zum Gelbwerden des Nd. zugesetzt, nach genauem Waschen die Hg-Salze des Nd. in Bariumsalze umgewandelt. Die Lsg. dieser wurde im Vakuum bis auf einige Kubikzentimeter konz., mit einem vielfachen Volumen einer A.-Ä.-Mischung (2:1) versetzt. Die ausgefällten Bariumsalze wurden nach dem Auswaschen mit absol. A. in W. gel. und ihr N nach KJELDAHL bestimmt. In einem Teil des eiweißfreien Filtrates wird eine N-Best. im Hg-Acetat-Nd. ausgeführt. — Außerdem wurden die Proteinsäuren auch so bestimmt, daß das enteiweißte Filtrat nach dem Einengen im Vakuum mit  $H_2SO_4$  bis zu schwach saurer Rk. (gegen Congo) dann mit 10 fachem Vol. A. versetzt, das Filtrat mit W. verd. u. die freien Proteinsäuren mittels Baryt gebunden, die Lsg. auf einige Kubikzentimeter eingeengt, nach Fällung mit der A.-Ä.-Mischung gewonnenen Bariumsalze zur Best. des N benutzt wurden. Die so gewonnenen Zahlen zeigen, daß die ganze oder beinahe ganze Menge N, welche im Serum nach dem Entfernen des Eiweißes enthalten ist, den mit Quecksilberacetat fällbaren Verb. (Oxyproteinsäure) angehört, und daß auf die *Proteinsäuren* im Durchschnitt 6,23% des N aller „Extraktivstoffe“ entfällt, u. daß die Menge der Proteinsäuren auf die Oxyproteinsäure berechnet 0,137 g auf 1 l Serum beträgt. Die qualitative Unters., die dieser Best. zugrunde liegt (vgl. auch Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 83; C. 1908. I. 1403) muß in ihren Einzelheiten im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 134—46. 10/12. [22/10.] Lemberg. Med.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Paul Funke & Co., *Apparat zur schnellen Bestimmung des Wassergehaltes in Fetten*. (Chem.-Ztg. 32. 1176. 2/12. 1908. — C. 1908. II. 1632.)

RÜHLE.

Heinrich Fincke, *Künstliche Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl und der Verseifungszahl des Butterfettes und deren Nachweis*. Vf. weist darauf hin, daß durch Zusatz von Triacetin in geringer Menge zu Butterfett eine wesentliche Erhöhung der REICHERT-MEISLSchen Zahl und der VZ. des Butterfettes herbeigeführt u. somit Verfälschungen desselben verdeckt werden können. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß bei Best. der REICHERT-MEISLSchen Zahl bei der ersten Dest. der größere Teil, aber nicht die Gesamtmenge der vom zugesetzten Triacetin stammen-

den Essigsäure übergeht; diese geht schwerer über als Buttersäure und ist noch im 5. Dest. vorhanden (die einzelnen Destillate wurden durch Zusatz von 110 ccm W. zum Rückstande und erneutes Destillieren gewonnen). Durch Zusätze von je 1% Triacetin zu Fett wird die REICHERT-MEISSELsche Zahl um im Mittel 4,4, die VZ. um etwa 5,8 Einheiten erhöht. (Reines Triacetin hat, berechnet, die REICHERT-MEISSELsche Zahl 687,7, VZ. 772,5); durch die gleichen Zusätze wird die Refraktion bei 40° im Mittel um je 0,5 erniedrigt. Vf. zeigt an Mischungen von Butter mit Cocosfett und Margarine, daß es leicht ist, mittels Zusatz von Triacetin ein analysenfestes Butterfettgemisch herzustellen. Normale REICHERT-MEISSELsche und POLENSKESche Zahl und normale VZ. lassen somit nur dann sicher auf das Vorliegen reiner Butter schließen, wenn gleichzeitig mittels des Polarisationsmikroskops die Abwesenheit aus dem Schmelzflusse erstarrter Fette erwiesen ist.

Zum *Nachweise des Triacetins* werden 30 g Butterfett, dessen 1. u. 2. REICHERT-MEISSELsche Zahl und dessen VZ. bestimmt wurden, in einem Kolben von 600 ccm Inhalt mit 150 ccm W. und 150 ccm A. (95%ig.) 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Fett von der alkoh. Fl. getrennt und auf dem Wasserbade völlig von W. u. A. befreit. In diesem Rückstandfette wird wieder die REICHERT-MEISSELsche Zahl und die VZ. bestimmt. Reines Butterfett u. andere natürliche Fette zeigen nach dieser Behandlung keine wesentliche Veränderung dieser Zahlen, während sich ein Triacetingehalt durch Erniedrigung derselben, sowie der aus dem 1. u. 2. Destillat der REICHERT-MEISSELschen Zahl berechneten Verhältniszahl zu erkennen gibt. Es wurde gefunden für:

		REICHERT-MEISSELsche Zahl		1. Dest. : 2. Dest.
		1. Destillat	2. Destillat	= 100
reine Butter . .	Ausgangsfett	29,37	3,79	12,90
	Rückstandsfett	29,32	3,87	13,20
60 Teile Butter	Ausgangsfett	28,35	5,55	19,58
	38 „ Margarine	Rückstandsfett	19,52	3,02
2 „ Triacetin				

(Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 16. 666—73. 1/12. [17/10.] 1908. Münster i/W.) RÜHLE.

**Ch. Arragon, Über holländisches Schweinefett.** 5 Proben Lardstearin zeigten Refraktionszahlen bei 40° zwischen 47,5 u. 48,7 u. Jodzahlen zwischen 48,9 u. 54,3. Zur Unterscheidung solcher abnorm zusammengesetzter aber reiner Schweinefette von mit Talg verfälschten, bedient sich Vf. der sogenannten *Krystallisationsprobe* (KREIS u. HAFNER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 641; C. 1904. II. 413), deren Ausführung beschrieben wird (vgl. auch „Schweizerisches Lebensmittelbuch“, 2. Auflage). Es ist möglich, hiernach noch einen Gehalt von 10% Rindertalg nachzuweisen. (Chem.-Ztg. 32. 1227. 16/12. 1908. Basel. Lab. d. Verbandes schweiz. Konsumvereine.) RÜHLE.

**A. Kickton, Über die Verwendbarkeit der Resorcin-Salzsäurereaktion nach Fiehe zum Nachweis von künstlichem Invertzucker im Wein.** Vf. hat angeregt durch die Arbeit FIEHES (Chem.-Ztg. 32. 1045; C. 1908. II. 1831) zunächst auf verschiedene Weise gewonnene Invertzuckerlagg. mittels Resorcin-Salzsäure geprüft und stets (die Inversion geschah mittels HCl, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure u. CO<sub>2</sub>) den Eintritt der Rk. beobachten können, während Saccharose, Fructose u. Glykose diese Rk. nicht gaben, entgegen SELIWANOFF, der sie bei Fructose beobachtete. Auch herber Weißwein, der die Rk. nicht gab, ließ sie eintreten, wenn er nach

Zusatz von Saccharose  $\frac{3}{4}$ —1 Stde. im sd. Wasserbade erhitzt worden war. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß 10 ccm der etwa 20%<sub>ig.</sub> wss. Lsg. oder Zuckerarten mit 10 ccm Ä. angeschüttelt und die äth. Lsg. weiter nach FIEBE behandelt wurde. Auch Caramel gibt die Rk. Es ist demnach möglich, daß bei Nahrungs- und Genußmitteln mit natürlichem Zucker- und Säuregehalte, die bei ihrer Herst. erhitzt worden sind, eine positive Rk. auf künstlichen Invertzucker oder Caramel eintreten kann, ohne daß solche Zusätze stattgefunden haben. Frischer filtrierter Traubensaft und frische wss. Rosinenauszüge gaben die Rk. nicht, auch nicht nach eingetretener Gärung. Wurden diese vergorenen Fil. mit Saccharoselsg. u. zugleich mit caramelsierten Rosinenauszügen versetzt und weiterer Gärung überlassen, so trat die Rk. allmählich schwächer ein, schließlich wurden nur noch schmutzig braunrötliche Farhentöne wahrgenommen. Die vorgenannten Invertzuckerlsgg. verhielten sich bei der Vergärung ganz ebenso, so daß die die kirschrote Färbung der Rk. bedingenden Stoffe des Caramels und des künstlichen Invertzuckers durch die Vergärung anscheinend unwirksam gemacht werden.

Die Prüfung von Weinen mittels des Reagenses geschah in gleicher Weise durch Ausschütteln von 10 ccm Wein mit 10 ccm Ä. Die Verss. ergaben in Übereinstimmung mit dem vorhergehenden, daß bei vor der Vergärung stattgefundenem Zusätze von künstlichem Invertzucker zu herbem Weine eine einwandfreie positive Rk. nicht zu erwarten ist. Die Unters. von Süd- und Süßweinen ergab in allen 19 Fällen eine mehr oder weniger stark positive Rk., doch dürfte sie in Hinsicht auf die Art der Herst. solcher Weine für den Nachweis eines Zusatzen von künstlichem Invertzucker nicht zu verwerten sein, um so mehr als die Weine nach ihrer Zus. ganz unverdächtig erschienen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 574—79. 15/11. [1/9.] 1908. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. Schaffer, *Über die Behandlung der Weinfässer mit Formaldehyd und dessen Nachweis und Bestimmung in Weine.* Der Nachweis geschieht mittels der Rk. von ARNOLD u. MENTZEL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 5. 353; C. 1902. I. 1251) wie folgt: 100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Phosphorsäure (D. 1,3) destilliert. Das Destillat (etwa 30 ccm) wird mit 5 ccm n. KOH alkal. gemacht, nach  $\frac{1}{4}$  Stde. mit  $H_2SO_4$  neutralisiert und nach ARNOLD u. MENTZEL (l. c.) geprüft. Bei Ggw. von Formaldehyd tritt die Rotfärbung sofort ein, kann aber bei ganz geringem Gehalte davon nach einigen Minuten wieder verschwinden. Acetaldehyd gibt nach demselben Verf. auch eine Rotfärbung, jedoch erst bei viel höherem Gehalte; in wss. Lsg. z. B. erst bei einem Gehalte von 0,66%. Deshalb hat Vf. in gewöhnlichen, formaldehydfreien Weinen, die Acetaldehyd enthalten müssen, die Rk. nie erhalten. Zur *Best. des Formaldehyds* muß mindestens  $\frac{3}{4}$  des verwendeten Weins, nach Ansäuern mit Phosphorsäure, am besten im Wasserdampfstrome abdestilliert werden; das Destillat wird mit 5 ccm n. KOH alkal. gemacht und nach  $\frac{1}{4}$  Stde. genau mit  $H_2SO_4$  neutralisiert; dann wird mit überschüssigem n.  $NH_3$  (meist genügen 1—2 ccm davon) versetzt und nach 3 Stdn. der Überschuß daran mit  $\frac{1}{10}$  n.  $H_2SO_4$  zurücktitriert. Kleine Mengen Formaldehyd (10—100 mg in 1 l) können nach dem Verf. von ARNOLD u. MENTZEL colorimetrisch bestimmt werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 674—76. 1/12. [21/10.] 1908. Bern.) RÜHLE.

G. Graff, *Zur Beurteilung des schwarzen Pfeffers.* Vf. bespricht eingehend die im Großhandel mit Pfeffer herrschenden Verhältnisse und diskutiert an Hand mehrerer eingehend analysierter authentischer, zum Teil selbst entnommener Durchschnittsproben die gebräuchlichen Untersuchungsverf. und Beurteilungsnormen. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß die Rohfaserbestimmung einen ausschlaggebenden Wert für die Beurteilung gemahlener Pfeffers besitzt, und daß ein

hierfür anzunehmender Höchstwert von 17—17,5% den tatsächlichen Verhältnissen und Bedürfnissen entsprechen würde. Von einem Pfeffer, dessen Rohfasergehalt diesen Höchstwert nicht übersteigt, und dessen Asche- und Sandgehalt innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegt, was bei einem solchen Rohfasergehalte im allgemeinen stets der Fall ist, ist aber weder auf chemischem, noch einem sonstigen Wege, also auch nicht unter dem Mikroskop, mit Sicherheit zu sagen, ob er durch Mahlen eines natürlichen schwarzen Pfeffers mittlerer Qualität oder durch Vermahlen eines guten schwarzen Pfeffers unter mäßigem Zusatze des Nebenproduktes von der Weißpfefferfabrikation hergestellt ist, weil das zweite Prod. dem ersten völlig gleichwertig ist. Gegen eine solche Verwendung dieses Nebenprod. der Weißpfefferfabrikation ist aber unter obigen Voraussetzungen nichts einzuwenden, da es erheblichen Würzwert besitzt und bezüglich seiner sonstigen Beschaffenheit, namentlich Sauberkeit, den übrigen Mahlprod. des Pfeffers gleichwertig ist. Es erscheint, auch vom Standpunkte der Nahrungsmittelchemie, zweckmäßig, den für Asche- und Sandgehalt aufgestellten Grenzzahlen noch eine dritte für den Rohfasergehalt zuzufügen (auf die Wichtigkeit der Rohfaserbest. hat bereits SPAETH hingewiesen) und ihren Höchstwert auf 17—17,5% für handelsübliche, marktfähige Ware festzusetzen. Für eine Ware, die diesen Anforderungen genügt, würde die weitere Feststellung, ob sie einen Zusatz des Nebenprod. der Weißpfefferfabrikation erhalten hat, wegfallen. Allerdings dürfte eine Ware mit solchem Zusatze nicht als „Primaware“ in den Handel gelangen.

Die vor einiger Zeit vorgenommene Heraufsetzung der für den Höchstgehalt des Pfeffers an Asche festgesetzten Grenzzahl von 6,5 auf 7% war weder erforderlich, noch zweckmäßig, denn das Nebenprod. der Weißpfefferfabrikation zeigt für sich allein nicht viel höhere Werte für den Aschengehalt; der höchste Wert, den Vf. feststellen konnte, war 7,53% bei 0,07% in HCl Unlöslichem. Der Beurteilung des schwarzen Pfeffers nach dem Stärkegehalte (vgl. HÄRTEL und WILL, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 567; C. 1908. I. 66) vermag Vf. nicht den Wert beizumessen, wie dies HÄRTEL (l. c.) tut, insbesondere aus dem Grunde nicht, da der Stärkegehalt von dem Reifezustande des Pfefferkornes abhängig sein wird; da aber der schwarze Pfeffer die unreife Frucht des Pfefferstrauches ist, so ist der Stärkegehalt zur Beurteilung eines Zusatzes des Nebenprod. der Weißpfefferfabrikation am wenigsten geeignet, abgesehen von dem Umstande, daß trotz sorgfältigen Arbeitens nicht selten unerklärliche Unterschiede in den Ergebnissen zu beobachten sind. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 425—47. 30/11. [13/11.] 1908. Mannheim.)

RÜHLE.

A. Ronchèse, *Anwendung der gasometrischen Methode zur genauen Bestimmung des Harnstoffes.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1135—41. 5/12. 1908. — C. 1909. I. 49.)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Voit, *Über das Vorkommen von Lävulose in diabetischen Harnen.* Die von ROSIN angegebene Bk. auf Lävulose im Harn ist nicht einwandfrei und eindeutig. Bei der Anstellung der Probe von BORCHARDT (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 241; C. 1908. I. 2052) sind Urine, die über 2,5% Traubenzucker enthalten, entsprechend zu verdünnen; der Ausfall der Probe ist nur dann als positiv anzusehen, wenn eine ziemlich starke Gelbfärbung des Essigäthers aufgetreten ist. Nitrite sind durch Ansäuern mit Essigsäure und 1 Minute langes Kochen, nach BORCHARDT, zu entfernen. Zuweilen fällt die BORCHARDT'sche Probe auch mit normalem Harn positiv aus. Was die Unterss. des Vfs. anlangt, so fand er, daß die ROSIN'sche Probe in diabetischen Harnen mit ganz geringen Ausnahmen positive Resultate gibt, was jedoch nicht eindeutig für Lävulose beweisend anzunehmen

ist; ferner lieferte die Mehrzahl der Diabetiker Harn, die bei regelmäßiger Unters. einen positiven Ausfall der BORCHARDT'schen Rk. zeigten. Danach darf diese Rk. zum Gegenbeweis einer diabetischen Lävulosurie nicht angeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 122—33. 10/12. [20/10.] 1908. Berlin-Zehlendorf. Sanator. f. Zuckerkranke von SANDMEYER.) RONA.

W. Weithrecht, *Nitropropioltabletten und o-Nitrophenylpropionsäure als Reagens auf Zucker im Harn.* Vf. teilt seine ungünstigen Erfahrungen mit, die er mit Nitropropioltabletten gemacht hat (vgl. AMREIN, Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 43. 65; C. 1905. I. 773). Um den Nachteilen, die dieses Reagens besitzt, aus dem Wege zu gehen, verwendet Vf. eine schon von G. HOPPE-SEYLER erwähnte Lsg. der o-Nitrophenylpropionsäure, die auf folgende Weise hergestellt wird: 5 g der S. werden abwechselungsweise bis zur Lsg. mit 1—2 ccm W. und ebensoviel 10%ig. NaOH verrieben, dann wird filtriert und zu 1 l mit W. aufgefüllt. Es sind ca. 8 ccm Lauge nötig, ein Überschuß davon ist zu vermeiden, auch darf niemals erwärmt werden. Das Reagens muß eine hellgelbe Farbe zeigen. — Verwendet man bei der Ausführung der Rk. 5 ccm der Lsg. und  $\frac{1}{2}$ —1 ccm Harn, so wird bei Ggw. von Zucker stets eine gute, sichere Rk. (blaugrüner Nd.) eintreten. Eine Färbung ins Grünliche darf nicht als Rk. angesehen werden. Das Vorhandensein von Eiweiß und Blut beeinträchtigt die Rk. in keiner Weise, trotzdem ist das Reagens nicht höher als das FEHLING'sche, NYLANDER'sche Reagens etc. zu stellen, immerhin besitzt es nicht die Nachteile der Nitropropioltabletten. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 766—68. 28/11. 1908. Zürich.) HEIDUSCHKA.

A. Beythien und P. Atenstädt, *Über den Nachweis von Sadebaumöl.* In der Literatur angegebene qualitative Rkk. und die eigenen Unterss. der Vff. über das Verhalten des Sadebaumöles gegen die verschiedensten Reagenzien haben keine entscheidenden Unterscheidungsmerkmale dargeboten. Ein sicherer Nachweis des Sabinaöles wird sich aber mittels seiner hohen VZ. (120,30) und seiner hohen spezifischen Drehung ( $[\alpha]_D = +50$ ) führen lassen. Wachholderöl aus Zweigen (e ligno) und aus Beeren (baccarum) gaben entsprechend: VZ. 6,84 u. 6,00 u.  $[\alpha]_D +7,30$  u.  $+5,95$ . Die spezifische Drehung des Sabinaöles kann auch noch bei Ggw. von Coniferenölen u. von Terpentinöl, die meist entweder optisch inaktiv oder links drehend sind, mit Erfolg benutzt werden. Das wichtigste Merkmal für die Ggw. des Sabinaöles bleibt sein Geruch, der besonders deutlich beim Verdünnen mit W. u. Erwärmen hervortritt. In Gemischen von Wachholderöl und Wachholderextrakt ließen sich noch 0,1% Sabinaöl am Gerucherkennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 677—79. 1/12. [28/10.] 1908. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Ahrens, *Über die Bestimmung von Kolophonium in Schellack.* (Vortrag auf der 13. Hauptversammlung des Vereins selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E.V., am 25.—28/9. 1908 in Sondershausen.) Nach Besprechung der hierüber von verschiedenen Seiten bereits vorliegenden Arbeiten und seiner eigenen, an etwa 20 der verschiedensten Sorten Kolophonium angestellten Unterss. gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Best. der Jodzahl bis zu einem gewissen Grade Aussicht auf Erfolg verspricht. Die Jodzahl von Kolophonium schwankt etwa zwischen 110 und 165, bei 6-stdg. Einw. der Jodlsg. (nach v. HÜBL), während für Schellack dafür der Wert 10 eingesetzt werden kann. Zur Erzielung konstanter Ergebnisse bei Kolophonium genügt allerdings die 6stdge. Einw. der Jodlsg. nicht immer. Der Gehalt des Rubinschellacks an Kolophonium läßt sich auf Grund der Jodzahl indes nur annähernd, innerhalb ziemlich weiter Grenzen angeben. (Ztschr. für öffentl. Ch. 14. 463—68. 15/12. 1908.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**W. Oettinger**, *Die Ursachen des Einbruchs von Eisen- und Mangansalzen in das Breslauer Grundwasser, mit besonderer Berücksichtigung der Bodendurchlässigkeit in der Ohle-Oderniederung*. Vf. gibt einen historischen Überblick über die Breslauer Wasserkalamität u. die verschiedenen Ansichten, die über die Ursache ihrer Entstehung geäußert wurden. Während das Eisensulfat sich aus dem W. durch Lüftung und Filtration entfernen ließ, gelang dies nicht mit dem Mangansulfat. Wahrscheinlich war nach einer Beobachtung von REICHENBACHS das V. der Gallionella in den Rieseln an der Entfernung des Eisensulfats aus dem W. beteiligt. Vf. betont, daß das Mangansulfat die Brauchbarkeit des W. für Trink- und wirtschaftliche etc. Zwecke stark beeinträchtigt, aber keine Gesundheitsschädigungen zu verursachen imstande ist. Hiefür wird die betreffende Literatur angeführt.

Um die verschiedenen Ansichten, die über die Ursachen der Katastrophe veröffentlicht wurden, zu prüfen, wurden eine große Reihe von Verss. angestellt. Diese erstreckten sich sowohl auf die Durchlässigkeit des Breslauer Grundwassergeländes, auf die Beweise für einen Durchtritt von Oberflächenwasser durch die eisen- und manganhaltigen Bodenschichten zum Grundwasser mittels bakteriologischer Unterss. und Temperaturmessungen. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen, daß die „Durchlaufhypothese“ zur Erklärung der Katastrophe ebensowenig herangezogen werden könne, wie die Hypothese eines Durchbruchs tertiären W. Eine vollkommen sichere und einwandfreie Erklärung, die alle Erscheinungen u. Tatsachen berücksichtigt und sich lediglich auf sicher bewiesene Tatsachen stützt, ist zurzeit nicht gegeben. Schließlich geht Vf. noch auf die Frage ein, ob eine Abhilfe möglich sei, und in welcher Richtung sich zweckmäßige Maßnahmen zu bewegen hätten. (Klin. Jahrbuch 19. 305—421. Breslau. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**B. Sjollema**, *Reinigung des Abwassers der Kartonfabriken*. Ein geeignetes Verf. zur Reinigung der Abwässer von Kartonfabriken scheint, wie Laboratoriumsverss. ergeben haben, der Zusatz von Monocalciumphosphat (Superphosphat) zu sein. Aus dem im Abwasser schon enthaltenen freien CaO und dem Superphosphat bildet sich Tricalciumphosphat, welches ausfällt und in erster Linie die suspendierten Bestandteile des Abwassers, daneben aber auch einen Teil der in ihm gel. Substanzen mit niederschlägt. Der Nd. kann nach geeigneter Behandlung (Zentrifugieren und Trocknen) als Düngemittel Verwendung finden. (Chemisch Weekblad 5. 865—70. 19/12. 1908. Utrecht.) HENLE.

**G. A. Bruhn**, *Über Verwendung der sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation*. Vf. hat sich gegen den Vorschlag von ODDO (Chem.-Ztg. 32. 145; C. 1908. I. 1582), die sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation zu benutzen, gewendet (Chem.-Ztg. 32. 457; C. 1908. I. 2212), worauf ODDO (Rassegna mineraria 28. 245; 29. 3. 129. 147. 161. 180) geantwortet hat. ODDO bewertet jetzt bei seinen Berechnungen die Einheit nutzbaren Schwefels in den Schwefelerzen ebenso wie in den Schwefelkiesen, wodurch der Vorschlag ODDOS nach Vf. an praktischer Bedeutung gewinnt. Neuere umfangreiche Analysen ODDOS bestätigten seine früheren Angaben von dem überraschend hohen Schwefelgehalt der sizilianischen Schwefelerze; auch stimmt ODDO F. S. PUCCI (Dell' impiego del minerale di solfo in sostituzione delle piriti per la fabbricazione dell' acido solforico, Palermo, 1908) bei, daß man mittels Zerbrechens des Erzes u. Absiebens der dabei sich ergebenden feineren Teile in diesen ein Material erhält, das an Schwefelgehalt bedeutend angereichert ist gegenüber dem Erz in seinem

ursprünglichen Zustände. Wenn man also die reichsten Erze in ihrer Form, wie sie sich finden, mit Schwefelgehalten bis zu 60% und darüber anwendet und dazu das durch Zerkleinern und Sieben aus minder gehaltreichem Erz gewonnene angereicherte Erz gibt, das mit Leichtigkeit bis auf 50% Schwefelgehalt gebracht werden kann, so würden diese Erze aus Sizilien ausgeführt und direkt zur Verwendung für die Schwefelsäurefabrikation benutzt werden können, während das zurückbleibende ärmere Erz immer noch in lohnender Weise auf geschmolzenen Schwefel verarbeitet werden könnte. (Chem.-Ztg. 32. 1223—24. 16/12. 1903. Calolzio.)  
ROTH-Cöthen.

A. Brochet, *Industrie der elektrolytischen Alkalien. Theorie des Glockenverfahrens.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1057—66. — C. 1908. II. 1789.)  
LÖB.

P. Rohland, *Die Wirkung von Elektrolyten auf die Zementabbindung.* Um die Beziehungen des Portlandzementes zu den Eisenportlandzementen kennen zu lernen, untersuchte Vf. die Wrkg. von bekannten Beschleunigungs- u. Verzögerungsmitteln, hauptsächlich Elektrolytlegg., der Erhärtungsgeschwindigkeit der Portlandzemente. Er fand, daß die Wrkgg. bei den Eisenportlandzementen parallel gehen, so daß man annehmen kann, daß auch die Konstitution, da die analytische Zus. ähnlich ist, analog ist. Während nach BÜSING u. SCHEUMANN schwefelsaure Salze den Abbindungsprozeß verzögern, wirkt Aluminiumsulfat u. Kaliumsulfat in geringerer Konzentration umgekehrt. Meerwasser wirkt verzögernd, Calciumchlorid dagegen stark beschleunigend. Aus der Tatsache, daß kalkreiche Hochofenschlacken bei langsamer Abkühlung zerfallen, bei rascher aber hydraulische Funktionen zeigen, leitet Vf. eine Analogie mit dem Stahl ab, der bei schneller Abkühlung viel C gelöst enthält und hart ist, bei langsamer wenig C gelöst enthält und weicher ist. Ähnlich verhält sich der Eisenportlandzement hinsichtlich des Kalkgehaltes. Die von ZULKOWSKI gegebene Erklärung dieses Vorganges, daß basische Silicate bei sehr hoher Temperatur in Metaverbb. mit hydraulischen Eigenschaften übergangen, die bei langsamem Abkühlen sich ganz in Orthoverbb. zurückverwandeln, was durch rasche Abkühlung verhindert würde, hält Vf. für unzutreffend, da basische Kalksilicate nicht existieren. (Stahl und Eisen 28. 1815—19. 9/12. 1908. Stuttgart.)  
MEUSSER.

J. Hirschwald, *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit.* Der früher (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 257; C. 1908. II. 989) gegebenen allgemeinen Erörterung läßt Vf. Detailunterss. der einzelnen Gesteinsarten folgen. Für die Wetterbeständigkeit der Sandsteine ist in erster Linie die mikroskopisch feststellbare Natur des Kornbindemittels von Bedeutung; letzteres muß kieselig sein. Gleiches gilt für die Grauwacken, bei denen aber noch auf Pyrit, Kalk- u. Ton-schieferbröckchen sowie zersetzte Silicate zu achten ist. Bei den Kalksteinen ist zwar auch in erster Linie die Struktur maßgebend, doch wirkt, falls nicht starke Silicifizierung vorliegt, Bitumen u. Pyrit besonders bei feinsten Verteilung im Bindemittel leicht schädlich, von letzterem im Schaumkalk von RÜDERSDORF schon 0,2%. Das gleiche ist bei den Schiefen der Fall. Bezüglich der kristallinen Silicatgesteine stellt Vf. fest, daß dieselben in gesundem Zustande, d. h. frei von Spalten, wetter- und frostbeständig sind, wenn ihre Gemengteile nicht schon in der Erde beträchtlich verwittert sind. Verdächtig im allgemeinen sind basische u. eisenreiche Glassubstanzen, Nephelin und Leucit namentlich bei Ggw. von reichlichem Eisenkies, Markasit oder Magnetkies sowie in geringerem Grade die kalkhaltigen Feldspate und Biotit. Die erste Prüfung hat also auch bei den Massengesteinen mit dem Mikroskop zu geschehen. Genauer werden die Verhältnisse beim Granit, Porphyr, Trachyt, Rhyolith, Andesit, Basalt (häufig wenig geeignet zu Wasserbauten),

vulkanischem Tuff der verschiedensten Art beschrieben. Besonders wird darauf hingewiesen, daß die im Laboratorium gefundenen Resultate sich naturgemäß bloß auf die untersuchten Proben beziehen, daß also der Probeentnahme besondere Sorgfalt zu schenken ist. (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 375—92. 28/9. 1908. 464—78. 6/11. 1908. mineral-geolog. Institut d. Technischen Hochschule Berlin.) ETZOLD.

Sergius Kern, *Hochspannbronce*. Hochspannbronce (High tension bronze) enthält ca. 60% Cu, 38% Zn und daneben Fe u. Mn, aber kein oder nur sehr wenig Zinn. Sie ist vor allem dadurch ausgezeichnet, daß bei ihrer Verwendung der Prozess des Saigerns nicht auftritt. (Chem. News 98. 273. 4/12. 1908.) HENLE.

Theodor Koydl, *Die Raffineriekampagne 1907/1908 in Böhmen*. In eingehender Weise befaßt sich Vf. mit dem *Kampagnecharakter* des verarbeiteten Rohzuckers. Alkalitätsfestigkeit, Invertzuckergehalt, Pluspolarisation, Saccharisation des Nichtzuckers, wirklicher Zuckergehalt der Zwischen- und Restprodd. werden ausführlich besprochen. Weiter finden sich interessante Angaben über Krystallgehalt und Beschaffenheit des Muttersirups u. über Affinierbarkeit, wie sie sich im Betriebe der STEFFENSchen Waschaffination ergeben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhm. 33. 158—76. Dez. 1908. Nestomitz.) BRAHM.

Franz Herles, *Zur Frage nach der Existenz und Bestimmung polarisierender, der Wirkung des Kalkes und der Wärme unterliegenden Nichtzucker der Rübe*. Vf. hält seine früher (Ztschr. f. Zuckerind. Böhm. 33. 94—98; C. 1908. II. 1898) gemachten Angaben aufrecht. Auf Grund des heutigen Standes der Erfahrungen müssen nach Ansicht des Vfs. in den Rüben polarisierende, der Wrkg. von Kalk in der Wärme unterliegende Substanzen existieren, deren Menge von verschiedenen Faktoren abhängt, so daß in manchen Jahrgängen und manchen Gegenden Rüben vorkommen können, die entweder keine oder nur geringfügige Mengen dieser Substanzen enthalten, während anderswo unter anderen Verhältnissen wieder Rüben mit einem sehr erheblichen Anteil dieser Verbb. auftreten können. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhm. 33. 176—83. Dez. 1908.) BRAHM.

A. Beythien und P. Atenstädt, *Über die chemische Zusammensetzung französischer Haarfärbemittel als Beitrag einer Abänderung des Farbengesetzes*. Nach Ansicht der Vff. erscheint das Gesetz, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, vom 5. Juli 1887 zurzeit etwas veraltet. Seine Anforderungen sind zum Teil zu scharf, andererseits gewähren sie gegen eine Reihe nicht unbedenklicher Erzeugnisse der Industrie keinen hinreichenden Schutz. Als Beispiel der ersten Art wird die sogenannte Reverdissage, d. h. die künstliche Grünfärbung der Gemüsekonserven mit Hilfe von Cu-Salzen, angeführt. Als Beispiel der zweiten Art das Färben der Kerzen u. Wachsstöcke mit Zinnober u. das Färben der Farbkreiden mit Pb- und As-haltigen Farben. Ganz besonders macht sich das Unzureichende des Gesetzes bei den Haarfärbemitteln bemerkbar. Nur mit großen Schwierigkeiten ist es gelungen, die p-phenylendiaminhaltigen Präparate, wie Nucin, Nutin, Teinture végétale u. a. aus dem Verkehr zu entfernen, und doch sind zweifellos auch Dinitrokresolkalium, Safransurrogat, Nudelgelb, Orange II, Mandarin und Safranin giftig. Auch gegenüber dem von den Vff. in dem Haarfärbemittel *Aureol* (Pharm. Zentralhalle 49. 313) aufgefundenen p-Amidophenol und Amidodiphenylamin erscheint eine gewisse Vorsicht geboten.

Des weiteren berichten Vff. über die Zus. einer größeren Reihe französischer Haarfärbemittel. Sie analysierten 22 Proben, die eine zusammengehörige Serie der sogenannten Venetianischen Mixtur von A. BROUX in Paris bildeten. Der

Inhalt aller mit B bezeichneten Flaschen, mit Ausnahme der Probe mit der Etikette: Bis 6, in Blaudruck, erwies sich der Hauptsache nach als eine wss. Lsg. von Pyrogallol, welche in den meisten Fällen noch etwas freie HCl enthielt. Die Färbung dieser Lsgg. wurde bei einigen durch Teerfarbstoffe, bei anderen durch FeCl<sub>3</sub> verursacht. Eine Probe (22) enthielt außerdem noch Natriumthiosulfat. Eine andere Probe enthielt kein Pyrogallol, wohl aber Natriumhypochlorit u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Von den mit A bezeichneten Präparaten erwiesen sich 12 als mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuerte wss. Lsgg. von Kaliumdichromat. 6 weitere Proben enthielten ammoniakalische Kobaltnitratlsg. Die Probe 22 bestand aus einem Gemisch von Silbernitrat, Probe 17 aus einem Gemisch von Ammoniummolybdat mit Kobaltnitrat und Probe 5 aus einer wss. Lsg. von Ammoniummolybdat. Die Probe 24 endlich zeigte die für das von KREIS untersuchte Eugatocharakteristischen Rkk. — Zum Schluß bemerken Vf., daß neben den Proben, die das verbotene Kaliumdichromat enthalten, auch jene, die Kobaltnitrat neben NH<sub>3</sub>, und die, welche Pyrogallol enthalten, zu sanitären Bedenken Anlaß geben. (Pharm. Zentralhalle 49. 993—98. 3/12. 1071. 24/12. 1908. Dresden. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) HEIDUSCHKA.

Alfred Streißler, *Die Vorbelichtung photographischer Schichten*. Als Vorbelichtung bezeichnet man eine kurze, zur Erzeugung eines latenten Bildes nicht ausreichende Belichtung, welche der empfindliche Körper vor seiner Verwendung erfährt, und durch welche seine Empfindlichkeit gesteigert wird. Bei der Vorbelichtung von Bromsilbergelatineemulsionen bildet sich wahrscheinlich ein farbenempfindliches Photobromid, welches dann eine erhöhte Allgemeinempfindlichkeit nach sich zieht. (Chem.-Ztg. 32. 1185—86. 5/12. 1908. Leipzig.) HENLE.

A. Zimmermann, *Die Kultur und Kautschukgewinnung von Manihot Glaziovii in Portugiesisch-Ostafrika*. Vf. bespricht den Inhalt zweier Mitteilungen, die vor kurzem von A. CARDOZO (Journ. d'Agriculture tropicale 1908. 163) u. von W. JOHNSON (Bull. of the Imperial Inst. London 1907. 401) erschienen sind. Diese Mitteilungen betreffen den Kautschukgehalt verschiedener Bäume, Einfluß von Boden und Klima, die Kultur und die Kautschukgewinnung von Manihot Glaziovii. (Der Pflanzler 4. 209—21. 12/9. 1908.) ALEXANDER.

J. E. Gilpin und M. P. Cram, *Die Fraktionierung von Rohpetroleum durch capillare Diffusion*. Die Verss. der Vf. zeigen, daß eine deutliche Fraktionierung des Rohpetroleum eintritt, wenn man das Rohöl in einem mit FULLERS Erde gefüllten Rohr aufsteigen läßt. Die Fraktion an der Spitze des Rohres hat geringere D., als die am Boden befindliche. Versetzt man Petroleum enthaltende FULLERSche Erde mit W., so hat das zuerst verdrängte Öl geringere D., als das Öl, das bei Zusatz einer größeren Menge W. ausgeschieden wird. Beim Aufsteigen von Petroleum in mit FULLERS Erde gefüllten Röhren zeigen die Paraffin-KW-stoffe die Tendenz, sich in der leichtesten Fraktion anzureichern, während die ungesättigten KW-stoffe sich am Boden sammeln. Wird aus einem Gemisch aus FULLERS Erde und Petroleum das Öl durch W. verdrängt, so wird immer ungefähr 1/3 des Öles von der Erde zurückgehalten. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Journ. Chem. 40. 495 bis 537. Dez. [Juni.] 1908. JOHN HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Pierre Breteau, *Das Wassergas. Verminderung seines Kohlenoxydgehalts*. Vf. bespricht die Darst. des Wassergases gemäß der Gleichung:



und die Verff. von A. FRANCK, JOUVE u. GAUTIER und der Lyoner Gasgesellschaft (franz. Patente Nr. 371814 vom 26. Nov. 1906, Nr. 372045 vom 3. Dez. 1906, und Nr. 375164 vom März 1907) zur völligen oder teilweisen Entfernung des CO aus dem Gas. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 500—3. 1/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

Max Mayer und Hugo Schmiedt, *Über die Beziehungen zwischen Heizwert des Gases und Lichtstärke des Gasglühlichtes*. Es werden die theoretischen Bedingungen für den Satz von SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Journ. f. Gasbeleuchtung 47. 21. 46. 75. 90; C. 1904. I. 766) erörtert, daß verschiedene Gase für gleiche aufgewandte Wärmemenge gleichen Lichteffect im Auerbrenner geben. An der Hand von theoretischen Betrachtungen wie auch aus experimentellen Vers. wird abgeleitet, daß es sich hier nur um eine immerhin brauchbare Regel handelt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 1137—40. 5/12. 1163—70. 12/12. 1908. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der techn. Hochschule.) HENLE.

## Patente.

Kl. 6b. Nr. 205034 vom 2/12. 1906. [18/12. 1908].

Franz Pampe, Halle a. S., *Verfahren zur Gewinnung reiner Endprodukte bei der Destillation und Rektifikation*. Um bei der Dest. und Rektifikation möglichst reine, d. h. fuselfreie Endprodd. einerseits und andererseits solche, welche für die chemische Industrie und für Denaturierungszwecke unmittelbar verwendbar sind, zu erhalten, werden die aus der Kolonne nach bekanntem Verf. abgezogenen Fusel-dämpfe kondensiert, das so erhaltene alkoholhaltige Fuselwassergemisch gesammelt und erst dann in den App. zurückgeführt, wenn darin die Entgeistung so weit vorgeschritten ist, daß bei Zuleitung des alkoholhaltigen Fuselwassergemisches infolge einer entsprechenden Temperaturdifferenz eine schnelle u. vollständige Verdampfung der Fuselöle und des A. möglich ist. Die durch die Kondensation dieser Fuselöldämpfe erhaltenen Fuselöle werden nun nicht mehr in den Fuselbehälter, sondern in eine *Ölschleuder* (d. i. eine Schleuder ähnlicher Bauart wie die der Milchschleuder) geleitet, mittels welcher das Öl von dem Alkoholgemisch getrennt und aus dem App. entfernt wird, während das aus der Schleuder abfließende fuselfreie Alkoholwassergemisch in die Blase, bezw. Kolonne zurückgeleitet wird.

Kl. 8m. Nr. 204442 vom 9/10. 1907. [21/11. 1908].

Richard vom Hove jr., Burscheid, *Verfahren zur Nachbehandlung von Sulfinschwarzfärbungen*. Um den mit Sulfinschwarz (Immedialschwarz, Katigenschwarz, Schwefelschwarz, Kyrogenschwarz) erzeugten Färbungen eine mit Schwefelfarben bisher nicht erreichbare Reib- und Waschechtheit zu verleihen, wird nun die mit Sulfinschwarz gefärbte und gespülte Baumwolle längere Zeit liegen gelassen und dann mit warmer Schwefelnatriumlösung behandelt, gespült und sofort gut getrocknet.

Kl. 8m. Nr. 204702 vom 8/11. 1907. [3/12. 1908].

The Calico Printers Association Limited und Emile August Fourneaux, Manchester, Engl., *Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mittels der 2-Naphthol-1-sulfosäure*. Die bisher unter Verwendung von  $\beta$ -Naphthol als Färbesalz mittels der Nitrosamine primärer Basen auf der Faser erzeugten Farbstoffe (Pat. 81791 u. 83010; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. Ref. 806 u. 893) können mit den unter Anwendung molekularer Mengen von Diazoverbb. und  $\beta$ -Naphthol

erzeugten bezüglich der Entw. der Farben nicht konkurrieren; dagegen werden nun sehr schöne Farbstoffentw. im Einbadverf. erzielt, wenn man bei diesem Verf. das  $\beta$ -Naphtholnatrium durch Salze, insbesondere *Magnesiumsalze der 2-Naphthol-1-sulfosäure*, welche auf 2 Mol. Naphtholsulfosäure mehr als 1 Atom Mg enthalten, ersetzt. Vorteilhaft ist es, wenn auch das betreffende Nitrosamin (vgl. obige Patt.) als Magnesiumsalz zur Verwendung kommt.

Kl. 8m. Nr. 204799 vom 7/1. 1908. [3/12. 1908].

**The Calico Printers Association Limited und Emile August Fourneaux**, Manchester, *Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mittels Nitrosamine*. Man kann mittels des Verf. der Patt. 81 791 u. 83 010 nur dann genügende Farbstoffentw. aus  $\beta$ -Naphthol und Nitrosaminen primärer Basen auf der Faser erzielen, wenn man diese sich durch Verhängen an der Luft oder in sauren Dämpfen vollziehen läßt, was viel Raum erfordert. Das neue Verf. beruht nun auf der Beobachtung, daß es der Einw. der Luft oder saurer Dämpfe nicht bedarf, wenn man der Mischung des *Nitrosamins* und des  $\beta$ -Naphtholnatriums *Säureester* zusetzt und die Entw. des Farbstoffs auf der Faser durch Trocknen und Dämpfen oder durch Trocknen allein in üblicher Weise ausführt. Dabei nehmen die Ester durch ihren Zerfall während der Farbstoffbildung das frei werdende Alkali auf u. beeinflussen so die Entw. des Farbstoffs in günstigem Sinne. Nach den in der Patentschrift gegebenen Beispielen werden als Ester *Acetin*, Gemische desselben mit *Chloräthylalkohol* oder *Acetodichlorhydrin* oder *Benzodichlorhydrin* oder diese für sich verwandt. Die Ester dürfen nur nicht zu flüchtig und nicht zu leicht verseifbar sein, damit sie nicht schon in der k. Druckmischung sich zersetzen und damit zur vorzeitigen Farbstoffbildung Veranlassung geben. Der Druckmischung können im übrigen die üblichen Zusätze beigegeben werden, wie *Naphtholmonosulfosäure F*, *Türkischrotöl*, *Terpentinöl*, *Ricinusseife etc.*; Zusätze von Salzen und Metalloxyden, wie *Tonerdehydrat*, erhöhen die Beständigkeit der das Nitrosamin und  $\beta$ -Naphtholnatrium enthaltenden Druckmischung. Das Verf. kann auch angewendet werden, wenn die Entw. auf dem mit Naphthol präparierten Stoff mittels Nitrosamin ausgeführt werden soll; man kann hierbei die Säureester entweder der Naphtholpräparation oder dem Nitrosamin oder beiden zusetzen.

Kl. 8n. Nr. 204565 vom 27/2. 1907. [26/11. 1908].

**Maxim Schwarz**, Hilden, Rhld., *Verfahren zum Ätzen von Indigofärbungen mittels Formaldehydhydrosulfite oder Formaldehydsulfoxylate*. Nach Pat. 194 878 werden *Ätzungen auf Indigodruck* erzeugt, indem eine Ätzpaste aus den bekannten Hydrosulfitverbh. (*Hydrosulfit NF*, *Rongalit*, *Hyraldit*) und Seife aufgedruckt und das auf der Faser durch Dämpfen erzeugte Indigweiß durch kochendes W. von der Faser abgezogen wird. Völlig reine, weiße Ätzungen, welche die genannten wesentlich übertreffen, werden nun erhalten, wenn man den mit den bekannten beständigen Hydrosulfiten (*Formaldehydhydrosulfit*, bezw. *Formaldehydsulfoxylat*) angesetzten Druckfarben an Stelle von Seife *Anilinöl* in geeigneter Verdickung zufügt u. die Drucke nach dem Dämpfen durch Lauge passiert. An Stelle von Anilinöl lassen sich andere *primäre, sekundäre oder tertiäre aromatische Basen*, wie z. B. *Toluidin*, *Xylidin*, *Dimethylanilin*, verwenden. In der Druckfarbe bilden sich wahrscheinlich die *Aminoderivate des Formaldehydhydrosulfits*, bezw. *-sulfoxylats*, welche nach dem franz. Pat. 368 335 auf ungefärbte Ware aufgedruckt werden und dabei als Reserven gegen alkal. Überdruckfarben dienen. Die Anwesenheit von Anilinöl gestattet, an Stelle der üblichen Verdickungsmittel *Leimlösungen* anzuwenden, die mit dem Anilinöl verköcht, durch den Zusatz von Rongalit weder koagulieren noch beim Abkühlen gelatinieren.

**Kl. 12i. Nr. 205067** vom 14/4. 1907. [14/12. 1908].

**Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse von Bisulfaten.** Wie gemäß der Patente 155805, 170311 und 172508 (vgl. C. 1904. II. 1524; 1906. II. 185 und 380) die Ausbeute an Persulfaten (Kalium-, Natrium-, Ammonium- etc. -persulfat) bei der Elektrolyse ohne Diaphragma von Bisulfaten erheblich gesteigert wird, wenn dem Elektrolyten Fluorverb., Chlorverb. oder größere Mengen konz. Schwefelsäure zugesetzt werden, so werden nun *Persulfate* in vorzüglicher Ausbeute erhalten, wenn man dem Elektrolyten einfache oder zusammengesetzte *Cyanide* (*Ferrocyanide*) zusetzt. Zur Ausführung des Verf. elektrolysiert man die wss. kaltgesättigte Lsg. der Bisulfate bei hoher Stromdichte und läßt langsam eine ziemlich konz. Lsg., z. B. von *Kaliumferrocyanid*, zutropfen. Der Zufluß wird derartig geregelt, daß stets eine geringe Menge der Cyanverb. im Elektrolyten unzersetzt vorhanden ist. Nach einiger Zeit der Elektrolyse scheidet sich das entstandene Persulfat in fester Form ab und wird auf geeignete Weise, z. B. durch Ausdrücken aus dem Elektrolyten, entfernt, ohne daß man den Strom unterbricht.

**Kl. 12i. Nr. 205068** vom 11/5. 1907. [14/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205067 vom 14/4. 1907; vgl. vorstehend.)

**Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse von Bisulfaten.** Bei weiterem Studium des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß die Cyanide mit gleichem Erfolg auch durch Salze der *Cyansäure*, *Rhodaanwasserstoffsäure* oder des *Cyanamids* ersetzt werden können.

**Kl. 12i. Nr. 205069** vom 14/6. 1907. [16/12. 1908].

**Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Natriumpersulfat durch Elektrolyse von Natriumbisulfat.** Bei der elektrolytischen Darst. von *Natriumpersulfat* scheidet sich letzteres in feiner, schlammiger Verteilung aus, was die Trennung desselben von der Mutterlauge erschwert; außerdem erhält man stark saure Prodd. von geringem Persulfatgehalt, die noch dazu leicht zersetzlich sind. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß man dem Elektrolyten geringe Mengen von *Kaliumsalzen* (*Chlorkalium*, *Kaliumsulfat*, auch *Kaliumsalze organischer Säuren*) zusetzt. Als besonders geeignet haben sich die *Kaliumsalze* von salzbildenden Cyanverb. (*Cyanide*, *komplexe Cyanverb.*, *Rhodauid*, *Cyanate* und *Cyanamide* nach den Patenten 205067 und 205068 (vgl. vorstehend) bewährt.

**Kl. 12i. Nr. 205075** vom 15/9. 1906. [15/12. 1908].

**Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung haltbarer, fester Entfärbungs- und Reduktionspräparate.** Nach dem brit. Pat. 1116/1902 werden Gemische, welche beim Behandeln mit W. Hydro-sulfite bilden, dadurch erhalten, daß man Zinkstaub mit getrockneten Körpern mischt, die fähig sind, in Berührung mit W. sich zu schwefliger S. oder Alkalibisulfiten umzusetzen, nämlich neutralen Alkalisulfiten und trockner Weinsäure. Es wurde auch gefunden, daß man beim Vermischen der wasserfreien *Bisulfite* und *Metabisulfite* selbst mit Zinkstaub ebenfalls Reduktionspräparate erhält, die sich durch große Haltbarkeit und Wirksamkeit auszeichnen.

**Kl. 12o. Nr. 204763** vom 16/1. 1907. [5/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199551 vom 23/9. 1906; vgl. C. 1908. II. 275.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern substituierten Thiondigoleukoverbindungen.** Die

Neuerung in dem Verf. des Pat. 199551 ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darst. von im Benzolkern substituierten Thioindigoleukoverbb. an Stelle der dort angewendeten 3-Oxy-(1)-thionaphthencarbonsäure, bezw. des 3-Oxy-(1)-thionaphthens hier im Benzolkern substituierte 3-Oxy-(1)-thionaphthencarbonsäuren, bezw. 3-Oxy-(1)-thionaphthene mit Alkalithiosulfaten oder Erdalkalithiosulfaten in Ggw. von Glycerin auf Temp. über 100° erhitzt.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von 4-Methyl-2-methylthiosalicylsäure,  $C_6H_5(CH_3)_4(SCH_3)_2(CO_2H)$  (aus 4-Methylantranilsäure; farblose Krystalle, ll. in h. A., wl. in W., Bzl. und k. A.), und von Methylphenylthioglykolo-carbonsäure,  $CH_3 : S \cdot CH_2 \cdot CO_2H : CO_2H = 4 : 2 : 1$  (gelbliches, krystallinisches Pulver, F. 194—195°), in 6-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen (Krystalle; F. 84°; mit Wasserdampf flüchtig) und 6-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthencarbonsäure (in W. wl., in A. und in Alkalien ll.; spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab), sowie für die Darst. von Dimethylthioindigoweiß aus diesen Verb. Die Lsg. von Dimethylthioindigoweiß in Alkalilauge gibt an der Luft Dimethylthioindigo, der nach dem Trocknen ein rotes Pulver bildet. — Aus Aminophenolcarbonsäure,  $OH : NH_2 : CO_2H = 5 : 2 : 1$ , gewinnt man durch Erhitzen mit Eg. eine Acetylverb., die bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge einen Methyläther liefert, aus dem durch Verseifen mit Natronlauge, Diazotieren, Umsetzung der Diazoverb. mit Kaliumxanthogenat und Soda, und Kochen der Lsg. nach Beendigung der Stickstoffentw. mit Natriumchloracetat und Natronlauge durch Zusatz von Salzsäure die 5-Methoxyphenylthioglykolo-carbonsäure,  $OCH_3 : SCH_2 \cdot CO_2H : CO_2H = 5 : 2 : 1$  (F. 197—199°), gewonnen wird. Die hieraus erhältlichen Thionaphthenderivate geben beim Erhitzen mit Thiosulfat und Glycerin eine Leukoverb., die nach dem Lösen in Alkali unter Zutritt von Luft den Farbstoff in violetten Flocken ausscheidet.

**Kl. 12o. Nr. 204764** vom 29/3. 1907. [5/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196605 vom 16/3. 1907; vgl. C. 1908. I. 1588.)

Johann A. Wülfing, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer krystallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus Glucose und Natriumjodid. Das durch Pat. 196605 geschützte Verf. zur Herst. einer krystallisierten, wasserfreien Doppelverb. aus Glucose und Natriumjodid kann in der Weise abgeändert werden, daß man an Stelle des dort angegebenen Lösungsmittels, des Äthylalkohols, andere sich gegenüber Glucose und Natriumjodid indifferent verhaltende organische Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Aceton u. dgl., verwendet.

**Kl. 12o. Nr. 204787** vom 11/12. 1903. [12/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194038 vom 6/12. 1903; vgl. C. 1908. I. 1220.)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roeszler, Frankfurt a/M., Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure. Die Abänderung des durch Patent 194038 geschützten Verf. zur Darst. von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der durch Pat. 194038 geschützten Arbeitsweise an Stelle von Schwefelsäure Salzsäure als Elektrolyt benutzt wird. Die gewonnene Lsg. kann zur Gewinnung der Glykolsäure ohne deren Zers. eingedampft werden.

**Kl. 12p. Nr. 204795** vom 30/7. 1907. [10/12. 1908].

Basler Chemische Fabrik, Basel, Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren (C-C-Dialkylmalonylguanidinen). Wird Dialkylmalonsäure mit einem Guanidinsalz vermischt und in Schwefelsäuremonohydrat suspendiert und mit einem sauren, stark wasserentziehenden Mittel, wie Oleum, Chlorsulfonsäure oder Phosphorperoxyd, versetzt und erwärmt, so erhält man in technisch brauch-

barer Weise die *Dialkyliminobarbitursäure*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *5-Diäthyl-2-imino-4,6-dioxyppyrimidin* (*Diäthylmalonylguanidin*) aus *Diäthylmalonsäure* und Guanidinhodnat oder -chlorhydrat, sowie von *5-Dipropyl-2-imino-4,6-dioxyppyrimidin* (*Dipropylmalonylguanidin*) aus *Dipropylmalonsäure* und Guanidinchlorhydrat.

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 204653 vom 25/11. 1906. [27/11. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azoverbindungen der Benzolreihe*. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Schwermetallsulfide* sich sehr gut zur *Reduktion von Nitro- bzw. Azoxyverb.* eignen, was besonders wertvoll ist, da man hierdurch die in der Natur sich findenden Erze, wie *Eisenkies, Zinkblende* oder andere Kiese, Glanze und Blenden etc., verwenden, also das denkbar billigste Verf. anwenden kann. Zur Ausführung der Reduktion wird das betreffende Benzolderivat mit der Schwefelverb. und Alkali mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln, wie Bzl., Toluol oder Solventnaphtha, erhitzt. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *Azoxybenzols* und des *Azobenzols* aus Nitrobenzol an je einem Beispiel.

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 204664 vom 1/8. 1907. [27/11. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von p-Arylglycinarsinsäuren*. Diese neuen Verb. werden aus der *p-Aminophenylarsinsäure* (*Arsanilsäure*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , bzw. ihren Homologen, welche letztere durch Erhitzen von o- oder m-Toluidin oder p-Xylidin mit Arsinsäure erhältlich sind, entweder durch Umsetzung mit *Halogenessigsäure* oder auch durch Umsetzung mit *Formaldehyd* und *Blausäure* in der Wärme und Verseifung des so entstehenden *Glycinnitrils* erhalten. Die so z. B. aus p-Aminophenylarsinsäure und *Monochloressigsäure* erhaltene *Phenylglycinarsinsäure* ist in k. W. unl., in h. ll.; in Alkalien, Alkalicarbonaten und Alkaliacetaten unl.; auch in konz. Salzsäure löst sie sich auf, in verdünnter Salzsäure dagegen erst beim Erwärmen. Das eventuell intermediär, und zwar in Form von Kryställchen erhaltene *Nitril* ist l. sowohl in verd. Salzsäure als auch in Natronlauge. Beim Kochen der alkal. Lsg. entwickelt sich Ammoniak, und durch verd. Salzsäure kann dann die Phenylglycinarsinsäure gefällt werden. — Die neuen Verb. unterscheiden sich durch geringere Toxizität von der Aminoarsinsäure und sind außerdem als Ausgangsmaterial für therapeutisch wertvolle Körper von Bedeutung.

Kl. 16. Nr. 204665 vom 29/1. 1907. [28/11. 1908].

Ed. Pohl, Honnef a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Kunstdünger aus Kieselsäure und Tonerde enthaltenden natürlichen oder künstlichen Materialien*. Dieses Verf. zur Erzeugung von Kunstdünger aus Kieselsäure und Tonerde enthaltenden natürlichen Materialien, wie z. B. *Ton, Lehm, Letten, Mergel, Schlick* oder dergl., oder künstlichen Materialien, wie z. B. *Müll, Braunkohlenaschen* oder dergl. Abfallstoffen und Kalk, besteht im wesentlichen darin, daß die erforderlichenfalls vorher gedarrten Materialien mit gelöchtem oder ungelöchtem *Kalk* innig gemischt, mit W. entsprechend angefeuchtet und mit gegebenenfalls überhitztem *Wasserdampf* in offenen oder geschlossenen Gefäßen behandelt werden, wobei den aufzuschließenden Materialien zu Dünge Zwecken geeignete *Zuschläge, Pflanzennährstoffe*, wie Kali-, Phosphor-, Stickstoff- und dergleichen Verb. beigemischt werden können, die sich an der Umsetzung beteiligen und mitverändert werden. Das Verf. wird vorteilhaft unter Anwendung der bei der *Fabrikation von Kalksandsteinen* benutzten bekannten Lösch-, Misch-, Lager- und Druckbehandlungsmethoden und -vorrichtungen ausgeführt. Die danach erhaltenen Prodd. sind *zeolithische Hydrosilicate*, welche leicht

von den Pflanzen resorbiert werden und sich namentlich zur Düngung von *Sand- und Heidemoorböden*, denen die wichtigen Doppelsilicate fast gänzlich fehlen, eignen sollen.

**Kl. 21b. Nr. 204860** vom 8/7. 1906. [26/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196887 vom 26/1. 1906.)

**Thomas Alva Edison**, Llewellyn Park, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Metallblättchen für die Beimischung zu Elektrodenmassen elektrischer Sammler*. Nach dem Hauptpat. werden die der Elektrodenmasse elektrischer Sammler beizumischenden Metallblättchen dadurch erhalten, daß das Blattmetall auf einer Kathode niedergeschlagen wird, die mit einem dünnen Überzug versehen ist, welcher bei Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel sich auflöst, so daß der metallische Nd. frei wird, wobei das zur Anwendung kommende Lösungsmittel so gewählt ist, daß es zwar den metallischen Überzug der Kathode, auf welchem der metallische Nd. erfolgt, nicht aber die Kathode selbst aufzulösen vermag. Dieses Verf. wird nun dahin verbessert, daß auf der Kathode abwechselnd Schichten von dem aufzulösenden Trägermetall und dem in Form von Folien oder Schuppen zu gewinnenden Metall elektrolytisch niedergeschlagen werden. Auf diese Weise wird eine Metallplatte gewonnen, welche aus miteinander abwechselnden Schichten aus dem aufzulösenden Trägermetall u. aus dem in Form von Folien oder Schuppen zu gewinnenden Metall besteht. Diese Metallplatte wird nach Ablösung von der Kathode bis zur gewünschten Korngröße zerteilt, bevor die Schichten des 1. Metalls herausgelöst u. auf diesem Wege die übereinandergelagerten Metallschuppen voneinander getrennt werden.

**Kl. 21h. Nr. 204749** vom 20/3. 1906. [23/11. 1908].

**Frederick Soddy**, Glasgow, *Elektrisch beheizte Vorrichtung zur Erzeugung eines hohen Vakuums mittels bei hoher Temperatur Gas absorbierender Stoffe*. Nach Pat. 179526 wird ein hohes Vakuum in der Weise hergestellt, daß man die nach beliebiger Entlüftung eines Gefäßes in ihm noch verbleibenden letzten Gasreste mit Hilfe von erhitztem metallischen *Calcium*, *Barium* oder *Strontium* absorbiert. Zur Ausübung dieses Verf. dient nun eine elektrisch zu beheizende Vorrichtung, bei der der absorptionsfähige Körper in einem an den zu evakuierenden Behälter angeschlossenen Glasgefäß enthalten ist; dieses ist von einer Drahtspirale umgeben, durch welche ein Heizstrom gesandt werden kann. Bei passender Gestalt u. Anordnung kann der absorptionsfähige Körper statt dessen auch durch Induktion von seiten außerhalb des Glasgefäßes angeordneter, an eine Stromquelle angeschlossener Spulen beheizt werden. Damit bei der vorliegenden Vorrichtung das Glasgefäß bei der zur Anwendung gelangenden hohen Temp. nicht weich wird u. zusammenklappt, werden zweckmäßig zwischen dem zu erhaltenden Stoff und den Gefäßwänden in an sich bekannter Weise ein oder mehrere Schutzschilder aus hitzebeständigem Material angebracht, welche die von dem erhitzenden Stoff ausstrahlende Wärme abhalten.

**Kl. 22c. Nr. 204602** vom 12/10. 1906. [27/11. 1908].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer bis roter Küpenfarbstoffe*. Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *2,3-Diketodihydro(1)thionaphthen*, dessen *Homologe* sowie die *kernsubstituierten Derivate* dieser Verb. oder sein *Oxim* mit *Indoxyl*, *3 Oxy(1)thionaphthen*, deren *Homologen* u. die *kernsubstituierten Derivate* dieser Körper unter B. neuer Küpenfarbstoffe, deren Nuance je nach Art der verwendeten Komponenten zwischen Blau u. Rot liegt, reagieren. Das Verf. kann ausgeführt werden durch Erhitzen

der genannten Substanzen für sich oder unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, wie Naphthalin, Nitrobenzol, Amylalkohol etc., ferner mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Essigsäureanhydrid, Chlorzink, Chlorcalcium etc., oder vor allem Mineralsäuren. An Stelle der Oxythionaphthene kann man auch die entsprechenden *Arylthioglykolsäuren* oder *Arylthioglykol-o-carbonsäuren* verwenden. Die nach vorliegendem Verf. erhaltenen Farbstoffe können durch sulfierende Agenzien leicht in *Sulfosäuren* übergeführt werden, welche in saurem Bade die tierische Faser mit roter bis blauer Farbe anfärben.

**Kl. 23 a. Nr. 204708** vom 14/11. 1906. [27/11. 1908].

**C. F. Boehringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Herstellung fester Leucht- und Brennstoffe*. Diese neuen festen Leucht- und Brennstoffe stellen *Ammoniakverb. der höheren Fettsäuren* dar; dieselben werden z. B. durch Einw. von trockenem, gasförmigem Ammoniak auf in Petroleum gel. Fettsäuren, z. B. Ölsäure erhalten, und zeigen annähernd die Zusammensetzung saurer Salze. Je nach der Methode der Darst. u. Verarbeitung resultieren Körper von verschiedenem Ammoniakgehalt, deren FF. naturgemäß mit ihrer Zusammensetzung variieren. So zeigen die *Verb. aus Ölsäure* (vom F. 14—20°) mit 2,85% NH<sub>3</sub> einen F. von 56°, die *Verb. aus derselben Ölsäure* mit 3,88% NH<sub>3</sub> einen F. von 60°, die *Verb. aus derselben Ölsäure* mit 4,20% NH<sub>3</sub> etwa 75°, die *Verb. aus Elaidinsäure* (vom F. 33°) mit 3,30% NH<sub>3</sub> 70°, die *Verb. aus Stearinsäure* (vom F. 65°) mit 3,30% NH<sub>3</sub> 87°, die *Verb. aus Erucasäure* (vom F. 32°) mit 3,60% NH<sub>3</sub> 52°. Diese *Verb.* sind ohne B. von Ammoniak oder schädlicher Gase verbrennbar und lassen sich infolgedessen als feste Brennstoffe vorteilhaft verwenden, z. B. in der Kerzenindustrie als Stearinersatz oder zur Herst. von *Hartspiritus* u. dgl. Die Verarbeitung der Fettsäureammoniakverb. für den vorliegenden Zweck geschieht in der üblichen Weise, z. B. für die *Kerzenfabrikation* durch Gießen oder Pressen. Es können hierbei die betreffenden *Verb.* für sich allein Verwendung finden oder in Mischung mit anderen geeigneten Substanzen, wie Stearinsäure, Paraffin oder dgl. Diese *Verb.* sind bereits verwendet, um der Flamme des Spiritus Leuchtkraft zu verleihen.

**Kl. 26 a. Nr. 204576** vom 28/12. 1907. [27/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 203254 vom 2/11. 1906; vgl. C. 1908. II. 1796.)

**C. Otto & Comp.**, G. m. b. H., Dahlhausen a. d. Ruhr, *Verfahren zur Abscheidung des Teers aus heißen Destillationsgasen mit Teer*. Bei dem Verf. des Hauptpatentes kann der Übelstand eintreten, daß die in den noch h. Gasen mitgeführten Klümpchen von Dickteer das Düsengehäuse des Teerstrahlgebläses verschmieren oder gar verstopfen. Dies soll nun dadurch vermieden werden, daß ein Dünnteerstrahl in das Gas vor dem Teerstrahlgebläse eingeführt wird. Zweckmäßig wird zur Einführung des Dünnteerstrahles dieselbe Teerdruckleitung benutzt, welche das Teerstrahlgebläse speist. Zur Ausführung dieses neuen Verf. dient eine Vorrichtung, bei welcher von der zum Teerstrahlgebläse führenden Teerdruckleitung ein Rohr abzweigt, das vor der Einmündung der Gasleitung in den das Teerstrahlgebläse enthaltenden Raum in die Gasleitung so eingesetzt ist, daß es durch seine Streudüse den Dünnteer gegen das Teerstrahlgebläse werfen kann. Hierbei hat der Betrieb ergeben, daß der so eingeführte Dünnteer das Gehäuse des Teerstrahlgebläses vollständig freihält, indem er etwaige Ansätze abwäscht.

**Kl. 30 h. Nr. 204488** vom 16/1. 1908. [23/11. 1908].

**Otto Schmatolla** und **Hermann Stein**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Chinaeisenwein*. Dieses Verf. zur Herstellung eines von Gerbsäure freien, nicht absetzenden und das Eisen nicht in Form von Doppelsalzen fremder SS. u.

Basen wie bisher enthaltenden Chinaeisenweins benutzt die im Wein enthaltenen SS. selbst, auch wenn sie nur in ganz geringer Menge vorhanden sind, um dem Wein das Eisen einzuverleiben, und beruht auf der Beobachtung, daß man die organischen SS. in anderen Substanzen durch Eisen sehr leicht und vollkommen abstumpfen kann, wenn man auf diese *metallisches Eisen* bei Ggw. von *kolloidalem Eisenhydroxyd* einwirken läßt. Gibt man z. B. zu einem Wein rein kolloidales Eisenhydroxyd in Form des bekannten dialysierten, fl. Eisenhydroxyds, so scheidet sich dieses in Flocken ab und geht selbst bei längerer Einw. nicht in Lsg., auch wenn der Wein ziemlich stark sauer ist. Die Lsg. des Eisenhydroxyds erfolgt jedoch überraschend schnell bei Ggw. von metallischem Eisen, indem der durch das letztere entbundene Wasserstoff auf das Hydroxyd reduzierend wirkt, so daß im Augenblick der Reduktion Lsg. des Hydroxyds erfolgt, selbst wenn der Säuregrad des Weines nur ein sehr geringer ist. Für den vorliegenden Zweck jedoch hat das kolloidale Eisenhydroxyd außerdem noch die sehr wertvolle Eigenschaft, selbst die letzten Spuren von Gerbstoffen an sich zu reißen und zu fällen, so daß auch Chinarinde von hohem Gerbstoffgehalt gemäß dem vorliegenden Verfahren auf Chinaeisenwein verarbeitet werden kann. Danach besteht das neue Verf. darin, daß man Wein mit *Chinarinde* oder Chinarindenextrakt bei Ggw. von metallischem Eisen und gefällttem Eisenhydroxyd behandelt.

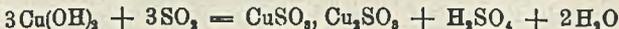
**Kl. 32a. Nr. 204537** vom 23/11. 1906. [24/11. 1908].

Ludwig Bolle & Co., G. m. b. H., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen und Läutern von Quarz*. Um bei dem bekannten Schmelzen und Läutern von Quarz, wobei das Schmelzgut in einem Behälter aus Kohle, Graphit o. dgl. geschmolzen wird, der die eine Elektrode bildet, während der Mantel, welcher die den Schmelzbehälter umgebende Widerstandsmasse einschließt, die andere Elektrode darstellt, die Temp. im Schmelzraum möglichst zu steigern, wird letzterer während des Schmelzvorganges dadurch nach Belieben verkleinert, daß in den Schmelzraum ein diesen ganz oder teilweise ausfüllender, mittels Getriebes auf- und abzubewegender Kohlekörper mehr oder weniger tief eingeführt wird. Dieser kann ausgebohrt u. an die Bohrung die Leitung für Preßluft, Dampf o. dgl., welche Mittel etwa bei dem Schmelz- oder Läuterungsprozeß auf das Schmelzgut einwirken sollen, ausgeschlossen sein. Ferner kann der in den Schmelzraum jeweilig einzuführende Kohlekörper (Gleitkörper) auch zum Abstreichen des an der Innenwand des Schmelzraumes anhaftenden Quarzes, wie überhaupt zum Ausstoßen des geschmolzenen Quarzes dienen.

**Kl. 40a. Nr. 204673** vom 9/1. 1907. [28/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189974 vom 24/3. 1906; vgl. C. 1907. II. 1875.)

Lucien Jumau, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kupfer aus Kupferlösungen*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun, wenn es sich nur um die Gewinnung reinen, besonders eisenfreien metallischen Kupfers handelt, in der Weise vereinfacht werden, daß man das *Kupferoxydulsulfit* oder das *Kupferoxyduloxysulfit* (*Cuprocuprisulfit*), wie es nach der Gleichung:



erhalten wird, in Ggw. der darüberstehenden Lsg. oder auch nur in Ggw. von W. in einem geschlossenen Gefäße unter Druck auf etwa 140—170° erhitzt. Das gemäß der Gleichung:  $\text{CuSO}_4, \text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , gefällte reine Kupfer braucht man dann nur zu sammeln, um es, wie im Hauptpat. angegeben, weiter zu verarbeiten.

**Kl. 40b. Nr. 204496** vom 8/1. 1907. [25/11. 1908].

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Legierungen mit genau zu bestimmender Zusammensetzung und von Gegenständen aller Art aus denselben.* Das Verf. des Pat. 194348 (vgl. C. 1908. I. 1007) wird nun dadurch vereinfacht, daß nicht mehr als ein Bestandteil der zu erzeugenden Legierung als *kolloidales Metall* zur Anwendung zu gelangen braucht, während beliebig viele andere Komponenten in Form der wesentlich leichter zugänglichen Krystalloide, und zwar in Form von beliebigen Metallverb., z. B. in Form von Salzen, Oxyden, Oxyhydraten, Säurehydraten oder Halogenverb. angewendet werden und vor der Weiterverarbeitung durch geeignete Mittel, sei es durch Fällung z. B. mit Salzen, SS. oder Basen, einzeln oder in zweckmäßiger Kombination oder durch bloße Kontaktwrg. zwischen der Lsg. einer Metallverb. mit dem Kolloid vereinigt werden. Nach der Fällung des Kolloids in üblicher Weise durch Zusatz eines Elektrolyten, z. B. durch Kochsalz, entstehen dann *plastische Massen*, welche auf bekannte Weise in Legierungen von gewöhnlichem, metallischem Zustand umgewandelt, bezw. zu Gegenständen aller Art, z. B. *Glühfäden für elektrische Lampen* und *Widerstandskörpern*, verarbeitet werden können. Gemäß der Patentschrift werden *Legierungen aus Wolfram und Platin* hergestellt, die eventuell *Titan* u. *Aluminium, Silicium* u. *Bor* enthalten. Den plastischen MM. können auch Metalle in Form von feinem krystallinischen oder amorphen Staubpulver entweder von vornherein durch die Darst. der Kolloide (z. B. elektrische Zerstäubung) beigemischt sein oder auch nachträglich vor ihrer weiteren Verarbeitung mechanisch beigemischt werden, ohne ihre Plastizität und weitere Verwendbarkeit erheblich zu beeinflussen. Auch kann man den plastischen MM. *Borstickstoff, Siliciumstickstoff*, sowie *Stickstoffverb. des Titans oder Oxyde oder Sulfide von Metallen* in krystallinischem oder kolloidalem Zustand zur Erzielung veränderter Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom zusetzen. Auch können die plastischen MM. vor der Umwandlung in den gewöhnlichen metallischen Zustand einem *Peptisationsprozeß* nach bekanntem Verf. durch Behandlung mit Ammoniak unterworfen werden.

**Kl. 40b. Nr. 204543** vom 11/1. 1907. [24/11. 1908].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen G. m b. H., Neubabelsberg, *Aluminiumlegierung mit einem Gehalt an Magnesium unter 2%.* Aluminiumlegierungen von weitaus günstigeren Festigkeitseigenschaften, als sie die bekannten *Aluminium-Magnesiumlegierungen* (das MACHSche *Magnalium*, das ev. noch Messing, Kupfer, Zink etc. enthält) aufweisen, werden nun dadurch erzielt, daß das Aluminium zwar auch mit Kupfer und Magnesium legiert wird, daß aber im Gegensatz zu dem MACHSchen Verf. der Magnesiumgehalt stets unter 2% gehalten wird. Der Kupfergehalt der neuen Legierung darf bis zu 5% betragen. Besonders gut hat sich eine Legierung mit einem Kupfergehalt von 4% und einem Magnesiumgehalt zwischen 0,25 und 0,5% bewährt.

**Kl. 55b. Nr. 204460** vom 11/6. 1907. [24/11. 1908].

Carl G. Schwalbe, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Holzzellstoff.* Die Verwendung der Salpetersäure zur Aufschließung des Holzes scheiterte an der Unwirtschaftlichkeit dieses Verf. u. an der Apparatur, da nur schwer zu dichtende Stein- und Steinzeuggefäße hierzu verwendbar sind. Das neue Verf. ersetzt nun die Salpetersäure durch *gasförmige Stickoxyde*, wie *Abfallgase der Salpetersäurefabrikation*, mit denen das feingebrochene Holz so lange behandelt wird, als es noch solche aufnimmt. Nach längerem Lagern wird das rötlichgelb bis braun gewordene Holz in kochende verd. Natronlauge eingetragen; unter lebhaftem Schäumen saugt sich das Holz voll Fl. und zerfällt bei anhaltendem Kochen sehr rasch zu einem

Faserbrei von gelblicher Farbe; diese kann durch ganz geringe Chlorkalkmengen oder durch andere Bleichmittel entfernt werden. Die Ablauge kann mit Kalkmilch gefällt werden, wodurch die aus dem *Lignin* entstandene *Oxalsäure* in Form des Kalksalzes gewonnen wird.

Kl. 78r. Nr. 204508 vom 1/8. 1907. [24/11. 1908].

**Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampen-Fabrik, Linden a. d. Ruhr, Zündmasse für Zündbänder.** Diese Zündmasse für Zündbänder ist dadurch gekennzeichnet, daß zu ihrer Herst. an Stelle von weißem oder rotem Phosphor eine Schwefelphosphorverb., z. B. *Phosphortrisulfid*, verwendet wird, welcher *unterschwefligsaures Bleioxyd* und sauerstoffabgebende Körper, z. B. *Kaliumperchlorat* oder *salpetersaures Bleioxyd*, beigelegt werden.

Kl. 78r. Nr. 204644 vom 23/10. 1907. [27/11. 1908].

**Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampen-Fabrik, Linden a. d. Ruhr, Verfahren zur Herstellung einer Zündmasse für Zündstreifen.** Dieses Verf. bezweckt die Herst. einer Zündmasse für Zündstreifen, bei deren Entzündung eine ruhige u. lange Stichflamme, wie sie für die Entzündung von Grubenlampen erforderlich, entsteht. Eine solche M. wird nun erhalten, wenn einer k. Lsg. von Gummi arabicum in W. *Phosphortrisulfid*, *Zinkoxyd* und eine alkoh. Harz-, z. B. Schellacklösung, zugefügt werden, und eine Verrührung dieser M. bis zur fast vollkommenen Verdunstung des A. erfolgt, worauf eine Verreibung mit *chlorsaurem Kalium* stattfindet.

## Bibliographie.

- Beckurts, H., Analytische Chemie für Apotheker. 2., neu bearbeitete Auflage. Stuttgart 1908. gr. 8. 468 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 96 Figuren. Mark 11,60.
- Behrens, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. (4 Hefte.) Heft 2: Die wichtigsten organischen Faserstoffe. 2. Auflage. Hamburg 1908. 8. mit 3 Farbendrucktafeln u. 20 Figuren. Mark 5. Heft 1, 3 und 4. 1. Aufl. 1895—1897. 64, 125 und 129 SS. mit Fig.
- Mark 11. — Anleitung zur mikrochem. Analyse (anorganischer Verbindungen). 2. Aufl. 1899. 242 SS. mit Fig. Mark 6.
- Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Autoren-Generalregister über die Jahrgänge 30—40 (1897—1907), bearbeitet von R. Stelzner. Berlin 1908. gr. 8. 200 SS. Mark 8.
- Jacobj, C., Die Pharmakologie eine biologische Wissenschaft. Leipzig 1908. 8. Mark 1,50.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger. Für 1901. Heft 9. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 1889—2118 und XXXIX—XCII. Mark 15.
- Jahrg. 1901, jetzt vollständig, 2210 SS. Mark 111.
- Derselbe. Für 1902. Heft 2. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 241—480. Mark 12.
- Jahrg. 1902. Heft 1. Mark 12.
- Kümmell, G., Photochemie. Leipzig 1908. 8. 103 SS. mit 23 Figuren. geb. Mark 1,25.
- Lassar-Cohn, Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. 6. Auflage. Hamburg 1908. 8. 352 SS. mit 24 Figuren. Leinenband. Mark 4.

- Die **Methoden der Organischen Chemie**. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von K. ARNDT, BUCHERER, DENNSTEDT u. a., herausgegeben von T. Weyl. (2 Teile.) Teil I: Methoden der Elementaranalyse u. der Dampfdichtungsbestimmung. Lieferung 1. Leipzig 1908. gr. 8. mit 87 Figuren. Mark 3.
- Inhalt: Simonis, H., Elementaranalyse. Bestimmung des Molekulargewichts. — Dennstedt, M., Vereinfachte Elementaranalyse.
- Nicolardot, P., Industrie des Métaux secondaires et des Terres rares. Paris 1908. 8. 450 pg. av. 37 figures. Mark 4,50.
- Ratel, C., Préparation mécanique des Minerais. Paris 1908. gr. in-8. 574 pg. av. 11 planches et 190 figures. Mark 18,80.
- Riecke, E., Lehrbuch der Physik. 4., vermehrte Auflage. 2 Bände. Leipzig 1908. gr. 8. 596 und 754 SS. mit 799 Figuren. Mark 26.
- Riedels Berichte. Ausgewählte Arbeiten aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabriken von J. D. RIEDEL A.-G. RIEDELS Mentor für die Namen, sowie für die Zusammensetzung, Eigenschaften u. Anwendung neuerer Arzneimittel, Spezialitäten und wichtiger technischer Produkte. 52. Auflage. Berlin 1908. gr. 8. 371 pg. Leinenband. Mark 2.
- Rosenbusch, H., Mikroskopische Physiographie der Mineralien u. Gesteine. Hilfsbuch der mikroskopischen Gesteinsstudien. 4., neu bearbeitete Auflage. Band II: Massige Gesteine. 2. Hälfte: Ergußgesteine. Stuttgart 1908. gr. 8. SS. IX und 717—1592 mit 4 Tafeln. Mark 34.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1904—1908. 892 und 729 SS. mit 7 Tabellen, 41 Tafeln (2 kolor.) und 462 Fig. Mark 100.
- Russell, J. B., Notes on Elementary Chemistry. London 1908. 4. Mark 3.
- Notes on the Teaching of Elementary Chemistry. London 1908. 8. 112 pg. cloth. Mark 3.
- Schade, H., Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin. Beiträge zur Pathologie u. Therapie der Stoffwechselforgänge. Leipzig 1908. 8. Mark 4,50.
- Scheid, K., Leitfaden der Chemie. Leipzig 1908. gr. 8. 118 SS. mit Figuren. geb. Mark 1,40.
- Schmidt, J., Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Teil II. Stuttgart (Sammlung chemischer Vorträge) 1908. gr. 8. 90 SS. Mark 2,40.
- Teil I. 1905. 80 SS. Mark 2,40.
- Segerblom, W., Laboratory Manual of Qualitative Analysis. London 1908. 8. Mark 4.
- Skrabal, A., Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Stuttgart (Sammlung chemischer Vorträge) 1908. gr. 8. 36 SS. Mark 1,20.
- Smith, Alex., General Chemistry for Colleges. New-York 1908. 8. 529 pg. bd.
- Smith, J. R., Story of Iron and Steel. London 1908. 8. 206 pg. with figures. Mark 3.
- Tafel, V. E., Studie über die Konstitution der Zink-Kupfer-Nickel-Legierungen, sowie der binären Systeme Kupfer-Nickel, Zink-Kupfer, Zink-Nickel. Freiberg 1908. Lex. 8. 50 SS. mit 19 Tafeln und Figuren. Mark 5.
- Zimmermann, E., Die Erfindung und Frühzeit des Meißner Porzellans. Beitrag zur Geschichte der Deutschen Keramik. Berlin 1908. Lex. 8. XXV u. 328 SS. mit 1 Farbdrucktafel und 111 Figuren. Mark 20.