

## Apparate.

A. Bianchi, *Einengung im Vakuum*. Vf. weist auf einen Nachteil des *Vakuumapparates* von SAUBEIRAN und GABLEY hin, der darin besteht, daß man beim Einengen nicht weiß, wieviel abdestilliert ist. Um diesem Übelstand abzuhelpfen, bringt Vf. zwischen Vorlage und Kühler ein *graduirtes Gefäß* an, die Einteilung geht von 5 zu 5 ccm, und der obere verjüngte Teil ist in ccm geteilt. Das Gefäß hat oben und unten einen Hahn, so daß man das gemessene Destillat in die Vorlage fließen lassen kann. Dieses Meßgefäß läßt sich auch an anderen App. anbringen und eignet sich auch nach entsprechender Abänderung als automatischer Zählapparat für die Großindustrie. (Boll. Chim. Farm. 48. 56—61. Januar 1909. [Februar 1908] Cuneo.)

HEIDUSCHKA.

C. Fraschina, *Neuer Kondensator für Extraktionsapparate*. Vf. beschreibt einen Aufsatz (Fig. 56) für den SOXHLETschen Extraktionsapp., der es ermöglicht, nach vollendeter Extraktion auf bequeme und sichere Weise das Lösungsmittel zu entfernen. *S* dient als Aufnahmebehälter für das zu entfernende Extraktionsmittel, der Kühler *C* zur Kondensation desselben. Sobald die Extraktion beendet ist, wird der Hahn *r* geschlossen und der Hahn *h* geöffnet. Der Apparat wird von A. C. ZAMBELLI in Turin (Corso Raffaello Nr. 20) hergestellt. (Giorn. Farm. Chim. 58. 111—12. März. 1909. [Juli 1908] Bern.)

HEIDUSCHKA.

Walter O. Snelling, *Der Munroesche Tiegel*. Unter dem Titel: „Filtration mit Filtern aus metallischem Filz“ hat MUNROE (Chem. News 58. 101) Tiegel nach Art des GOOCHschen Tiegels beschrieben, bei denen sowohl der Tiegel, als auch das Filtermaterial aus Platin bestehen und deren Verwendung schon deshalb in vielen Fällen besondere Vorteile bietet. Bei der Herstellung solcher Tiegel verfährt Vf. in der folgenden Weise. Eine konz. Lsg. von Platinchlorwasserstoffsäure wird durch wenig überschüssiges  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Den Nd. wäscht man mehrmals mit W. u. schließlich mit A. aus, gießt den A., sobald sich der Nd. abgesetzt hat, ab und füllt die alkoholfeuchte M. bis zu einer Höhe von 0,25—0,5 cm in einen perforierten Platintiegel, der am besten sehr viele u. kleine Löcher hat. Vorteilhaft ist es auch, den Boden des Tiegels vorher mit einem Ausschnitt von feiner Platingaze zu bedecken. Während des Füllens drückt man den Tiegel auf eine dicke Schicht Filtrierpapier und hält ihn in dieser Stellung fest, bis der überschüssige A. vom Filtrierpapier aufgesaugt worden ist, was man an dem plötzlichen Trocknen der Oberfläche erkennen kann. In einem Wasserofen wird dann der überschüssige A. vollkommen verdrängt und schließlich nach dem Auflegen der Deckplatte u. des Deckels durch



Fig. 56.

allmählich bis zur Rotglut gesteigertes, vorsichtiges Erhitzen das Ammoniumplatinchlorid zers. Nach dem Abkühlen des Tiegels findet man den Boden zuweilen mit einer zusammenhängenden Schicht von Platinschwamm bedeckt. Häufiger ist aber die Schicht von Sprüngen durchsetzt. Man muß dann durch Zusammendrücken mit dem Finger oder einem breitgedrückten Glasstab die Sprünge schließen. Gelingt dies nicht vollkommen, so müssen die Sprünge durch Zusatz neuer Mengen Ammoniumplatinchlorid „geflickt“ werden. Sobald eine vollkommen ebene, zusammenhängende Schicht von Platinschwamm den Tiegelboden bedeckt, ist der Tiegel gebrauchsfertig. Entsprechende Verss. des Vfs. zeigen, daß der Platinfilz viel poröser ist als eine Asbestschicht und deshalb bedeutend schneller filtriert. Die Fähigkeit des Platinfilzes, die feinsten Ndd. zurückzuhalten, ist überraschend groß, so daß manche Substanzen, die beim Filtrieren durch gewöhnliche GOOCHSche Tiegel Schwierigkeiten bereiten, durch MUNROESche Tiegel leicht filtriert werden können. Zu beachten ist, daß Platinschwamm durch HCl bei Ggw. von Luft oder O angegriffen wird. Nach der Filtration von salzsauren Legg. müssen deshalb die Tiegel vor dem Trocknen mit W. gut ausgewaschen werden. Wenn die Ndd. vorsichtig und durch geeignete Lösungsmittel entfernt werden, können die einmal beschickten Tiegel sehr häufig benutzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 456 bis 461. April.)

ALEXANDER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Brereton Baker, *Der Einfluß von Feuchtigkeit auf chemische Umsetzungen.* (Auszug aus dem WILDESchen Vortrag, gehalten vor der Manchester Literary and Philosophical Society am 9. März 1909.) (Vgl. C. 1905. II. 597 u. frühere.) Der Vf. bespricht die Fälle, in denen der Eintritt einfacher *chemischer Rkk.* durch die Ggw. von Spuren von *Feuchtigkeit* bedingt ist (z. B. Erhitzen von C in O, von O und H etc.), und führt die zur Erklärung dieser Tatsachen möglichen Hypothesen von DIXON, TRAUBE u. a. an. Ferner werden Verss. über den Einfluß der *Ionisation* der *Gase* auf chemische Umsetzungen mitgeteilt. — *Quecksilberdampf* enthält für gewöhnlich nur Hg-Atome, die wenig Neigung zeigen, sich mit O zu verbinden. Wird der Dampf aber ionisiert (in der Hg-Lampe), so bedeckt sich, wenn man O zuläßt, das Hg bald mit einer Oxydschicht. Die Temp. liegt weit unter derjenigen, bei der sich gewöhnlicher Hg-Dampf mit O verbindet. Es hat also in diesem Falle die Ionisation die chemische Rk. eingeleitet. Bei andern Versuchen wurde *Radiumbromid* als Ionisierungsmittel benutzt. Kleine Mengen RaBr<sub>2</sub> wurden in Quarzröhrchen mit Gemischen von CO u. O, bzw. H u. O 2 Monate lang bei 20° in Berührung gelassen. Es trat keine chemische Umsetzung ein, weder dann, wenn die Gase ganz trocken waren, noch wenn sie feucht waren. Andererseits ließ sich zeigen, daß RaBr<sub>2</sub> in sehr trockener Luft Ionisation hervorruft; es müssen also zur Erklärung des oben erwähnten Experiments noch andere Faktoren wie Ionisation in Frage kommen.

Bekanntlich ionisieren beim Erhitzen *Kalk*, *Thoroxyd* und RaBr<sub>2</sub> die Gase. Es wurden Röhrchen, die *Stickoxyd* und nicht sehr trockenen H enthielten, mit diesen Substanzen in elektrischen Widerstandsofen neben solchen Röhrchen, die ohne die erwähnten ionisierenden Substanzen nur das Gasgemisch enthielten, erhitzt. Es ergab sich, daß die Ggw. von Kalk den umgesetzten Gasbetrag erhöhte; noch mehr war dies beim Thoroxyd der Fall, während die Vereinigung der Gase in Berührung mit dem RaBr<sub>2</sub> bei der zur Rk. erforderlichen Temp. unter Explosion erfolgte. Wurde dasselbe Gasgemisch, nach zehntägigem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mit Thoroxyd 5 Min. auf 530° erhitzt, so konnte eine meßbare Umsetzung nicht kon-

statiert werden. Zunehmende Ionisation beschleunigt also die Rk., wenn Feuchtigkeit anwesend ist; in Abwesenheit von Feuchtigkeit scheint dagegen die Ionisation keine Wrkg. auszuüben.

Ein Gemisch von *schwefliger Säure* und *Schwefelwasserstoff* bleibt unverändert, auch wenn Wasserdampf anwesend ist. Gibt man aber fl. W. hinzu, so tritt S-Abscheidung ein. Bringt man ein kleines offenes Glas mit  $\text{RaBr}_2$  in das Gasgemisch, so scheidet sich nach einiger Zeit S u. W. in dem Gläschen ab. Offenbar hat in diesem Fall Kondensation des W. auf den ionisierten Teilchen in dem  $\text{RaBr}_2$ -Röhrchen stattgefunden, und in den entstandenen Tropfen geht die Rk. zwischen den beiden Gasen vollständig vor sich. — Die Arbeiten von TOWNSEND (S. 976) und kürzlich unternommene, aber noch nicht definitive Experimente des Vf. scheinen dafür zu sprechen, daß ein Gasgemisch nur dann reaktionsfähig ist, wenn Ionen u. *Wasserdampf* anwesend sind.

*Radiumbromid* und andere Ra-Salze ziehen, obwohl nicht zerfließlich, aus einer feuchten Atmosphäre W. an. 10 mg  $\text{RaBr}_2$  z. B., die 2 Tage in einer bei  $0^\circ$  mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre verweilten, nahmen um 1,5 mg an Gewicht zu. (Chem. News 99. 126—27. 13/3. [9/3.\*]) BUGGE.

Jacques Duclaux, *Kryoskopie der Kolloide*. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 131; C. 1908. II. 660) gezeigt, daß kolloidale Lsgg. einen meßbaren osmotischen Druck besitzen, und vor kurzem (S. 1302) eine Methode zur Messung der Löslichkeit mitgeteilt, welche auf der Filtration durch ein nur für das Lösungsmittel durchlässiges Filter unter einem den osmotischen Druck übertreffenden Druck bis zur festen Abscheidung des Kolloides beruht. Wenn P den osmotischen Druck (annähernd in Atm.) u.  $\Delta$  die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, ist  $P = 12,2 \Delta$ . Zur Messung eignen sich nur solche Kolloide, für die  $P > \frac{1}{4}$  Atm. u.  $\Delta > 0,02^\circ$  ist. Vf. findet:

Stoff	P	$\Delta$ beobachtet	$\Delta$ berechnet
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,32	0,015	0,026
"	0,21	0,020	0,017
$\text{ThO}_2$	0,465	0,039	0,038
"	0,54	0,043	0,044.

Ebensowenig wie P ist bei den Kolloiden  $\Delta$  proportional der Konzentration. Daher gestattet diese Werte nicht die Berechnung des Mol.-Gew. von Kolloiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 714—16. [15/3.\*]) LÖB.

H. Trog, *Galvanisches Element mit Bleiperoxydelektroden*. Ein galvanisches Element mit hoher Kapazität erhält man durch Verwendung von Bleiperoxyd als Anode und Blei als Kathode. Als Elektrolyt dient Salpetersäure. Zu einem besonders geeigneten Material für die Anode gelangt man, wenn man Bleiperoxyd elektrolytisch unter gewissen Vorsichtsmaßregeln darstellt, in feuchtem Zustande mahlt u. mit oder ohne Zusatz von Graphit in Formen unter hohem Druck preßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 255. 15/4. Thun.) SACKUR.

G.-A. Hemsalech und A. Zimmern, *Resonanzfunken. Spektroskopische Analyse*. Die Vf. haben spektroskopisch die Zus. des *Resonanzfunkens* untersucht, wobei der Resonator (von OUDIN) „abgestimmt“ war. In diesem Falle ist die Funkenlänge ein Maximum. Das Spektrum zeigt vorherrschend die Luftlinien. Nur in unmittelbarer Nähe der Elektroden beobachtet man das Spektrum des Metalls, aus dem die Elektrode besteht, aber nur in geringer Ausdehnung. Es scheint also kein Transport von Materie durch den Funken stattzufinden. Bei Verminderung des

Elektrodenabstandes ändern sich die Eigenschaften des Funkens und des Spektrums beträchtlich. Der Funke zeigt dann ein Spektrum, das auch auftritt, wenn der App. „nicht abgestimmt“ ist, und ein kurzer Funken beobachtet wird; es ist charakterisiert durch Vorherrschen des Bandenspektrums und Fehlen des Spektrums der Luftlinien. Die Tatsache, daß der Metaldampf nur in der Nähe der Elektroden spektroskopisch nachweisbar ist, steht nicht im Widerspruch zu OUDINS Entdeckung von Metallpartikeln in organischen Geweben, die vom Funken getroffen wurden. Es ist möglich, daß diese Teilchen plötzlich aufhören zu glühen, trotzdem aber ihre Geschwindigkeit beibehalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 773—74. [22/3.\*].) BUGGE.

V. Posejpal, *Über die elektromotorischen Kräfte der Magnetisierung*. Die EMK. einer thermoelektrischen Säule ändert sich, wenn man in der Nähe der einen Reihe der Lötstellen ein starkes magnetisches Feld erregt. Diese Änderung ist nicht an die Ggw. eines ferromagnetischen Metalles gebunden und unabhängig von der Orientierung des Feldes. Es ist unentschieden, ob diese magnetisch erregte EMK. bei absol. Gleichhaltung der Temp. auftreten würde. Sie wächst mit der Stärke des magnetischen Feldes, aber dieser nicht proportional. Für das Paar *Eisen-Kupfer* scheint ein Maximum zu existieren. Die EMK. der Magnetisierung ist der thermoelektrischen entgegengerichtet, wenn die heißeren Lötstellen im Felde sind; sie ist gleichgerichtet im entgegengesetzten Falle. Für schwache Felder scheint das Paar *Kupfer-Zink* von dieser Regel eine Ausnahme zu bilden. Die Tatsache, daß die thermomagnetischen Ströme fast unabhängig vom Widerstand sind, scheint darauf hinzuweisen, daß man sie nicht als Ergebnis einer einfachen Änderung der thermoelektrischen EMK. durch die Magnetisierung betrachten darf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 711—14. [15/3.\*].) LÖB.

Ernesto Drago, *Über die Messung der Elastizitätsänderung des Eisens im magnetischen Feld*. Die bisherigen Messungen sind unsicher. Der Vf. arbeitet mit frischgezogenen Drähten, die nach dem Ziehen in einem indifferenten Gas erhitzt werden. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung haben nur physikalisches Interesse. Der Einfluß der Temp. auf die *Festigkeit* der *Eisendrähte* wird sorgfältig bestimmt. Um stärkere Temperaturerhöhung zu vermeiden, wird höchstens mit 1400 Gauß gearbeitet. Die Verss. ergeben, daß die Reißbelastung dünner Eisendrähte (0,3—0,4 mm Durchmesser) im Magnetfeld um durchschnittlich 0,9 Promille steigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 111—16. [7/2.\*] 294—300. [21/3.\*] Catania. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lüppe-Cramer, *Neuere Arbeiten in der Photographie*. Zusammenfassender Bericht. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 25—27. 1/4.) BUGGE.

V. F. Hess, *Radioaktivität und Elektronik*. Bericht über die Fortschritte in der Zeit vom 1. Oktober 1907 bis 15. Februar 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 7—14. 1/4. Wien.) BUGGE.

M. Moulin, *Über die Ablenkung der Kanalstrahlen*. Antwort auf eine Mitteilung von BECQUEBEL, vgl. S. 1223. (Vgl. auch S. 813.) Der Vf. beschreibt Verss. über die Ablenkung von *Kanalstrahlen*, deren Deutung die Hypothese der *positiven Elektronen* nicht angebracht erscheinen läßt. Näheres darüber muß im Original nachgelesen werden. Um BECQUEBELS Hypothese rechtfertigen zu können, müßte erst nachgewiesen werden, daß das von ihm beschriebene ablenkbare Strahlenbündel, das die Eigenschaften eines Kanalstrahlenbündels zeigt, nicht ein solches

ist. (Le Radium 6. 78—79. März. [15/3.] Paris. Lab. de phys. gén. de l'École de Phys. et de Chim.)

BUGGE.

A. Dufour, *Über den normalen und anormalen Zeemaneffekt in den Spektren der Dämpfe.* (Antwort auf die Mitteilung von J. BECQUEREL, S. 1223.) (Vgl. auch S. 1222.) Vf. weist BECQUERELS Vorwurf der Verallgemeinerung seiner bisher nur für Dämpfe gültigen Regel zurück und kritisiert einige weitere Beobachtungen desselben Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 775—76. [22/3.\*])

BUGGE.

Harold Baily Dixon und Hubert Frank Coward, *Die Entzündungstemperaturen von Gasen.* Als *Entzündungstemperatur eines brennbaren Gases* wurde diejenige bestimmt, bis zu welcher ein Gas vorgewärmt werden muß, um beim Zusammentreffen mit Luft oder Sauerstoff von derselben Temp. entzündet zu werden. Der hierzu verwendete App. ist im Original abgebildet. Die Entzündungstemp. des Wasserstoffs ist innerhalb  $10^\circ$  von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase innerhalb weiter Grenzen unabhängig; sie ist unabhängig von Gestalt, Material, Oberflächenbeschaffenheit des App. und Geschwindigkeit des Anheizens. Bei allzu weitem Verbrennungsrohr sinkt die Entzündungstemp. um ca.  $20^\circ$ ; sie ist bei  $\frac{1}{2}$  Atm.  $5^\circ$  höher, bei 2 Atm.  $30^\circ$  niedriger als bei gewöhnlichem Druck und in Luft dieselbe wie in Sauerstoff. Bei den Paraffinen und  $\text{NH}_3$  hängt die Entzündungstemp. von der Geschwindigkeit der Gasströme und der Gestalt des Ofenrohres ab. Folgende Zahlen wurden unter gewöhnlichem Druck erhalten:

	in Sauerstoff	Mittel	in Luft	Mittel
Wasserstoff . . . . .	580—590	585	580—590	585
Kohlenoxyd (feucht) . . . . .	637—658	650	644—658	651
Cyan . . . . .	803—818	811	850—862	856
Äthylen . . . . .	500—519	510	542—547	543
Acetylen . . . . .	416—440	428	406—440	429
Schwefelwasserstoff . . . . .	220—235	227	346—379	364
Methan . . . . .	556—700	—	650—750	—
Äthan . . . . .	520—630	—	520—630	—
Propan . . . . .	490—570	—	—	—
Ammoniak . . . . .	700—860	—	—	—

(Journ. Chem. Soc. London 95. 514—43. März. Manchester. Univ.)

FRANZ.

### Anorganische Chemie.

G. A. Brossa, *Anorganische Fermente. IV. Die Iridiumkatalyse des Wasserstoffperoxyds.* (III. vgl. BREDIG, FORSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 798; C. 1904. I. 983.) Die zur Katalyse benutzte *kolloidale Iridiumlg.* wurde mittels der elektrischen Zerstäubungsmethode nach BREDIG hergestellt. Je nach der Stromstärke wurden zwei Farbtöne erhalten, bei 25—30 Amp. Rötlichbraun, bei 10—20 Amp. Schwarz. Das kolloidale Iridium übt eine starke katalytische Wrkg. auf Wasserstoffperoxyd aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit regelt sich nach dem Zeitgesetz erster Ordnung:

$$0,4343 k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log^{10} \frac{a - x_1}{a - x_2},$$

worin  $a - x_1$  und  $a - x_2$  die Konzentrationen des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (bezw. die entsprechende Menge  $\text{KMnO}_4$ ) zu den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  sind. Es bedeutet das: die Zersetzungsgeschwindigkeit

geschwindigkeit des  $H_2O_2$  ist bei konstanter Temp. und konstanter Katalysatormenge in jedem Augenblick der jeweiligen Konzentration des vorhandenen Wasserstoffperoxyds proportional.

n.  $H_2SO_4$  wirkte auf konzentrierte Iridiumlagg. koagulierend, auf verd. Lagg. nicht. Der Säurezusatz ließ die Farbe aus Grundscharz in klar Rotbraun oder eine opaleszierende Farbe umschlagen. Ein ähnlicher Übergang wurde auch beim Einleiten von elektrolytisch hergestelltem  $H_2$  beobachtet. In beiden Fällen bedeutete der Farbumschlag auch eine Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit der Lagg. Das Maximum der Beschleunigung liegt für  $H_2SO_4$  bei  $\frac{1}{1500}$  Normalität.  $\frac{1}{8}$ -n. HCl beschleunigt die Katalyse nicht, sondern wirkt vielmehr verzögernd.  $\frac{1}{30}$ -n. HCl dagegen wirkt bemerkbar beschleunigend, das Maximum der Wrkg. wird mit  $\frac{1}{600}$ -n. HCl erreicht.  $HNO_3$  wirkt von  $\frac{1}{8}$  Normalität an etwa gleich beschleunigend, die Konstante ist auf den 5—7-fachen Betrag gestiegen. Mit  $\frac{1}{80}$ -n. Essigsäure ergab sich eine Vervierfachung der Geschwindigkeitskonstante im Gegensatz zu den Befunden bei den anderen Metallkolloiden. Alkali übt keinen merklichen Einfluß aus; jedenfalls bewirkt es keine Beschleunigung. Das Zeitgesetz bleibt im alkal. System erster Ordnung. Auch diese Eigentümlichkeit unterscheidet das Ir wesentlich von den bisher untersuchten Metallen.

Der Temperaturkoeffizient der untersuchten Rk. ist 1,6 pro 10°.  $H_2S$ ,  $HgCl_2$ ,  $KCy$ ,  $HgCy_2$  etc. vergiftet die katalytische Wirksamkeit des Ir, ebenso wie dies früher für Pt, Pd etc. festgestellt worden ist, Jod dagegen hat hier keinen lähmenden Einfluß. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 162—80. 30/3. 1909. [4/12. 1908.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Vittorio Chiarini, *Über einige elektrische Eigenschaften des Selen.* Der Vf. resümiert etwa folgendermaßen: Bei der Sublimation gibt das Se, je nach der Art der Abkühlung, zwei verschiedene Prodd., das „rote“ und das „schwarze“ Selen, die, zwischen zwei Metallen eingeklemmt, elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die mit rotem Selen zusammengebauten Zellen besitzen ceteris paribus eine größere EMK. Die Zellen sind lichtempfindlich, und zwar sind die Zellen mit rotem Selen meist etwas empfindlicher als die mit schwarzem. Das rote Selen reagiert auf einem Wechsel von Dunkel auf Hell schneller als auf einem umgekehrten Wechsel; beim schwarzen Selen ist das Gegenteil der Fall. Erwärmte Zellen mit schwarzem Selen oder mit metallischem hartem, oder mit dem gewöhnlichen krystallinischen Se werden unter dem Einfluß elektromagnetischer Wellen aktiv. Metallbleche mit dem gewöhnlichen krystallinischen Se besitzen einseitiges Leitvermögen im Sinne Metall  $\rightarrow$  Selen und können zum Gleichrichten von Wechselstrom dienen. Möglicherweise beruht die Empfindlichkeit gegen elektrische Wellen und die einseitige Leitfähigkeit der Systeme Metall—Selen auf einem Trennungsvermögen für die beiden Ionenarten, die in dem System möglich sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 246—53. 7/3.\* Bologna. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Wedekind, *Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs in den letzten neun Jahren.* Als Geburtsjahr der „Raumchemie des Stickstoffs“ ist 1877 anzusehen, weil schon damals J. WISLICENUS auf die Notwendigkeit einer Erweiterung der VAN'T HOFFSchen Theorie unter Berücksichtigung der Verbb. vom



nebenstehenden Typus hinwies. — Im Anschluß an seine 1899 erschienene Broschüre: „Stereochemie des 5-wertigen Stickstoffs“, in welcher sich auch eine historische Übersicht über die ersten 23 Jahre in der Geschichte des neuen

Zweiges der Chemie findet, gibt Vf. nunmehr einen kurzen Überblick über die seitdem erschienenen Abhandlungen aus diesem Spezialgebiet. Er schildert die hier

verwertbaren synthetischen Verfahren, bespricht dann die Spaltungsmethoden, resümiert die in bezug auf die optische Aktivität der substituierten quartären Ammoniumsalze gesammelten Erfahrungen, erwähnt die früher als „*Autoracemisation*“, neuerdings aber als Dissoziation aufgefaßte Erscheinung der freiwilligen Verringerung des Drehungsvermögens, besonders in gewissen Solvenzien, und geht zum Schluß etwas näher auf die Theorien von WERNER und CAIN über die Konstitution der *Ammoniumverbindungen*, sowie auf die Ansicht von JONES ein, durch welche das Nichtauftreten von Stereoisomerie bei inaktiven Verbb. von obigem Typus erklärt wird. — Abgesehen von den Angaben LADENBURGS über das Isoconiin, ist auch im letzten Jahrzehnt kein Anhaltspunkt dafür aufgefunden worden, daß die formal vorhandene Analogie des 3-wertigen Stickstoffs mit dem 4-wertigen asym. Kohlenstoffatom sich durch den Nachweis von Spiegelbildisomerie bei Derivaten des  $N^{III}$  stereochemisch verwirklichen ließe; wir müssen demnach auch noch heute annehmen, daß in der Regel die drei Substituenten eines Stickstoffatoms mit diesem selbst in einer Ebene liegen werden. (Ion 1. 116—36. Dez. 1908. Tübingen. Chem. Inst. d. Univ. Sep. v. Vf.)

STELZNER.

H. Pécheux, *Über den Einfluß von Fremdstoffen im Metall, über die Thermoelektrizität und den Widerstand des Aluminiums*. Wie bereits früher für Ni (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 591; C. 1907. II. 1728) untersucht Vf. für Al den Einfluß der Verunreinigungen Fe, C, Si. Für die thermoelektrischen Kräfte, Al gegen Cu, findet er die Werte:

Probe	Gehalt an			EMK. $\left(\frac{dE}{dt}\right)$
	Fe	Si	C	
Nr. 1	0,07%	0,06%	Spur	(0,0058 $t$ + 3,56) Mikrovolt
Nr. 2	0,12%	Spur	Schwache Spur	(0,0060 $t$ + 3,60) „
Nr. 3	0,25%	0,12%	Spur	(0,0078 $t$ + 3,34) „

Für dieselben Proben sind die Widerstände in Mikroohm in ihrer Abhängigkeit von der Temp.:

- $\rho_t = 2,72 (1 + 0,0042 t + 0,000004 t^2)$
- $\rho_t = 2,75 (1 + 0,0040 t + 0,000004 t^2)$
- $\rho_t = 2,80 (1 + 0,0046 t + 0,000004 t^2)$

Die Thermoelektrizität und der Widerstand geben eine sichere Methode zur Beurteilung der Reinheit des Metalles. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 627—28. [8/3.\*])

LÖB.

F. K. Cameron und W. O. Robinson, *Ferrinitrate bei 25°*. Eine Unters. des ternären Systems  $Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O$  hat ergeben, daß bestimmte basische Eisen-nitrate bei 25° aus Lsgg. nicht gebildet werden. Die feste Phase ist eine feste Lsg. von  $Fe_2O_3$ ,  $HNO_3$  und  $H_2O$ . Das normale Hydrat  $Fe_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 18H_2O$  existiert in stabilem Gleichgewicht in Lsgg., die etwas mehr als 30%  $N_2O_5$  enthalten bis zu einer Konzentration von 45%  $N_2O_5$ , und wird gewöhnlich auch in Lsgg. gefunden, die bis zu 55%  $N_2O_5$  enthalten. Bei diesen höheren  $N_2O_5$ -Konzentrationen scheint es metastabil zu sein, und ein neues Salz,  $Fe_2O_3 \cdot 4N_2O_5 \cdot 18H_2O$ , stellt die stabile Form dar. (Journ. of Physical Chem. 13. 251—55. März. Washington, D. C.)

HENLE.

D. Miller, *Elektrolytische Ausfällung von Kupferoxydul*. Eine h. NaCl-Lsg. wurde zwischen Kupferelektroden elektrolysiert und der Einfluß der Temp., Strom-

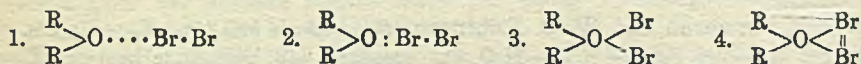
dichte und der Konzentration des Elektrolyten auf die Farbe und Größe der gebildeten Kupferoxydulpartikelchen studiert, indem letztere u. Mk. untersucht wurden. Es zeigte sich, daß die Farbe des Kupferoxyduls von der Zus. und Größe der Partikelchen abhängt, und zwar war die Farbe um so dunkler, je größer die Partikelchen waren. Die Partikelchen sind um so größer, je höher die Temp. ist, und je langsamer die Ausfällung erfolgt. Die allgemeinen Regeln der Ausfällung gelten also sowohl für chemische, wie für elektrolytische Ausfällung. — Ein Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten bewirkte, daß das Kupferoxydul in amorpher Form niedergeschlagen wurde. (Journ. of Physical Chem. 13. 256—61. März. CORNELL University) HENLE.

## Organische Chemie.

W. Tschelinzew und W. Konowalow, *Über Oxoniumdibromide einfacher Äther und deren Struktur*. Bei langsamer Zugabe von trockenem, absolutem Äthyläther zu gereinigtem Brom unter Kühlung entsteht zuerst das Perbromid,  $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$ , von SCHÜTZENBERGER (LIEBIGS Ann. 167. 86; C. 73. 100) bei weiterer Zugabe von Äther und Erwärmung auf 25—30° entsteht das Dibromid von MAC INTOSH (vgl. Journ. Chem. Soc. London 87. 789; C. 1905. II. 211), das im Vakuum den überschüssigen Ä. abgibt,  $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$ . Es ist ein braungefärbtes Öl, in großer Verdünnung campherartig riechend u. ziemlich beständig, wenn die Ausgangsmaterialien trocken sind. Entgegen der Annahme von MAC INTOSH ist das Molekulargewicht, nach kryoskopischer Methode bestimmt, einfach.  $D_{15}^{20}$  1,7168;  $n_D^{20}$  1,496; ll. in Chlf., Eg., A., Essigester; wl. in Bzn. u.  $CCl_4$ . — Das Dibromid wirkt energisch auf viele Metalle ein, wie z. B. auf Zn, Mg, Fe, Ni, Co u. andere, unter B. von Komplexen; starke Kali- u. Natronlauge wirkt nicht ein; mit  $NH_3$  und konz.  $H_2SO_4$  entstehen farblose Öle;  $PbO$  u.  $HgO$  wirken energisch unter starker Gasentw. ein; es ist ll. in Hyposulfit-, wl. in Sulfitlg. — Bei der Einw. von magnesiumorganischen Verbb. auf das Dibromid entstehen ungesättigte KW-stoffe, bei Äthyljodid — Butan, bei Propyljodid — Hexan:



Die molekulare Bildungswärme = 9,13 Cal.; für das Oxoniumdibromid des Amyläthers ist diese = 8,75 Cal. — Die Bildungsgeschwindigkeit des Dibromids und seine Zers. durch W. wurden gleichfalls verfolgt. — Bei der Zers. mit W. wurde eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Verbindung vom F. 90° erhalten und ein Öl vom Kp. ca. 190° (Bromaldehyd?). — Von den möglichen Strukturformeln:



bevorzugen Vff. die letzte, als am meisten den Tatsachen entsprechend. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 131—45. 18/3. [1907—1908.] Moskau.) FRÖHLICH.

D. Gauthier, *Synthesen von Derivaten der Monohalogenäther*. I. Umwandlung der Monohalogenäther in Oxynitrile. Derivate dieser Oxynitrile. 1. Normale Alkyloxynitrile,  $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ . (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 831; C. 1907. I. 400.) Die Monochloräther,  $R \cdot O \cdot CH_2Cl$ , reagieren mit trockenem KCN nicht, wohl aber mit Quecksilbercyanid oder Kupfercyanür. — Äthoxyacetonitril (Äthylglykolsäurenitril),  $C_4H_7ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ , aus 94 g Chloräther,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2Cl$  u. 95 g  $Cu_2(CN)_2$ , Kp.<sub>732</sub> 131—132°,  $D_{20}^{20}$  0,9077,  $n_D^{20} = 1,388$ , Mol.



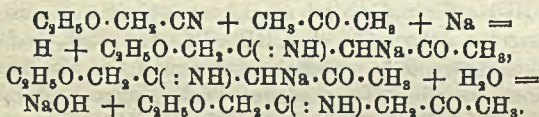
Refr. = 22,096, ber. 22,100. — *Äthylglykolsäureamid*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ , aus 10 g Nitril, 10 g 20%ig.  $H_2O_2$  u. 2 g  $Na_2O_2$  nach DEINERT, F. 80° unter Sublimation. — *Äthylglykolsäure*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ , durch Verseifen des Nitrils mittels 32%ig. wss. HCl, Kp. 735 202°. — *Äthylglykolsäureäthylester*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , aus dem Nitril und alkoh. HCl, Kp. 735 151—152°. — *Äthylglykolsäuremethylester*, Kp. 734 147—148°. — *Methoxyacetonitril (Methylglykolsäurenitril)*,  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ , farblose Fl., Kp. 731 118—119°, fast unl. in W., l. in SS., Alkalien und den meisten organischen Lösungsmitteln, D. 20 0,9373,  $n_D^{20} = 1,380$ , Mol.-Refr. = 17,547, ber. 17,497. — *Methylglykolsäureamid*, Krystalle aus W. oder Ä., F. 92°. — *Methylglykolsäure*, Kp. 733 197—198°. — *Methylglykolsäureäthylester*, Kp. 730 130—131°. — *Propyloxyacetonitril (Propylglykolsäurenitril)*,  $C_3H_7ON = C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ , Kp. 735 147—148°, D. 20 0,896,  $n_D^{20} = 1,401$ , Mol.-Refr. = 26,83, ber. 26,80. — *Propylglykolsäureamid*,  $C_6H_{11}O_2N$ , Krystalle aus Ä., F. 63°. — *Propylglykolsäure*, Kp. 734 213—214°. — *Isobutyloxyacetonitril (Isobutylglykolsäurenitril)*,  $C_4H_9ON = C_4H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ , Kp. 731 158 bis 160°, D. 20 0,873,  $n_D^{20} = 1,404$ , Mol.-Refr. = 31,654, ber. 31,403. — *Isobutylglykolsäureamid*,  $C_6H_{13}O_2N$ , Krystalle aus Ä., F. 76°. — *Isobutylglykolsäure*,  $C_6H_{13}O_2$ , Kp. 730 216°. — *Isoamyloxyacetonitril (Isoamylglykolsäurenitril)*,  $C_7H_{15}ON = C_6H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ , farblose Fl., Kp. 732 183—184°, D. 20 0,877,  $n_D^{20} = 1,414$ , Mol.-Refr. = 36,156, ber. 36,006.

2.  $\alpha$ -Substituierte Alkyloxynitrile. Die bereits von WURTZ u. FRAPOLLI durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von Acetaldehyd und absol. A. u. Holzgeist dargestellten *chlorierten Äther*,  $CH_3 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$  und  $C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ , lassen sich in einer Ausbeute von 60% erhalten, wenn man von Paraldehyd und 95%ig. A., bezw. Holzgeist ausgeht. In analoger Weise wurden dargestellt die *Äther*  $C_3H_7 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ , Kp. 731 112—115°,  $C_4H_9 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ , Kp. 731 132—138°,  $C_5H_{11} \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ , Kp. 731 162—165°. Getrocknet wurden sämtliche chlorierten Äther vor der Dest. durch  $P_2O_5$ . Durch Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von absol. A. u. Isobutylaldehyd wurde der *Äther*  $C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot C_3H_7$ , Kp. 733 118—120° unter teilweiser Zers., erhalten. Diese *sekundären Chloräther*, welche sich bei der Dest. sämtlich teilweise zers. und daher nicht völlig rein zu erhalten waren, reagieren mit Kupfercyanür ebenfalls unter B. von  $\alpha$ -substituierten *Alkyloxynitrilen*. Ausbeuten nicht über 40%. —  $\alpha$ -*Äthoxypropionitril*,  $C_3H_7ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ , farblose, in W. unl. Fl., Kp. 730 129—130°, D. 16 0,878,  $n_D^{16} = 1,390$ , Mol.-Refr. = 26,73, ber. 26,80, besitzt wie die vorhergehenden Nitrile einen rettigartigen Geruch. —  $\alpha$ -*Äthoxypropionsäureamid*, aus dem Nitril und  $H_2O_2$  in Ggw. von etwas  $Na_2O_2$ , Krystalle aus Ä., F. 63°. —  $\alpha$ -*Methoxypropionitril*,  $C_4H_7ON = CH_3O \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ , Kp. 730 118°, D. 20 0,893,  $n_D^{20} = 1,382$ , Mol.-Refr. = 22,14, ber. 22,10. —  $\alpha$ -*Methoxypropionsäureamid*,  $C_4H_9O_2N$ , Krystalle, F. 81°. —  $\alpha$ -*Propyloxypropionitril*,  $C_6H_{11}ON = C_3H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ , Kp. 737 150°, D. 20 0,866,  $n_D^{20} = 1,398$ , Mol.-Refr. = 31,49, ber. 31,40. —  $\alpha$ -*Isobutyloxypropionitril*,  $C_7H_{15}ON = C_4H_9 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ , Fl., Kp. 731 155—158°, D. 20 0,848,  $n_D^{20} = 1,402$ , Mol.-Refr. = 36,464, ber. 36,006. — Bei der Einw. von Kupfercyanür auf den Äther  $C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot C_3H_7$  bildete sich nur sehr wenig Nitril, während in der Hauptsache Isobutylaldehyd u. A. regeneriert wurden.

3. Umwandlung der Alkyloxynitrile in Alkyloxyketone. Die Umwandlung erfolgt nach dem Verf. von BLAISE mit Hilfe von Organomagnesiumverb. So erhält man aus den Nitrilen  $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$  und  $CH_3MgJ$  die bereits von HENRY dargestellten *Acetoläther*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ , Kp. 733 114°,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ , Kp. 733 126° und  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$ , Kp. 733 145°. Ferner wurden dargestellt: *Isobutyloxypropanon*,  $C_7H_{15}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_4H_9$ , Fl., Kp. 730 157°, reduziert wie die vorhergehenden Alkyloxyketone, ammoniakal. Silberlag. und FEHLINGSCHE Lsg. — *Isoamyloxypropanon*,  $C_9H_{19}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{13}$ , Fl., Kp. 730 179 bis

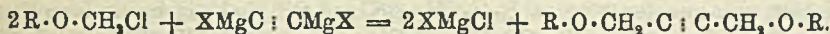
181°, swl. in W. — *Äthoxybutanon*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$  und *Äthoxypentanon*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , beide bereits von BÉHAL und SOMMELET beschrieben. — *Methoxybutanon*,  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>729</sub> 130—131°; *Phenylhydrason*,  $C_{11}H_{16}ON_2$ , Fl., Kp.<sub>18</sub> 170°, schwerer als W. — *Methoxypentanon*,  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Fl., Kp.<sub>780</sub> 142—150°. — In analoger Weise erhält man die  $\alpha$ -substituierten Alkyloxyketone,  $R \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot R'$ . Diese Verb. gleichen in ihren Eigenschaften den normalen Alkyloxyketonen, geben auf Zusatz von Nitroprussidnatriumlg. und 2—3 Tropfen Natronlauge die LÉGALSche Rk., reduzieren in der Kälte ammoniakal. Silberlg. und in der Hitze, zwar etwas schwieriger, FEHLINGSche Lsg. —  $\alpha$ -*Methoxyäthylmethylketon*,  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , Fl. von angenehmem, an Methylacetol erinnerndem Geruch, Kp.<sub>727</sub> 114°, wl. in W., gibt wie die übrigen durch  $CH_3MgJ$  dargestellten substituierten Oxyketone die LÉGALSche Rk. und auf weiteren Zusatz einiger Tropfen Eg. eine permanganatähnliche Färbung. — *Phenylhydrason*,  $C_{11}H_{16}ON_2$ , gelbe Krystalle aus Ä., F. 57°. —  $\alpha$ -*Äthoxyäthylmethylketon*,  $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , Kp.<sub>727</sub> 128°. —  $\alpha$ -*Propylxyäthylmethylketon*,  $C_7H_{14}O_2 = C_3H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , Kp.<sub>727</sub> 148 bis 149°. —  $\alpha$ -*Methoxydiäthylketon*,  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>729</sub> 133°. —  $\alpha$ -*Äthoxydiäthylketon*,  $C_7H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>727</sub> 145°.

4. Einw. der Methoxyketone auf die Alkyloxynitrile in Ggw. von Na. Aceton reagiert auf Äthoxyacetonitril in Ggw. von Na u. Ä. gemäß der Gleichung:



Das resultierende *Iminoketon*,  $C_7H_{14}O_2N$ , Fl. von campherartigem Geruch, Kp.<sub>17</sub> 190 bis 200° unter teilweiser Zers., erstarrt bei —75° noch nicht, reagiert Lackmus gegenüber sauer, gibt die LÉGALSche Rk. u. in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine rötliche Färbung, wird durch verd. SS. anscheinend in  $NH_3$  u. ein  $\beta$ -Diketon gespalten.  $(C_7H_{14}O_2N)_2Cu$ , grauweiße Nadeln aus Chlf., F. 158°, wl. in Ä. und A., l. in Chlf. Die Na-Verb. des Iminoketons setzt sich mit  $CH_3J$  um; das Reaktionsprod., ein gelbes Öl ohne scharfen Kp., bildet ein aus Chlf. in grauweißen Nadeln krystallisierendes Cu-Salz,  $(C_8H_{14}O_2N)_2Cu$ , welches sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. — *Iminoketon*  $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , aus Äthylmethylketon und Äthoxyacetonitril, in Gegenwart von Na, gelbes Öl.  $(C_8H_{14}O_2N)_2Cu$ , grauweiße Nadeln, F. 135°. — *Iminoketon*  $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Acetophenon u. Äthoxyacetonitril in Ggw. von Na, gelbes Öl, Kp.<sub>17</sub> oberhalb 300°.  $(C_{12}H_{14}O_2N)_2Cu$ , grünlich graue Nadeln aus Chlf., F. 170°. — *Iminoketon*  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , aus Aceton u. Methoxyacetonitril in Ggw. von Na, Öl, Kp.<sub>16</sub> 155—160°.  $(C_6H_{10}O_2N)_2Cu$ , Krystalle aus Chlf., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — *Iminoketon*  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Acetophenon u. Methoxyacetonitril in Ggw. von Na, Öl, Kp.<sub>17</sub> oberhalb 300°.  $(C_{11}H_{14}O_2N)_2Cu$ , Krystalle aus Chlf., F. 190°.

II. Umwandlung der Monohalogenäther in Äther von Acetylen-glykolen. Derivate der letzteren. 1. Äther von Acetylen-glykolen. Die Monohalogenäther reagieren mit den Organomagnesiumverb. des Acetylen unter B. von *Acetylen-glykoläthern*:



*Dimethoxy-1,4-butan-2*,  $C_6H_{10}O_2 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_2OCH_3$ , farblose Fl. von etwas scharfem Geruch, Kp.<sub>780</sub> 158°, kaum l. in W., D.<sub>4</sub><sup>22</sup> 0,9575, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,437, Mol.-Refr. = 31,194, ber. 31,201. *Dibromid*,  $C_6H_{10}O_2Br_2$ , aus den Komponenten in Ggw. von W., farblose, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.<sub>16</sub> 120°, färbt sich

allmählich gelb. *Tetrabromid*,  $C_8H_{10}O_2Br_4$ , aus den Komponenten in Ggw. von W., zum Schluß im Sonnenlicht,  $Kp_{17}$   $162^\circ$  unter Zersetzung. — *Diäthoxy-1,4-butin-2*,  $C_8H_{14}O_2 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ ,  $Kp_{730}$   $179-180^\circ$ ,  $D_{20}^{22}$   $0,9156$ ,  $n_D^{22} = 1,435$ , Mol.-Refr. =  $40,469$ , ber.  $40,407$ . — *Dipropoxy-1,4-butin-2*,  $C_{10}H_{18}O_2 = C_3H_7O \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot OC_3H_7$ ,  $Kp_{20}$   $150^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$   $0,8916$ ,  $n_D^{20} = 1,434$ , Mol.-Refr. =  $49,651$ , ber.  $49,613$ . — *Diisobutoxy-1,4-butin-2*,  $C_{12}H_{22}O_2 = C_4H_9O \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot OC_4H_9$ ,  $Kp_{20}$   $159-160^\circ$ ,  $D_{19}^{19}$   $0,8739$ ,  $n_D^{19} = 1,433$ , Mol.-Refr.  $58,882$ , ber.  $58,819$ . — *Diisoamyl oxy-1,4-butin-2*,  $C_{14}H_{26}O_2$ ,  $Kp_{15}$   $190-192^\circ$ ,  $D_{18}^{18}$   $0,8834$ ,  $n_D^{18} = 1,445$ , Mol.-Refr. =  $68,088$ , ber.  $68,025$ . — *Dimethoxy-2,5-hexin-3*,  $C_8H_{14}O_2 = CH_3O \cdot CH(CH_3) \cdot C : C \cdot CH(CH_3) \cdot OCH_3$ ,  $Kp_{730}$   $160^\circ$ ,  $D_{19}^{19}$   $0,8995$ ,  $n_D^{19} = 1,428$ , Mol.-Refr. =  $40,614$ , ber.  $40,407$ . — *Diäthoxy-2,5-hexin-3*,  $C_{10}H_{18}O_2 = C_2H_5O \cdot CH(CH_3) \cdot C : C \cdot CH(CH_3) \cdot OC_2H_5$ ,  $Kp_{73}$   $178-180^\circ$ ,  $D_{19}^{19}$   $0,8944$ ,  $n_D^{19} = 1,435$ , Mol.-Refr. =  $49,597$ , ber.  $49,613$ .

2. Einw. von H in Ggw. von reduziertem Ni auf die Äther der Acetylanglykole. Die Äther der Acetylanglykole lassen sich nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS leicht in die Äther der Tetramethylenglykole,  $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$ , verwandeln. Vf. verwandelte das reduzierte Ni in der Weise, daß er Glasperlen von etwa 2 mm Durchmesser mit Nickeloxyd überzog u. letzteres bei  $330^\circ$  reduzierte. — *Tetramethylendimethylin*,  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ , durch Reduktion des Dimethoxy-1,4-butin-2 mittels Ni u. H bei  $170^\circ$ , farblose, sehr bewegliche Fl. von äth. Geruch,  $Kp_{733}$   $132-134^\circ$ . Liefert beim Erhitzen mit k. gesättigter HBr im Rohr auf  $100^\circ$  *Dibrombutan-1,4*,  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ,  $Kp_{68}$   $110^\circ$ . Überführt man das Dibromid in die Mg-Verb. u. behandelt diese mit  $CO_2$ , so erhält man *Adipinsäure* und, infolge einer Nebenrk., *Sebacinsäure*, indem sich 2 Mol. Dibrombutan unter dem Einfluß von 3 Mg zu  $BrMgCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgBr$  kondensieren. — *Tetramethylendiäthylin*,  $C_8H_{18}O_2 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ , aus Diäthoxy-1,4-butin-2 bei  $185^\circ$ , bewegliche, äth. riechende Fl.,  $Kp_{730}$   $155-157^\circ$ .

3. Einw. der Na-Alkoholate auf die Äther der Acetylanglykole. Die Äther der Acetylanglykole gehen bei der Einw. von Na-Methylat oder Na-Äthylat in *oxyalkylierte Äthylenverbb.* über. *Verb.*  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ , aus Dimethoxy-1,4-butin-2 u. Na-Methylat in absol.-methylalkoh. Lsg., farblose, angenehm riechende Fl.,  $Kp_{730}$   $179-180^\circ$ , wl. in W., wird durch  $2\%ig. H_2SO_4$  in das *Dimethoxyketon*,  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$  (?), Fl.,  $Kp.$  gegen  $200^\circ$  unter teilweiser Zers., verwandelt. — *Verb.*  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ , aus Dimethoxy-1,4-butin-2 und Na-Äthylat in Ggw. von absol. A.,  $Kp_{733}$   $185-187^\circ$ . — *Verb.*  $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ , aus Diäthoxy-1,4-butin-2 und Na-Äthylat in Ggw. von absol. A.,  $Kp_{733}$   $198-200^\circ$ . — *Verb.*  $CH_3O \cdot CH(CH_3) \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CH(CH_3) \cdot OC_2H_5$ , aus Dimethoxy-2,5-hexin-3 u. Na-Äthylat in Ggw. von absol. A.,  $Kp_{730}$   $175-177^\circ$ , gibt wie die vorhergehenden Verbb. nach der Behandlung mit  $2\%ig. H_2SO_4$  die LÉGALSche Rk. und nach weiterem Zusatz von einigen Tropfen Eg. eine permanganatähnliche Färbung. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 289—358. März.)

DÜSTERBEHN.

John Joseph Sudborough und Harold Hibbert, *Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine*. Teil I. In einer früheren Mitteilung war gezeigt worden, daß primäre und sekundäre Amine mit einer Lsg. von Methylmagnesiumjodid in Amyläther Methan entwickeln, während sich tertiäre Amine indifferent verhalten, und daß eine Unterscheidung zwischen primärem und sekundärem Amin dadurch ermöglicht wird, daß ersteres beim Erhitzen ein zweites Mol.  $CH_4$  frei macht, während in der Kälte beide nur ein Mol.  $CH_4$  liefern. (Proceedings Chem. Soc. 20. 165; C. 1904. II. 415; vgl. hierzu auch ZEREWITINOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2233; C. 1908. II. 445.) Es hat sich nun als zweckmäßig erwiesen, den

Amyläther durch Phenetol zu ersetzen, weil sich letzteres leichter wieder reinigen läßt, da aber  $\text{CH}_4$  in Phenetol merklich l. ist, muß durch einen Vers. mit einer bekannten Substanz eine Konstante zur Korrektur bestimmt werden. Die Durchführung der Verss. erfolgt in derselben Weise wie bei der Best. von HO-Gruppen (Journ. Chem. Soc. London 85. 933; C. 1904. II. 733). Alle mitgeteilten Resultate sind völlig eindeutig. (Journ. Chem. Soc. London 95. 477—80. März. Aberystwith. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.) FRANZ.

V. HÄNCU, *Über die Tautomerie aliphatischer Ketone*. Nach MANNICH u. HÄNCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 564; C. 1908. I. 1175) lassen sich aromatische und hydroaromatische Ketone durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat in die *Acetate der desmotropen ungesättigten Alkohole* verwandeln. Als Vf. diese Rk. auf *aliphatische Ketone* übertrug, lieferte Aceton lediglich Mesityloxyd; aus *Diäthylketon* entstand nach 70-stdg. Erhitzen auf 205—215° das *enol-Acetat*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  als angenehm riechende Fl. vom Kp. 124—125°, u. aus *Di-n-propylketon* nach 60 Stdn. bei 190—200° zu etwa 32% das *enol-Acetat*  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  als angenehm riechendes Öl vom Kp. 145—147°. Beide Acetate ließen sich durch Verseifen mit alkoh. Kali in das ursprüngliche Keton zurückverwandeln. — Verss., aliphatische Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen, z. B. Methyläthyl-, propyl- u. -butylketon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat zu enolisieren, schlugen fehl; auch Benzalacetone lieferte kein *enol-Acetat*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1052—55. 24/4. [16/2.] Bukarest. Chem. Staatsinstitut.) STELZNER.

M. Dukelski, *Natriumacetate bei 30°*. (Cf. Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 38; 54. 45; C. 1906. II. 1036; 1907. II. 373.) Vf. untersuchte wie früher die *Gleichgewichte im System*  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 30° (Best. des freien NaOH, bezw. der freien, sowie nach Destillation mit Phosphorsäure der gesamten Essigsäure titrimetrisch). Die Gemische wurden aus  $\text{CO}_2$ -freier NaOH,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  hergestellt. Die Gleichgewichte stellten sich schnell ein, und es ergab sich die Existenz (vgl. Tabelle und Diagramm des Originals) folgender Salze bei 30° in stabiler Form:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 30° ohne Zers. in W. l.);  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (bei 30° ohne Zers. in W. l., besitzt 2 stabile, durch das des folgenden Salzes getrennte Existenzgebiete);  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  besitzt nur ein ganz geringes Existenzgebiet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 114—17. 17/4. [22/2.] Kiew (Rußland). Physikal.-chem. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

M. Dukelski, *Gleichgewichte im System:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 30°*. (Vgl. vorst. Ref.) Als Material dienten Essigsäure, Borsäure, die Anhydride derselben und die Verb.  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (PICTET und GELEZNOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2219; C. 1903. II. 420). Als zuverlässigste und bequemste Methode zur Best. der Essigsäure erwies sich Titration mit Thiosulfat nach Zusatz von Jodid-Jodat-Gemisch (Borsäure verhält sich indifferent, Essigsäure scheidet aus dem Gemisch Jod aus; man muß 40—44 Stdn. warten, ehe man mit Thiosulfat titriert, und um den Einfluß der  $\text{CO}_2$  zu hemmen, ausgekochtes W. verwenden); die Gesamtacidität wurde mittels  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lsg. unter Zusatz von Mannit ermittelt. Die Gleichgewichte stellten sich für einige Proben sehr langsam (3—4 Wochen) ein. Bei 30° existieren (vgl. Tabelle und Diagramm des Originals) folgende stabile feste Phasen:  $\text{B}(\text{OH})_3$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . Für einen kurzen Zweig der Isotherme [zwischen 0,41 und 4,98%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , resp. 84,48 u. 82,13%  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ] konnte Vf. keine übereinstimmenden Resultate für die Zus. der festen Phase erhalten; die zugehörigen Lsgg. schieden beim Erkalten feine Flocken aus, die sich nur

schlecht von der Mutterlauge befreien ließen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 118—22. 17/4. [22/2.] Kiew [Rußland]. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

**Jul. Meyer**, *Die stufenweise Verseifung der Ester zweibasischer Säuren. I.* Es werden die Formeln für die stufenweise Verseifung von Estern zweibasischer SS. in saurer Lsg. entwickelt u. diskutiert. Für die Acidität der Lsg. resultiert schließlich die Gleichung:  $S = A (2 - e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t})$ , worin  $A$  die Anfangskonzentration und  $K_1$ , bezw.  $K_2$  die Geschwindigkeitskonstante der ersten, bezw. zweiten Stufe der Verseifung bedeutet. Die Formeln werden durch die saure Verseifung folgender Verbb. geprüft: Des *Glykolmono- und -diacetat*, des *Bernsteinmono- und -dimethyl-, -mono- und -diäthylesters*, des *Mono- und -dimethyl-, -äthyl- und -propylesters der Weinsäure* in 0,01- und 0,02-n. HCl-Lsg. bei 18 u. 25°, sowie des *E- und V-Camphersäuremonomethylesters* und des *Camphersäuredimethylesters* in einer Lsg. von 170 ccm 0,1-n. HCl, bezw. 85 ccm 0,1-n. HCl-Lsg. + 85 ccm W., und 80 ccm Methylalkohol = 0,068-, bezw. 0,034-n. HCl bei 18, 25, 35, 45 u. 55°. Es ergibt sich aus den Verss. mit Sicherheit, daß die Verseifung der neutralen Ester zweibasischer SS. u. *zweisäuriger Alkohole* in saurer Lsg. in 2 Stufen erfolgt. Bei den symm. gebauten Estern stehen die Verseifungskonstanten  $K_2$  und  $K_1$  im Verhältnis 1:2, während bei den unsymm. gebauten Estern ein davon stark abweichendes Verhältnis vorliegt. Die Temperaturquotienten der beiden Verseifungskonstanten liegen bei sämtlichen untersuchten Estern zwischen 2,6 und 3,1. Bei einer und derselben S. ist der Alkoholrest in der Estergruppe ohne größeren Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit, während von dem Charakter der SS. die Konstanten stark abhängen.

Zur Erklärung des Unterschiedes zwischen symm. u. unsymm. Diestern wurde die kinetische Annahme durchgeführt, daß die Verseifung durch ein Zusammenreffen der Wasserstoffionen mit den am Estermolekül haftenden Estergruppen bedingt sei. Es wurde gezeigt, daß diese Annahme den beobachteten Tatsachen und den entwickelten Formeln gerecht wird, während die von EULER u. a. vertretene Annahme einer elektrolitischen Dissoziation des Esters zur Erklärung nicht ausreicht und mit den beobachteten Tatsachen im Widerspruch steht. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 81—125. 23/3. 1909. [Nov. 1908.] München. Univ.-Lab. f. angew. Chem. u. Berlin.) LEIMBACH.

**Stanley E. Benedict**, *Die Darstellung von Glyoxylsäure als Reagens.* Vf. empfiehlt nachstehendes Verf. zur *Darst. der Glyoxylsäure*, die an Stelle des Eg. zur ADAMKIEWICZschen Rk. empfohlen wird. 10,0 g Mg-Pulver werden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit W. überschichtet und unter guter Kühlung 250 ccm gesättigte Oxalsäurelsg. zugegeben. Das überschüssige Mg wird durch Filtration entfernt, das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert und auf 1 l aufgefüllt. Die Lsg. ist frei von Oxalsäure. (Journ. of Biol. Chem. 6. 51—52. März. [5/1.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

**A. P. Mathews**, *Die spontane Oxydation der Zuckerarten.* Durch eingehende Verss. konnte Vf. nachweisen, daß *Lävulose*, *Galaktose*, *Glucose*, *Maltose* und *Lactose* sich in alkal. Lsg. sehr rasch oxydieren, nicht dagegen in saurer oder neutraler Lsg. Es scheint, daß sich bei der Oxydation ein Salz der Zucker bildet. Durch Ionisation desselben und das dadurch gestörte Gleichgewicht im Anion tritt die Zers. und leichte Oxydation ein. Am raschesten oxydiert sich die *Lävulose*, bei den übrigen Zuckern verläuft die Oxydation ungefähr gleich schnell, und zwar um  $\frac{1}{4}$  langsamer als bei der *Lävulose*. Beim Eintritt der Rk. zeigen alle Zucker, besonders die *Lävulose*, eine gesteigerte Geschwindigkeit und Zers. Dies wird

dadurch bedingt, daß bei der Zers. jedes Zuckermoleküls eine Reihe von reduzierenden Molekülen sich bildet, wodurch deren Konzentration wächst. Lävulose oxydiert sich am schnellsten in 1-n. NaOH-Lauge, die übrigen Zucker in 2-n. NaOH-Lauge. Bei Anwendung stärkerer Lauge sinkt das Reduktionsvermögen wohl dadurch, daß das starke Alkali die Oxydationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in höherem Maße schwächt, als sich die Zuckerzersetzung steigert. Die der Glucose mangelnde Eigenschaft, sich bei Ggw. von Luft in neutraler Lsg. rasch zu oxydieren, wird nicht durch das Fehlen des aktiven Sauerstoffs bedingt, sondern hauptsächlich dadurch, daß bei der Glucose die Oxydation erst eintritt, sobald Dissoziation eingetreten ist. Hierdurch erklärt sich auch die Tatsache, daß das Unvermögen der lebenden Substanz, Glucose zu verbrennen, nicht durch ein Fehlen von Oxydasen bedingt wird, sondern durch ein Verschwinden der Fähigkeit, die Glucose zu dissoziieren. Unter Oxydasen faßte man 2 Gruppen von Substanzen zusammen, deren eine aktivierend auf O wirkt, während die andere dadurch aktivierend wirkt, daß sie die reduzierende Substanz dissoziiert. Letztere sind spezifisch wirksam, erstere nicht. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 6, 3—20. März. [24/1.] Chicigo. Univ. Biochem. u. Pharmakol. Lab.)

BRAHM.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Darstellung von Dichlorharnstoff*. Die Ausbeute an Dichlorharnstoff bei der Einw. von Chlor auf eine wss. Harnstofflsg. (S. 840) wird durch Hydrolyse des Prod. stark vermindert; sie kann aber durch Neutralisation der bei der Rk. entstehenden HCl, die die Hydrolyse sehr fördert, bis auf ca. 77% gesteigert werden. Als Neutralisationsmittel hat sich Zinkoxyd bewährt. Am besten arbeitet man so, daß man 10 g Zinkoxyd in eine Lsg. von 6 g Harnstoff in 50 ccm W. bringt und bei  $-5^{\circ}$  unter Umschütteln einen schnellen Cl-Strom in die Lsg. leitet; hierbei löst sich das ZnO schnell auf, und bald bildet die klar gewordene Fl. einen dicken Krystallbrei, der schnell abgesaugt wird, mit wenig eiskaltem W. und mehrfach mit trockenem Chlf. gewaschen wird; Ausbeute 10 g. Da 100 g W. von  $0^{\circ}$  ca. 4 g Dichlorharnstoff lösen, so ist der nun noch vorhandene Verlust hauptsächlich auf die Löslichkeit und nur in geringem Maße auf Hydrolyse zurückzuführen. (Journ. Chem. Soc. London 95, 464—66. März. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Henrik Ramsay, *Neue Darstellung der Glykocycamine oder Guanidosäuren. II.* (I.: vgl. S. 441.) Vf. hat die früher beschriebene Methode auf optisch-aktive Halogenfettsäuren ausgedehnt. Um der Gefahr der Racemisierung zu begegnen, wurde die Temp. niedriger gehalten; trotzdem ließ sie sich bei der  $\alpha$ -Brompropionsäure und ihrem Äthylester nicht vermeiden: das daraus erhaltene Prod. zeigte fast gar keine Drehung. — Etwas bessere Resultate wurden mit den beiden  $\alpha$ -Bromisocaproisocapronsäuren erzielt. *Rechtsdrehende  $\alpha$ -Guanidoisocapronsäure*,  $C_7H_{15}O_3N_3$ , B. aus 1,  $\alpha$ -Bromisocapronsäure ( $[\alpha]_D^{20} = -42,4^{\circ}$ ) + einer konz. Guanidinslg. (vgl. I. c.) unter guter Kühlung und Stehenlassen bei  $20^{\circ}$ ; die anfangs ziemlich starke Linksdrehung des Gemisches verschwindet allmählich; nach 5 Tagen ist das Guanidinsalz, das sich zuerst ausgeschieden hatte, in Lsg. gegangen, und die Fl. hat jetzt eine schwache Rechtsdrehung angenommen; aus dieser scheidet sich nach 2—3 weiteren Tagen die Guanidosäure ab; aus 45 Tln. h. W. umkrystallisiert, zeigt sie ganz ähnliche Eigenschaften wie die inaktive S.; swl. in k. W.; ( $[\alpha]_D^{20} = +4,54^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ ) (0,2312 g in der ber. Menge  $\frac{1}{4}$ -n. HCl). Um das Maß der Racemisierung beurteilen zu können, wurde die S. durch Erwärmen mit wss. Bariumhydroxydsg. bei  $100^{\circ}$  in Leucin,  $C_6H_{13}O_2N$ , übergeführt; es zeigte die spezifische Drehung ( $[\alpha]_D^{20} = +3,43^{\circ} (\pm 0,02^{\circ})$ ) (0,1352 g in 20%ig. HCl), enthielt also 22,4% *l*-Leucin, da die spezifische Drehung des reinen *l*-Leucins in salzsaurer Lsg.  $+15,6^{\circ}$  beträgt; daraus ist anzu-

nehmen, daß auch die erhaltene Guanidoisocaprone Säure zu 80% racemisiert war. — Bei Behandlung derselben l-Bromisocaprone Säure mit Ammoniak erhält man *d*-Leucin; in einem der beiden Fälle muß also eine WALDENSche Umkehrung erfolgen. — *Links*drehende  $\alpha$ -Guanidoisocaprone Säure,  $C_7H_{16}O_2N_2$ , B. ebenso aus *d*, $\alpha$ -Bromisocaprone Säure,  $[\alpha]_D^{20} = +44,58$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -4,08$  ( $\pm 0,02$ ) (0,2790 g in etwas mehr als der ber. Menge  $\frac{1}{1}$ -n. HCl). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1137–40. 24/4. [16/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

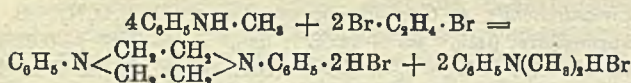
J. J. Blanksma, *Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen durch Natriumdisulfid*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 121 u. 141; C. 1901. I. 1365.) Eine alkoh. Lsg. von  $Na_2S_2$  kann oft mit Erfolg als Reduktionsmittel verwendet werden.  $Na_2S_2$  hat vor Schwefelammonium den Vorteil, daß es abgewogen werden kann, vor Sn + HCl denjenigen, daß die häufig nebenbei erfolgende B. von Chlorverb. vermieden wird.

*Nitrobenzol*. Man erhält, wenn man 12 g kryst.  $Na_2S$  (mit  $9H_2O$ ) und 1,6 g S in 300 ccm 96%ig. A. kocht, 6 g Nitrobenzol zuzügt u. 6 Stdn. kocht, 4,5 g Anilinchlorhydrat. — *o*-, *m*- und *p*-Nitroanisole geben so 70–80% Anisidin. — *m*-Chlornitrobenzol; gibt 70% *m*-Chloranilin und wenig Azoxyverbindung, ebenso verläuft die Rk. mit *m*-Bromnitrobenzol. — *1,3,5*-Dichlornitrobenzol; liefert etwa 70% mit Wasserdampf übergehendes 4,5-Dichloranilin und 3–4% zurückbleibendes 3,5,3',5'-Tetrachlorazoxybenzol, gelbe Krystalle, F. 190°. In gleicher Weise entsteht aus *1,3,5*-Dibromnitrobenzol 4,5-Dibromanilin und 3,5,3',5'-Tetrabromazoxybenzol, F. 230°. — Aus *p*-Chlornitrobenzol entstehen *p,p*-Dinitrodiphenyldisulfid u. *p*-Chloranilin, sowie Reduktionsprod. des *p,p*-Dinitrodiphenyldisulfids. Bei einer großen Menge  $Na_2S_2$  steigt die Menge des gebildeten *p*-Chloranilins. Aus *o*-Chlornitrobenzol entsteht *o,o*-Dinitrodiphenyldisulfid und *o*-Chloranilin; beim Verhältnis 1 Mol. *o*-Chlornitrobenzol auf 1 Mol.  $Na_2S_2$  bildet sich auch eine teerige M., wahrscheinlich ein Umwandlungsprod. von *o*-Aminothiophenol, welches durch Reduktion von zuerst gebildetem *o*-Nitrothiophenol entstanden war. — Aus *m*-Nitrotoluol entsteht hauptsächlich *m*-Toluidin, aus *o*-Nitrotoluol *o*-Toluidin. Bei *p*-Nitrotoluol tritt nicht nur Reduktion der  $NO_2$ -Gruppe ein, sondern auch intramolekulare Oxydation der  $CH_3$ -Gruppe durch die  $NO_2$ -Gruppe. Die gleiche Rk. findet statt bei Einw. einer Lsg. von S in Alkali auf *p*-Nitrotoluol; es entstehen *p*-Toluidin und ein Kondensationsprod. des *p*-Aminobenzaldehyds, das durch Essigsäureanhydrid in *p*-Acetaminobenzaldehyd (F. 147°) verwandelt wird.

Bei *o*-Dinitrobenzol färbt sich die Lsg. zuerst violett, dann dunkelrot, es entsteht *o*-Nitroanilin. Da *m*-Dinitrobenzol diese Färbung nicht gibt, so kann man auf diese Weise *o*-Dinitrobenzol im unreinen *m*-Dinitrobenzol nachweisen. — Bei 3,5-Dinitroanisole löst 20%ig. HCl aus dem Reaktionsprod. 5-Nitro-3-aminoanisole, während ein wenig 5,5'-Dinitro-3,3'-dimethoxyazoxybenzol (schm. zwischen 170 u. 200°) zurückbleibt. — 2,4-Dinitroanisole in methylalkoh. Lsg. gibt 4-Nitro-2-aminoanisole, 2,4-Dinitrophenole gibt in äthylalkoh. Lsg. 4-Nitro-2-aminoacetanilid, welches durch Acetylierung 4-Nitro-2-acetylaminophenole (F. 199°) liefert; durch ein Gemisch von  $HNO_3$  (D. 1,52) u. konz.  $H_2SO_4$  geht dieses über in 4,5-Dinitro-2-acetylaminophenole,  $C_{10}H_{11}O_6N_2$ , hellgelbe Krystalle (aus A.), F. 143°. — Aus 3,5-Dinitrotoluol entsteht leicht 3-Amino-5-nitrotoluol und wenig Azoxyverb. — Aus 1,3,5-Trinitrobenzol entsteht 3,5-Dinitroanilin und beträchtliche Mengen 3,3',5,5'-Tetranitroazoxybenzol; Dinitroanilin gibt mit Essigsäureanhydrid 3,5-Dinitroacetanilid,  $C_8H_7O_2N_2$ ; farblose Krystalle, F. 190°; dieses bleibt mit  $HNO_3$ - $H_2SO_4$  unverändert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 105–12. [Sept. 1908.] Amsterdam.) BLOCH.

John Gunning Moore Dunlop und Humphrey Owen Jones, *Die Einwirkung von Äthylenbromid auf Monomethylanilin*. Die Prodd. der Rk. zwischen Äthylen-

bromid und Monomethylanilin sind bei Temp. bis zu 100° vom Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen abhängig; aus 2 Mol. Monomethylanilin und 1 Mol.  $C_2H_4Br_2$  entsteht in geringer Ausbeute nach der Gleichung:



Diphenylpiperazin, während bei Anwendung von 4 Mol. Monomethylanilin Diphenyldimethyläthylendiamin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , gebildet wird.

Experimentelles. Äthylenbromid (1 Mol.) und Monomethylanilin (2 Mol. oder 5 Mol.) erhitzt man 4 Tage unter Rückfluß auf dem Wasserbade, behandelt das Prod. mit NaOH, destilliert vom abgeschiedenen Öl die bis 200° flüchtigen Anteile ab und zieht den Rückstand mit A. oder PAE. aus. *Diphenyldimethyläthylendiamin*,  $C_{16}H_{20}N_2$ , Nadeln, F. 47° (vgl. FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 763; C. 1907. I. 1030), ll. in A., Ä., PAE., Bzl.; sl. in HCl. Dichlorhydrat, sl. Nadeln aus W. — *Monojodmethylat*,  $C_{16}H_{20}N_2 \cdot CH_2J$ , aus der Base und  $CH_3J$  in der Kälte, Prismen aus A., F. 163°, ll. in A. — *Dijodmethylat*,  $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2CH_2J$ , aus den Komponenten bei 100°, Prismen aus W., F. 219°, unl. in A. — Trockener HCl zerlegt Diphenyldimethyläthylendiamin bei 205–210° in Methylchlorid und Diphenyläthylendiamin, aus dem es durch Einw. von  $CH_3J$  zurückerhalten wird. — *Diphenylpiperazin*,  $C_{16}H_{18}N_2$ , Tafeln aus A., F. 163° (vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3256; C. 99. I. 428), Kp.<sub>12</sub> 230–235°, wl. in A., Ä., PAE.; wl. in sd. HCl; aus der Lsg. krystallisiert das Dichlorhydrat in Prismen. — *Monojodmethylat*, aus der Base und  $CH_3J$  bei gewöhnlicher Temp. oder bei 100°,  $C_{16}H_{18}N_2 \cdot CH_2J$ , Tafeln aus A., F. 183°. — Das Diphenylpiperazin wurde von HOFMANN aus Anilin und Äthylenbromid dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London 95. 416–21. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

#### Frederic Stanley Kipping, *Untersuchung einiger asymmetrischer Verbindungen.*

Um zu erweisen, daß die *Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäure* (Journ. Chem. Soc. London 93. 457; C. 1908. I. 1688) durch fraktionierte Krystallisation ihres d- und ihres l-Methylhydrindaminsalzes in die opt.-akt. Komponenten zerlegt worden war, wurde der Vers. gemacht, d,l-Methylhydrindamin mittels einer der beiden aktiv-n Si-Verbb. zu spalten. Hierbei wurde jedoch ein negatives Resultat erhalten, obwohl die Si-Verb. nach ihrer Zurückgewinnung mit d- und l-Methylhydrindamin verschiedene Salze lieferte. Es wurde somit festgestellt, daß unter möglichst gleichen Bedingungen bei der Krystallisation des d,l-benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäuren d-Methylhydrindamins die Zerlegung in die Salze d-Säure-d-Base und l-Säure-d-Base eintritt, während das Gemisch d-Säure-d-Base und d-Säure-l-Base nicht getrennt werden kann; die Anwesenheit der Komponente d-Säure-d-Base wirkt also sehr verschieden auf die beiden enantiomorphen Salze l-Säure-d-Base und d-Säure-l-Base. Ein derartiger Unterschied ist bei den weinsauren Salzen des Methylhydrindamins nicht zu beobachten, denu ebenso wie man die rac. Base durch d-Weinsäure (TATTERSALL, Journ. Chem. Soc. London 85. 169; C. 1904. I. 809) spalten kann, läßt sich auch Traubensäure mittels des d-Methylhydrindamins in die aktiven SS. zerlegen. Schließlich kann d,l-Mandelsäure mit Hilfe der beiden aktiven Hydrindamine leicht gespalten werden, was aber beim d,l-Hydrindamin mit d-Mandelsäure (KIPPING, HALL, Journ. Chem. Soc. London 79. 442; C. 1901. I. 1008) nicht gelingt.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß man keine Regel über die mögliche Spaltung von Racemkörpern aufstellen kann, da die Salze gleicher SS. und Basen sich unter gleichen Bedingungen sehr verschieden verhalten können, je nachdem



die S. oder die Base rac. ist. Das Ausbleiben einer Spaltung unter Bedingungen, die die umgekehrte zulassen, scheint für die Existenz partiell racemischer Molekeln in Lösungen zu sprechen.

Experimentelles. *l*-Mandelsaures *d*-Hydrindamin, Prismen aus W., F. 164° (bei schnellem Erhitzen),  $[\alpha]_D = -55^\circ$  (0,932 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.). — *d*-Mandelsaures *l*-Hydrindamin, Prismen aus W., F. 164°,  $[\alpha]_D = +57^\circ$  (0,844 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.). — *d*-Mandelsaures *d*-Hydrindamin, flache Prismen aus W., dimorph, F. 147–148° (nach dem Sintern bei 144°), schm. nach dem Erstarren der Schmelze bei langsamem Erhitzen bei 157–158°.  $[\alpha]_D = +53,8^\circ$  (0,997 g in 100 ccm der Lsg. in A.). — *d*-Mandelsäure,  $[\alpha]_D = +156^\circ$  (0,51 g in 25 ccm der wss. Lsg.), zeigt als Na-Salz ein viel geringeres Drehungsvermögen, nämlich  $[\alpha]_D = +112^\circ$  (0,51 g S. in 25 ccm der neutralisierten wss. Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London 95. 408–16. März. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Frédéric Stanley Kipping und Geoffrey Martin, *Die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Triphenylsilicol*. Nachdem schon KIPPING und LLOYD (Journ. Chem. Soc. London 79. 449; C. 1901. I. 999) gezeigt hatten, daß Tetraphenylsilican mit rauchender  $H_2SO_4$  nur Benzolsulfosäuren liefert, u. daß auch aus Phenylbenzyläthylpropylsilican (Journ. Chem. Soc. London 91. 209; C. 1907. I. 1192) durch  $H_2SO_4$  die Phenylgruppe abgespalten wird, war es wenig wahrscheinlich, daß die von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2274; C. 1907. II. 321) beschriebene *Triphenylsilicoltrisulfosäure* auf dem von diesem Autor angegebenen Wege zu erhalten ist. Eine Wiederholung dieser Verss. ergab denn auch, daß diese S. ein Gemisch ist und keine nachweisbaren Mengen von *Triphenylsilicoltrisulfosäure* enthält. Selbst bei  $-10^\circ$  wird *Triphenylsilicol* durch  $H_2SO_4$  (mit 20%  $SO_3$ ) wahrscheinlich vollständig zu Kieselsäure und Benzolmonosulfosäure zers., während bei höheren Temp. Benzoldisulfosäure entsteht. In keinem Falle gelang es, eine reine Si-Verb. zu isolieren, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß in rohen Si-haltigen Prodd. die *Diphenylsilicondisulfosäure*,  $SiO(C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$ , enthalten ist. — Die beiden Benzolsulfosäuren wurden in Form ihrer *l*-Menthylaminsalze isoliert. — *Benzolsulfosaures l*-Menthylamin,  $C_{10}H_{21}N \cdot C_6H_5 \cdot SO_3H$ , farblose Nadeln aus W., F. 223–226°, ll. in W., Chlf., Methylalkohol, wl. in Essigester, unl. in Ä. — *Benzoldisulfosaures l*-Menthylamin,  $(C_{10}H_{21}N)_2 \cdot C_6H_4(SO_3H)_2$ , farblose Prismen aus Essigester, F. 212°, unl. in Ä., ll. in Essigester, A., h. W. (Journ. Chem. Soc. London 95. 489–94. März. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

John Thomas, *Über die Isolierung von aromatischen Sulfinsäuren*. Die auf Veranlassung von W. J. POPE unternommene Unters. des Vf. zeigt, daß alle dargestellten Sulfinsäuren aus stark sauren Lsgg. bei Zusatz von  $FeCl_3$  quantitativ als Ferrisalze gefällt werden. Die Ferrisalze sind orangefarbig, an trockener Luft beständig, in W. und ziemlich starken Mineralsäuren unl.; sie werden durch Alkali zers. in  $Fe(OH)_3$  und eine Lsg. des Alkalisulfats, aus welcher durch konz.  $HCl$  die Sulfinsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Lsg. der Sulfinsäure in Sodalg. gibt mit  $NaOCl$  das betreffende *Sulfonylchlorid*, und wenn man das Ferrisalz mit  $NH_3$  zers. und dann  $NaOCl$  zugibt, so erhält man das *Sulfoamid*. Die Verbindung von GATTERMANN'S Methode der Darst. von Sulfinsäuren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1140; C. 99. I. 1185) mit der Methode ihrer Abscheidung als Fe-Salze ermöglicht auf einfache Weise, die Gruppe  $NH_2$  in aromatischen *Aninoverbindungen* zu ersetzen durch  $-SO \cdot OH$ ,  $-SO_2 \cdot Cl$  und  $-SO_2 \cdot NH_2$ .

*Ferrisalz der Benzolsulfinsäure*,  $FeC_{18}H_{21}O_6S_3 = (C_6H_5 \cdot SO \cdot O)_3Fe$ ; man diazotiert Anilin in schwefelsaurer Lsg., sättigt mit  $SO_2$ , behandelt mit gefälltem Cu nach GATTERMANN, saugt ab, wäscht den Rückstand gut mit verd.  $NH_3$ , vermischt diese

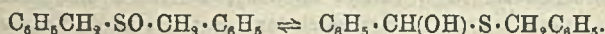
Waschwasser mit dem noch überschüssige  $H_2SO_4$  enthaltenden Filtrat u. fügt dazu eine konz. Lsg. von  $FeCl_3$ ; orange gelber Nd., entsteht in theoretischer Ausbeute; man versetzt mit einem geringen Überschuß von wss.  $NH_3$ , filtriert von  $Fe(OH)_3$  u. säuert mit konz.  $HCl$  in der Kälte an. Die entstehende *Benzolsulfinsäure* bildet farblose Nadeln vom F. 85°. Behandelt man 18 g des Ferrisalzes mit 25 ccm 33% ig.  $NH_3$ , das 2,5 g  $NH_4Cl$  enthält, läßt diese Lösung in wenig überschüssige  $NaOCl$ -Lsg. einlaufen und löst  $Fe(OH)_3$  durch  $HCl$ , so hinterbleibt Benzolsulfonamid. — *Ferrisalz der o-Toluolsulfinsäure*,  $Fe \cdot C_{10}H_{23}O_6S_3$ ; rötlichgelbes Pulver; die ammoniakal. Lsg. gibt mit  $HCl$  ein Gemisch von Sulfinsäure u. ihrem Anhydrid. *o-Toluolsulfonamid*, F. 155°. — *Ferrisalz der p-Toluolsulfinsäure*; orange gelbes Pulver; die ammoniakal. Lsg. gibt mit  $HCl$  ein Gemisch der Sulfinsäure mit ihrem Anhydrid, welches mit W. krystallisiert, *p-Toluolsulfinsäure* liefert, F. 86—87°. — *Ferrisalz der  $\alpha$ -Naphthalinsulfinsäure*,  $Fe \cdot C_{30}H_{21}O_6S_3$ ; orange gelber Nd. Die ammoniakal. Lsg. gibt beim Ansäuern ein Gemisch der Sulfinsäure und ihrem Anhydrid, aus welchem bei der Krystallisation in W. die Säure in Nadeln vom F. 98—99° erhalten wird. —  *$\alpha$ -Naphthalinsulfonylchlorid*, Krystalle, F. 67°.  *$\alpha$ -Naphthalinsulfonamid*, F. 152°. — *Ferrisalz der  $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure*; gelbes Pulver; die freie  *$\beta$ -Naphthalinsulfinsäure* bildet Nadeln vom F. 104—105°.  *$\beta$ -Naphthalinsulfonylchlorid*, F. 75—76°. (Journ. Chem. Soc. London 95. 342—45. März. Chem. Lab. Univ. of Cambridge.)

BLOCH.

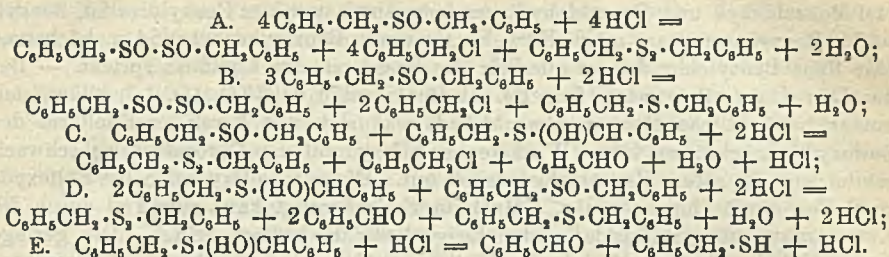
John Armstrong Smythe, *Benzylsulfoxyd, ein Beispiel für dynamische Isomerie*. Der Versuch, Benzylmercaptan und Benzylsulfoxyd zu einem Mercaptal zu kondensieren, ähnlich wie Mercaptane mit Ketonen, führte den Vf. zu einer eingehenderen Unters. des Benzylsulfoxyds. Es zeigte sich, daß  $HCl$  eine spezifische Wrkg. auf das Mercaptan sowohl wie auf das Sulfoxyd ausübt, welche beim Sulfoxyd Benzyldisulfid u. Benzylsulfid ergab. Diese *Rk. von  $HCl$  mit Benzylsulfoxyd* erfolgt mit außerordentlicher Leichtigkeit, sofort beim Leiten von  $HCl$  auf die Oberfläche von trockenem Sulfoxyd oder beim Sättigen einer Lsg. des Benzylsulfoxyds mit  $HCl$ . Die Prodd. der Rk. sind, in % ausgedrückt, die folgenden:

Lösungsmittel:	$C_6H_5 \cdot CHO$	$C_6H_5CH_2Cl$	$(C_6H_5CH_2)_2S_2$	$(C_6H_5CH_2)_2S$	$(C_6H_5CH_2)_2S_1O_2$	$C_6H_5CH_2 \cdot SH$ , $C_6H_5 \cdot CHO$ und $C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2$
Verd. Alkohol . . .	2,04	36,23	14,80	16,32	30,62	—
Verd. Essigsäure . . .	0,96	43,00	14,93	9,09	32,32	—
Eisessig . . . . .	13,50	32,80	45,70	1,50	6,50	—
Eg. + Acetanhydrid . . .	17,55	25,00	48,85	0,55	—	8,07
Ohne Lösungsmittel . . .	14,54	29,56	35,05	9,02	11,83	—
Wasser (heiß) . . . . .	21,22	10,28	33,95	26,05	8,50	—
Äther (feucht) . . . . .	18,50	18,00	34,75	21,40	7,35	—
Äther (trocken) . . . . .	28,08	9,85	39,50	22,57	—	—
Chloroform (kalt) . . . . .	28,16	7,35	38,52	25,60	0,37	—
„ (heiß) . . . . .	29,44	6,09	35,07	29,40	—	—
Benzol . . . . .	26,70	5,40	38,90	29,00	—	—
$CCl_4$ (heiß) . . . . .	29,92	1,25	36,48	27,28	—	5,07

Diese Rkk. sind am besten zu erklären durch die Annahme von zweierlei *Struktur des Benzylsulfoxyds*, je nach der Stellung des O-Atoms im Molekül nach Art der dynamischen Isomerie:



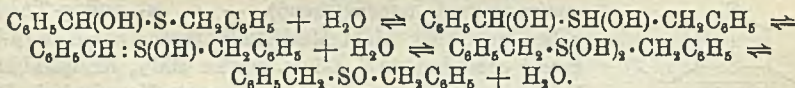
Nach dieser Art der Tautomerie lassen sich für die Einw. von HCl auf jede Form (Keto- und Enolform) und auf das Gemisch der beiden Formen folgende Gleichungen aufstellen, die auch durch den quantitativen Verlauf der Rkk. gestützt werden, wodurch auch die aufgestellte Hypothese gerechtfertigt wird:



Die quantitativen Bestat. ermöglichen unter gewissen Bedingungen die Ermittlung des Gleichgewichtes zwischen beiden Formen, und es zeigt sich, daß Steigerung der Temp. und Abnahme der Wasserkonzentration des Lösungsmittels die Existenz der Enolform begünstigt. Von Einfluß ist vielleicht auch die Natur des Lösungsmittels. Diese Enolform ist verhältnismäßig instabil u. liefert bei der Zers. Benzaldehyd und Benzylmercaptan, Prodd., die entstehen (oder Derivate von ihnen), wenn das Sulfoxyd der Enolform günstigen Bedingungen ausgesetzt wird, z. B. wenn es erhitzt wird mit wasserentziehenden Mitteln wie Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid.

Bei allen Verss. hat sich ein Teil des Sulfoxyds nach Gleichung C. zers., nach welcher 1 Mol. Keto- und 1 Mol. Enolform in Rk. treten. Gleichung D. ist begünstigt durch wasserfreie Lösungsmittel, es treten die Keto- u. die instabile Form in Rk. vor der Einw. von HCl. Mit wasserhaltigen Lösungsmitteln geht das Sulfoxyd hauptsächlich in das Disulfoxyd über, mit wasserfreien hauptsächlich in Benzaldehyd.

Diese Art von *Tautomerie* ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung der einen Form in die andere die *Wanderung des Sauerstoffatoms* im Molekül involviert. — Die Umwandlung der einen Form in die andere kann als das Resultat einer Aufeinanderfolge von intermolekularen Rkk. angesehen werden mit Addition und Verlust von W., wobei jede Stufe von der vorhergehenden sich unterscheidet in der Art der Verb. und der Eliminierung der Bestandteile des W. Der Mechanismus dieser Tautomerie läßt sich durch eine Reihe von reversiblen Reaktionen ausdrücken wie:

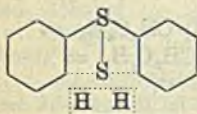


Andere Reaktionen des Benzylsulfoxyds. Beim gelinden Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es gel. und fällt auf Zusatz von W. wieder aus. Bei  $200^\circ$  wird es durch 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 8 Stdn. vollständig zers. hauptsächlich zu Benzaldehyd ( $\frac{1}{3}$ ), ein wenig Mercaptan u.  $\text{H}_2\text{S}$ , Benzyldisulfid ( $\frac{1}{3}$ ) u. Benzylsulfid. Das zeigt, daß es in der Keto- und Enolform reagiert und W. auch hier katalytisch wirkt. — Auch die trockene Destillation (vgl. FROMM, ACHERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 534; C. 1903. I. 706) zeigt durch B. von Benzaldehyd die Enol-, durch leichte B. von  $\text{SO}_2$  die Ketonstruktur an. — Essigsäureanhydrid gibt bei  $150^\circ$  nach 5 Stdn. viel Benzaldehyd, eine Spur Benzylmercaptan, *Benzaldehydbenzylmercaptan* (F. 61<sup>n</sup>) und wahrscheinlich *Benzylacetylsulfid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{COCH}_3$ , stark mercaptanartig riechende Fl., Kp. etwa  $250^\circ$  unter geringer Zers. Das Benzylsulf-

oxyd ist also vollständig in die Enolform übergeführt worden; diese hat sich in Benzaldehyd u. Benzylmercaptan zerlegt, welche sich beide wieder zum Mercaptal verbunden haben; andererseits wirkte Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd ein. — Benzoylchlorid gibt mit Benzylsulfoxyd beim Erhitzen in Ggw. von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ , viel Benzaldehyd und Benzaldehydbenzylmercaptal, weniger Benzylsulfid, Benzylsulfid, Benzylmercaptan, möglicherweise ein wenig Benzoylbenzylsulfid u. höchstens eine Spur Benzylchlorid, was alles für das Reagieren der Enolform spricht. — Bei der Darst. des Benzylsulfoxyds aus Benzylsulfid u.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,3) bilden sich immer beträchtliche Mengen *Benzaldehyd*, was sich auf Zers. der Enolform des Sulfoxyds zurückführen läßt. Wird wenig Sulfoxyd mit wss. Chromsäurelsg. schwach erhitzt, so tritt sofort Benzaldehydgeruch auf. Die rasche Oxydation des Sulfoxyds zu Sulfon durch Chromsäure u.  $\text{KMnO}_4$  in Essigsäurelsg. kann zum Teil durch die Ketonstruktur des Sulfoxyds in den Lsgg. dieser S. bedingt sein. — Die geringe Löslichkeit des Benzylsulfoxyds in W. (etwa 0,4%) ist vielleicht der Enolstruktur zuzuschreiben. — Das Sulfoxyd gibt keine Rk. mit  $\text{FeCl}_3$ , kann nicht alkyliert werden und verbindet sich nicht mit Phenylisocyanat. — Trotz der Formulierung der Enolform als sekundärem Alkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , gelingt es nicht, das Sulfoxyd durch Reduktion des entsprechenden Ketons, des Benzoylbenzylsulfids zu erhalten, da letzteres überaus unbeständig ist u. sich schon bei milder Reduktion zers., anscheinend in Benzaldehyd und Benzylmercaptan. (Proceedings Chem. Soc. 24. 285. [30/12.\* 1908]; Journ. Chem. Soc. London 95. 349–70. März 1909. ARMSTRONG Coll. Newcastle-on-Tyne.)

BLOCH.

J. J. B. Deuss, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenyldisulfid und auf die Thiokresole und über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Thianthren.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 145; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2329; C. 1908. II. 690 und 691.) Um die Ausbeute an Thianthren zu vermehren, ließ der Vf. das  $\text{AlCl}_3$  statt auf Thiophenol auf Phenylsulfid einwirken, welches schon 2 Atome S im Molekül hat. Er hat es dargestellt durch Oxydation von Thiophenol mit Br, beide gelöst in  $\text{CCl}_4$  und krystallisiert aus einem Gemisch von A. und Ä. Er kochte 24 g, gel. in 1 l trockenem Lg., mit 36 g  $\text{AlCl}_3$ , die er im Laufe einer Stunde zufügte, mehrere Stunden lang und erhielt unter  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{HCl}$ -Entw. etwa 50% Thianthren u. etwas Thiophenol, die er von beigemengtem schwefeligem Harz durch mehrmaliges Kochen mit 25%ig.  $\text{NaOH}$  trennte. Die Entstehung von Thiophenol ist ein Beweis für das Freiwerden von H, das zur Erklärung der B. des Thianthrens notwendig ist. Die bessere Ausbeute an Thianthren aus *Phenylsulfid* erklärt sich



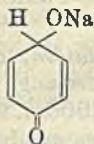
besonders, wenn man für letzteres die *tautomere* Form annimmt (vgl. nebenstehend). — *o*-, *m*- und *p*-Thiokresole geben mit  $\text{AlCl}_3$  nicht Methylthianthren; aus *o*- u. *p*-Thiokresol entstehen in Lg.-Lsg. bis zu 100% *Kresylsulfid* und  $\text{H}_2\text{S}$  und wenig oder gar kein Harz (*o*-Kresylsulfid, F. 64° Kp. 235°; *p*-Kresylsulfid, F. 57,3°, Kp. 175°?); *m*-Thiokresol

gibt in  $\text{CS}_2$ -Lsg. mit  $\text{AlCl}_3$ -Pulver eine schwarze, homogene, stabile M. der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SH}\cdot\text{CH}_3$ , nach deren B.  $\text{AlCl}_3$  seine Wirksamkeit auf *m*-Thiokresol verliert entsprechend BOESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 13; C. 1905. I. 1248).

*Thianthren* gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad oder besser bei ununterbrochenem Erhitzen mit gewöhnlicher  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad während 8 Tagen und 8 Nächten im offenen Kolben neben  $\text{SO}_2$  und etwas Thianthrendisulfoxyd den von GENVRESSE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 409. 1038; C. 96. I. 1128; II. 797) beobachteten roten, in Bzl. wl. Farbstoff, der die *Thianthrendisulfosäure*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_6\text{S}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ , vorstellt. Das K-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{S}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$ , bildet eine weiße, krystallinische Kruste, das mit  $\text{PCl}_5$  eine unl. M

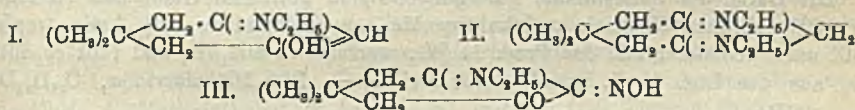
liefert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 136—44. [Februar.] Inst. f. allgem. Chem. Lüttich.) BLOCH.

H. Euler und Ivan Bolin, *Über die Dissoziationskonstanten der Dioxybenzole*. Mittels Messung der Leitfähigkeit ihrer Ammoniumsalze wurden die Dissoziationskonstanten der drei Dioxybenzole bestimmt:  $K \cdot 10^{10} = 3,3$  für die o-, = 3,6 für die m-, u. 1,1 für die p-Verb. bei 18°, 0,57 für die p-Verb. bei 0°. Bei der Salzbildung des Hydrochinons und Brenzcatechins tritt eine intensive Färbung auf, welche auf die Umlagerung des Moleküls in eine chinoide Form schließen läßt. Die Struktur des Hydrochinonsalzes wäre etwa wie nebenstehend angegeben. Auch Benzochinon kann als schwache S. fungieren ( $K_s > 10^{-19}$ ). Seine Alkalisalze zerfallen, bei Ausschluß von Sauerstoff, in Hydrochinon u. ein saures, höher polymerisiertes Oxydationsprod. Hierin zeigt sich somit eine Analogie mit den aromatischen Aldehyden. Die saure Eigenschaft kommt zweifellos allen Chinonen zu, so daß wir die Chinone, da sie nach Unterss. von BAeyer u. KEHRMANN auch mit SS. Salze bilden, zu den amphoterer Elektrolyten zu rechnen haben.



Im Gegensatz zu den von OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. 3. 418) bei Carbonsäuren gefundenen Regelmäßigkeiten ist Resorcin stärker dissoziiert als Brenzcatechin, und es scheint sich zu bestätigen, daß *p*-Nitrophenol ein wenig stärker ist als *o*-Nitrophenol. Als Mittelwerte aller Messungen von K wurden gefunden für die o-Verb.:  $5,6 \cdot 10^{-8}$ , für die p-Verb.:  $5,8 \cdot 10^{-8}$  bei 18°. Für die m-Verb. hat H. LUNDÉN gefunden  $4,4 \cdot 10^{-9}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 71—77. 23/3. 1909. [24/11. 1908.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) LEIMBACH.

Paul Haas, *Die Kondensation des Dimethyldihydroresorcins mit Äthylamin*. Aus Dimethyldihydroresorcin u. Äthylamin entsteht 3-Oxy-5-äthylimino-1,1-dimethyl- $\Delta^3$ -cyclohexen (I), während das entsprechende Diäthyliminoderivat (II), aus Chlor-dimethylcyclohexenon erhalten werden kann. Beide Verb. werden durch salpêtrige S. in 4-Oximino-5-äthylimino-1,1-dimethylcyclohexan-3-on (III.) umgewandelt, das bei der Hydrolyse Isonitrosodimethyldihydroresorcin (Journ. Chem. Soc. London 91. 1438; C. 1907. II. 1334) bei der Reduktion mit Sn u. HCl Aminodimethyldihydroresorcin (l. c.) liefert.



Experimentelles. Bei 5-stdg. Erhitzen von 20 g Dimethyldihydroresorcin in 25 g A. mit 24 g einer 33%ig. alkoh. Lsg. von Äthylamin u. Eindampfen der Lsg. erhält man 3-Oxy-5-äthylimino-1,1-dimethyl- $\Delta^3$ -cyclohexen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$  (I.), Tafeln aus Aceton + PAe., F. 118—120°, ll. in A., Chlf., l. in Aceton, Bzl., h. W., wl. in Ä., unl. in PAe.;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. braunrot. Chlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ , farblose Prismen aus A. + Ä., F. 168—170° (nach dem Erweichen bei 166°). Chlorplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe, vierseitige Tafeln aus A. + Ä., F. 185 bis 186°. — 4-Oximino-5-äthylimino-1,1-dimethylcyclohexan-3-on,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$  (III.), entsteht bei tropfenweisem Zusatz von verd. HCl zu einer Suspension von 2 g Äthyliminoverb. in einer gekühlten Lsg. von 1,5 g  $\text{KNO}_3$  in 15 ccm W. bis zum Auftreten der Jodkaliumstärkerk., carminrote Tafeln aus W. mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , F. 152 bis 153° (Zers.); wird im Vakuum unter Verlust des W. blau, ll. in h. W., l. in k. W., ll. in A., Aceton, Chlf., Essigester mit blauer Farbe, l. in Bzl. mit roter Farbe;  $\text{FeSO}_4$  färbt die neutrale, wss. Lsg. blau; beim Erwärmen mit 20%ig. KOH ent-

steht eine braune Lsg., welche unter B. von Äthylamin und der K-Verb. des Isodinitrodimethyldihydroresoreins blau wird. — 10 g Chlordimethylcyclohexanon liefern beim 3-stdg. Erhitzen mit 28 g einer 33%ig. alkoh. Lsg. von Äthylamin auf 100° und Eindampfen die sll. Base II., die in das *Chloroptatinat*,  $(C_{13}H_{22}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , gelbe, hexagonale Tafeln aus A., F. 208° (Zers.), verwandelt wurde. (Journ. Chem. Soc. London 95. 421—24. März. London, SE. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.)  
FRANZ.

Alfred Senier und Frederick George Shephard, *Salical-m-toluidin*, eine neue phototropische Verbindung; *Salicalamine*: *Salicylamide*. In Fortsetzung der Unterss. über Acridinsynthesen (Journ. Chem. Soc. London 93. 63; C. 1908. I. 963) wurden einige Salicalamine und Salicylamide dargestellt, doch gelang es nur beim Salicyl-m-toluidid, eine geringe Menge Acridon zu erhalten. Unter den Salicalaminen ist das Derivat des m-Toluidins durch die Eigenschaft der Phototropie (MARCKWALD, Ztschr. f. physik. Ch. 30. 140; C. 99. II. 953) ausgezeichnet, denn die aus Lsgg. sich ausscheidenden gelblichen Krystalle werden im Sonnenlicht schnell tieforange und verlieren diese Farbe im Dunkeln langsam wieder. Diese umkehrbare Rk. wird durch die stark brechbaren Strahlen hervorgerufen; in Lsg. tritt sie nicht ein. Triboluminescenz oder Phosphorescenz konnten nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist die Phototropie auf Isomerie zurückzuführen (STOBBE, LIEBIGS Ann. 359. 1; C. 1908. I. 2167).

Experimentelles. Die *Salicalamine* wurden aus Salicylaldehyd u. den entsprechenden Aminen, teilweise unter geringem Erwärmen, dargestellt. *Salical-m-toluidin*,  $C_{14}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , Prismen aus Methylalkohol, F. 39,5° (korr.), sll. in organischen Fl.; zeigt Phototropie. — *Salical-m-4-xylylidin*,  $C_{15}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , hellgelbe Nadeln, F. 30—31° (korr.), ll. in organischen Solvenzien. — *Salical-p-xylylidin*,  $C_{15}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , gelbe Tafeln aus verd. A., F. 107—108° (korr.), ll. in organischen Fl. — *Salical-ψ-cumidin*,  $C_{18}H_{17}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_3$ , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 71° (korr.), ll. in organischen Fl. — *Salical-α-naphthylamin*,  $C_{17}H_{13}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$ , dunkelorange Prismen aus Methylalkohol, F. 45,5° (korr.), sll. in organischen Fl.

Zur Darst. der *Salicylamide* läßt man  $PCl_5$  in geringem Überschuß zu einem auf 100° erhitzten Gemisch molekularer Mengen Salicylsäure und Amin tropfen, gießt nach beendeter Rk. das Prod. in W., verreibt es mit W. und fällt es durch  $CO_2$  aus der Lsg. in k., verd., wss.  $NaOH$ . — 2(4)-*Methylacridon*,  $C_{14}H_{11}ON$ ,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_5 \cdot CH_3$ , aus Salicyl-m-toluidid, liefert beim Sublimieren gelbe Krystalle, F. 312° (unkorr.). — *Salicyl-m-toluidid*,  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , farblose Prismen aus A., F. 135—136° (korr.), ll. in A., Bzl., Chlf., PAe., Eg. — *Salicyl-m-4-xylylidid*,  $C_{15}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , farblose Nadeln aus A., F. 143° (korr.), ll. in A., Essigester, Chlf., Bzl., wl. in PAe., Ä. — *Salicyl-p-xylylidid*,  $C_{15}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , farblose Prismen aus A., F. 164° (korr.), swl. in Bzl., Chlf., PAe., ll. in A., Aceton, Essigester. — *Salicyl-ψ-cumidid*,  $C_{18}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_3$ , farblose Nadeln aus A., F. 188—189° (korr.), wl. in Ä., Bzl., l. in A., Chlf., sll. in Aceton. — *Salicyl-α-naphthalid*,  $C_{17}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ , farblose Prismen aus A., F. 182—183° (korr.), wl. in PAe., ll. in A. — *Salicyl-β-naphthalid*,  $C_{17}H_{13}O_2N$ , farblose Nadeln aus A., F. 188—189° (korr.). Na-Verb.,  $Na \cdot C_{17}H_{13}O_2N + 5H_2O$ , Nadeln aus W., swl. in k. W., ll. in A.; wird beim Erwärmen mit W. hydrolysiert. (Journ. Chem. Soc. London 95. 441—45. März. Galway. Univ. College.)  
FRANZ.

Martin Onslow Forster, *Die Triazogruppe*. Teil IX. *Umwandlung des Cinnamoylazoimids in Cinnamenylcarbimid (Cinnamenylisocyanat)*. (Teil VIII., S. 1316.) Cinnamoylazoimid,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N_3$ , zerfällt beim Erwärmen in Bzl. glatt in Stickstoff und Cinnamenylcarbimid,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot N : C : O$ . Diese Rk. scheint eine allgemeine zu sein, nach welcher die *Isocyanate* bequem aus den *Säureaziden* dargestellt werden können. Sie erklärt auch in einfacher Weise die von CURTIUS gemachten Beobachtungen, daß die Säureazide unter N-Entw. mit W., Alkoholen und Aminen Prodd. liefern, die auch aus den Isocyanaten erhalten werden. Offenbar hat nun CURTIUS einige Isocyanate selbst in Händen gehabt. So dürfte die Verb.  $C_9H_9ON_3$  (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 265) F. 98°, *Hippenylcarbimid* sein während die als wahrscheinlich *polymeres Carbanil der Hippursäure* bezeichnete Substanz, F. 233°, vielleicht die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle NH$  hat. Auch die

bei der Abspaltung von  $\frac{2}{3}$  des Azidstickstoffs aus Säureaziden erhaltenen festen Rückstände (Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 230; C. 1904. II. 1462) werden wohl als Isocyanate anzusprechen sein. Daß Azide der Kohlensäure, Oxalsäure und der Sulfosäuren diese Rkk. nicht zeigen, sondern leicht  $HN_3$  hydrolytisch abspalten, wird nun verständlich, da bei diesen Aziden keine Isocyanatbildung möglich ist. Nun hat kürzlich WIELAND (S. 1150) zur Erklärung der Azidrk. *Nitriloxyde* als Zwischenstufen angenommen; dem steht aber das den Säureaziden ähnliche Verhalten des Benzylazids (CURTIUS, DARAPSKY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 428; C. 1901. II. 212) entgegen. Die B. von *Alkylcarbaminsäureestern* beim Kochen von *acylierten Hydroxamsäuren* (THIELE, PICKARD, LIEBIGS Ann. 309. 189; C. 99. II. 909) ist wohl auch durch intermediäre B. von Isocyanaten zu erklären:  $X \cdot C(OH) : N \cdot O \rightarrow X \cdot CO \cdot NH \cdot COR - HOR \rightarrow X \cdot N : C : O$ , wie auch die Umwandlung von Phenylsemicarbazid in Phenylazoimid (DARAPSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3033; C. 1907. II. 690).

Experimentelles. *Cinnamoylazoimid*,  $C_9H_9ON_3$ , aus 25 g Natriumazid bei 6stdg. Schütteln mit einer Lsg. von 50 g Cinnamoylchlorid in 300 ccm trockenen A.; man filtriert, zieht mit W. aus und trocknet; sechsseitige Tafeln aus PAe., F. 86° (unter N-Entw.), ll. in Bzl., Essigester, Aceton, Chlf., A.;  $H_2SO_4$  zers. unter Aufschäumen; alkoh. KOH hydrolysiert zu Zimtsäure und Stickstoffwasserstoffsäure. — *Cinnamenylcarbimid*,  $C_9H_9ON$ , aus 5 g Cinnamoylazoimid beim Erwärmen in 25 ccm Bzl. unter Ausschluß von Feuchtigkeit; beim Aufhören der N-Entw. fügt man noch 5 g Azoimid hinzu und dampft nach dessen Zers. ein; farblose Fl.,  $Kp_{13}$  107°,  $D_{17}^{17}$  1,101. — *Cinnamenylcarbaminsäuremethylester*,  $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , Tafeln aus Bzl., F. 126°, ll. in Aceton, Essigester, l. in Chlf., A., Methylalkohol, zl. in Bzl., wl. in PAe., (vgl. THIELE, PICKARD, l. c.) — *Cinnamenylcarbaminsäureäthylester*, weiße Nadeln aus PAe., F. 87°. — *Cinnamenylphenylcarbimid*,  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Cinnamenylcarbimid und Anilin in Bzl., farblose Prismen aus A., F. 217°, wl. in sd. A. unl. in PAe., k. Bzl. — *Cinnamenylpiperidylcarbimid*,  $C_{11}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$ , farblose Warzen aus Bzl., F. 140°, l. in Aceton, Chlf., Essigester, A., swl. in Lg.; zersetzt sich beim Aufbewahren; die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist rot. — *Cinnamenylphenylsemicarbazid*,  $C_{12}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus je 1 Mol. Cinnamenylcarbimid u. Phenylhydrazin in Bzl., weiße Nadeln aus Aceton, F. 221° (Gasentw.), unl. in Lg., wl. in sd. A., Bzl., zl. in sd. Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 95. 433—39. März. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

Carl W. Haarmann, *Über Caryophyllen*. Als Vf. in ein auf 0—5° erhaltenes Gemisch von 50 g *Caryophyllen* mit 200 ccm W. die für  $O_3$  berechnete Menge

5%ig. wss.  $KMnO_4$ -Lsg. innerhalb 10 Stdn. eintropfen ließ und die Fl. dann bis zum Verschwinden der roten Farbe durchrührte, konnte er ein allmählich krystallisierendes Gemenge von Säuren ausäthern; nachdem die Oxydation mit dem Filtrat wiederholt worden war, betrug die Gesamtausbeute 35–40% vom angewandten Sesquiterpen, während DEUSSEN (S. 856) bei demselben Verf. nur 5% erzielte, da er wahrscheinlich zu wenig  $KMnO_4$  anwendete. Das Hauptprod. war ein *Glykol*  $C_{14}H_{22}O_4$  (nach DEUSSEN:  $C_{15}H_{22}O_4$ ) vom F.  $120^\circ$  und  $Kp_{10}$   $210^\circ$ , das mit alkal. Bromlsg. sofort *Bromoform* abspaltete u. mit freiem  $NH_2 \cdot OH$  allmählich ein *Oxim*  $C_{14}H_{22}O_4N$  (Krystalle aus W., F.  $188,5^\circ$ ) lieferte. — Beim Kochen mit 1%ig.  $H_2SO_4$  verlor das Glykol 1 Mol.  $H_2O$  unter B. einer mit Hydroxylamin nicht mehr reagierenden *Verb.*  $C_{14}H_{20}O_3$  (Öl vom  $Kp_{30}$   $193^\circ$ ). — Durch Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. ging das Glykol fast quantitativ in einen *Aldehyd*  $C_{14}H_{20}O_4$  über; Krystalle aus Aceton; F.  $156$ – $157^\circ$ ; ll. in Chlf., Essigester; wl. in Aceton, A., Ä.; unl. in W., Bzn.; das *Monophenylhydrazon* schm. bei  $167^\circ$ . — Oxydiert man das Glykol mit der gleichen Menge  $KMnO_4$  in Aceton + W., so geht etwa die Hälfte in eine *Säure*  $O_{14}H_{20}O$ , über, die man auf demselben Wege auch aus dem Aldehyd  $C_{14}H_{20}O_4$  erhalten kann. Krystalle aus Chlf.; F.  $124^\circ$ . Das Na-Salz ist wl.; dies würde für eine  $\alpha$ -Oxysäure sprechen, doch gab das mit  $PbO_3$  erhaltene neutrale Öl keine Ketonrkk. Durch Kochen mit Alkali wird die S. nicht verändert, sie kann auch keine Lactonsäure sein; mit alkal. Bromlsg. spaltet sie  $CHBr_3$  ab, wobei gleichzeitig geringe Mengen einer bei  $149^\circ$  schm. Säure entstehen. Die Oxydation mit  $KMnO_4$  ergab (ebenfalls nur kleine Mengen) einer bei  $100$ – $101^\circ$  schm. Säure. — Aus den Oxydationsprodd. des Glykols mit der doppelten Menge  $KMnO_4$  bei  $50^\circ$  ließen sich eine aus Essigester und Bzn. krystallisierende Säure vom F.  $201$ – $202^\circ$  und (etwas reichlicher) eine aus Essigester krystallisierende Säure vom F.  $162^\circ$  isolieren.

Von den folgenden Oxydationsprodd. des Caryophyllens ist es noch unsicher, ob sie auch aus dem Glykol  $C_{14}H_{22}O_4$  erhalten werden können. — Eine von DEUSSEN ebenfalls erwähnte, bei  $186^\circ$  schm. *Säure*  $C_{10}H_{18}O_3$  fällt beim Ansäuern der Oxydationslaugen mit Essigsäure aus; sie hat den  $Kp_{30}$   $195$ – $197^\circ$  u. spaltet mit alkal. Bromlsg. quantitativ *Bromoform* ab. — Befreit man den Ätherextrakt der sauren Oxydationsprodd. des Sesquiterpens zunächst mittels  $NaHCO_3$  von den starken SS. und dampft ihn dann ein, so hinterbleibt ein allmählich Krystalle absetzendes Öl. Die festen Anteile scheiden sich aus Bzl. mit Krystallbenzol, aus Wasser mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  ab; diese gegen  $KMnO_4$  ziemlich beständige, aus h.  $NaOH$  unverändert wieder ausfallende *Verb.* hat die Formel  $C_{11}H_{18}O_3$ . — Die weitere Oxydation der fl. SS. aus dem Caryophyllen mit  $KMnO_4$  bei  $100^\circ$  gab eine vielleicht mit  $\alpha, \alpha$ -*Dimethylbernsteinsäure* identische, bei  $143^\circ$  schm. *Säure*  $C_6H_{10}O_4$ , deren *Anilsäure* den F.  $186^\circ$  zeigte. — Wurde Caryophyllen in Chlf. 4 Stdn. mit Ozon behandelt, so ergab sich ein Gemisch von *Ozoniden*  $C_{15}H_{24}O_6$  und  $C_{15}H_{22}O_7$ , das beim Zers. durch sd. W. jedoch nur Harze lieferte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1062–67. 24/4. [11/3.] Holzminden. Lab. von HAARMANN & REIMER.) STELZNER.

H. Ramsay, *Krystalle des Sesquiterpenalkohols,  $C_{15}H_{24}O$  (Juniperol), aus Wachholderrindenöl.* Darsteller MATTSSON, aus Wachholderrinde durch Dest. mit Wasserdampf, und zwar aus dem unter einem Drucke von 8 mm zwischen  $130$  und  $155^\circ$  siedenden Anteile. Triklin,  $0,7243 : 1 : 0,7574$ ,  $\alpha = 90^\circ 14'$ ,  $\beta = 103^\circ 30'$ ,  $\gamma = 90^\circ 5'$ . Dicke Tafeln, optisch negativ. F.  $107^\circ$ . D.  $1,0116$ . In W. unl. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 281–82. 6/4. Helsingfors.) ETZOLD.

Armand Gautier, *Über die krystallisierten Chlorophylle.* Zu den Arbeiten von WILLSTÄTTER u. BENZ über diesen Gegenstand (LIEBIGS Ann. 358. 267; C. 1908. I. 1277) führt der Vf. an, daß er im Jahre 1877 zum ersten Mal reines u. krystalli-



siertes Chlorophyll erhalten hat, als er es aus seiner unreinen alkoh. Lsg. mit Tierkohle abschied und im Dunkeln in wasserfreiem Ä. krystallisieren ließ. Die erste Probe hiervon zeigte er am 20. Juli 1877 in der Soc. chimique vor, eine andere, aus  $\text{CS}_2$  krystallisierte Probe blieb 6 Monate in der Weltausstellung von 1878. Es waren  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  cm lange schwärzlichgrüne Krystalle von weicher Konsistenz, ähnlich Fetten und Lecithinen, welche sich am Licht und in der Luft langsam entfärbten (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 89. 861; C. 80. 37). Der Vf. zeigte auch, daß dieses Chlorophyll entgegen der allgemeinen Annahme vollständig eisenfrei war, hingegen merkliche Mengen *Magnesium* enthielt, welche sich in den Aschen als Phosphat fanden, ebenso *Phosphor*, welche beide integrierende Teile des Moleküls zu bilden scheinen (wie Fe im Hämatin und P in den Lecithinen) weil das sie enthaltende krystallisierte Chlorophyll leicht und vollständig l. ist in wasserfreiem Ä., Chlf. u.  $\text{CS}_2$ . Auch auf die Analogie zwischen Chlorophyll mit den Lecithinen und dem aus dem Hämatin entstehenden Bilirubin wies der Vf. hin u. darauf, daß die Chlorophylle unter sich verschieden seien, z. B. das aus Dikotyledonen sich unterscheidet von dem Chlorophyll aus Monokotyledonen. Diese Ansichten sind durch die Unterss. von ÉTARD und durch die neueren Unterss. bestätigt worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 319—20. 5/4.)

BLOCH.

Emil Abderhalden und Florentin Medigresanu, *Beitrag zur Kenntnis des Oxyhämoglobins verschiedener Tierarten*. 1. Mitteilung. Vf. stellten *krystallisiertes Oxyhämoglobin aus Gänseblut* dar. Die durch Zentrifugieren und Waschen mit isotonischer NaCl-Lsg. vom Serum befreiten Blutkörperchen wurden mit der 2fachen Menge W. auf  $37^\circ$  erwärmt. Die von den gallertigen Klumpen abfiltrierte Lsg. wurde in der Kälte mit Ä. geschüttelt, von allfälligen Abscheidungen nochmals filtriert und das Filtrat unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren mit  $\frac{1}{4}$  Vol. 90%igem A. versetzt. Oft erfolgt nach kurzem Stehen bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  Krystallisation. Das Umkrystallisieren erfolgt durch Lösen der Krystalle in 2 Vol. W. von  $37^\circ$  u. Wiederholung des Zusatzes von  $\frac{1}{4}$  Vol. A. unter den gleichen Bedingungen. Das Absaugen der in W. ll. Krystalle muß bei niedriger Temp. vorgenommen werden. Die Analyse ergab: 54,11% C; 6,83% H; 16,58% N; 0,65% S; 0,51% Fe. *Phosphor* ist nur in Spuren (0,0059%) vorhanden und scheint kein Bestandteil des reinen Oxyhämoglobins zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 165—69. 3/4. [5/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium*. XI. Teil. *Silicotetrapyrrol*. (X. Teil: Journ. Chem. Soc. London 89. 397; C. 1906. I. 1692.) Silicotettrachlorid und Pyrrol, die sich nicht miteinander mischen, reagieren selbst beim Erwärmen nicht miteinander. Auch in Bzl., das beide Körper löst, entsteht nur langsam etwas Tripyrrol u. ein Additionsprod. von  $\text{SiCl}_4$  und Pyrrol. Durch diese hohe Indifferenz gegen  $\text{SiCl}_4$  unterscheidet sich Pyrrol scharf vom Anilin. Schließlich gelang die Darst. von Silicotetrapyrrol durch Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit Pyrrolkalium. — *Pyrrolkalium* erhält man am besten durch Eintragen von 11 g K in kleinen, blanken Stücken in das Gemisch von 20 ccm Pyrrol u. 160 ccm Lg. ( $\text{Kp. } 110^\circ$ ), indem man anfangs kühlt, schließlich aber so weit erhitzt, daß noch unverbrauchtes K geschm. ist; nach beendeter Rk. filtriert man schnell, wäscht mit niedrig sd. PAe., trocknet im H-Strom u. bewahrt das Prod. vor Feuchtigkeit geschützt auf. — Zur Mäßigung der sehr lebhaften Rk. arbeitet man in Ggw. von PAe.,  $\text{Kp. } 60-65^\circ$ ; zu 21 g Pyrrolkalium, in ca. 100 ccm PAe. fein aufgeschlämmt, fügt man unter starker Kühlung langsam 8,5 g  $\text{SiCl}_4$  in 50 ccm PAe., läßt die Mischung in Ggw. von wenig überschüssigem Pyrrolkalium über Nacht stehen und trennt das Silicotetrapyrrol von KCl durch Extraktion mit PAe. im SOXHLETSchen App.; *Silico-*

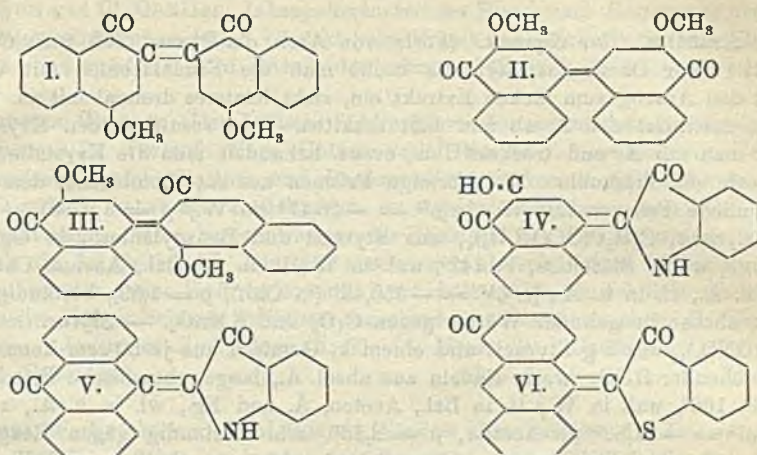
*tetrapyrrol*,  $C_{18}H_{18}N_4Si = Si(NC_4H_4)_4$ , bildet farblose Prismen aus PAe., F. 173,4° (korr.), wl. in k. PAe., ll. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , Ä.; zers. sich in A. oder in Ggw. von W.; verkohlt beim Erhitzen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 279. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 505—8. März. London. The DAVY-FARADAY Lab.) FRANZ.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium*. XII. Teil. *Die Einwirkung von Siliciumchloroform auf Pyrrolkalium*. Siliciumchloroform und Pyrrolkalium (vgl. vorst. Ref.) reagieren sehr heftig miteinander, so daß man nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zu greifbaren Prodd. kommen kann. Der Reaktionsverlauf entspricht stets dem Verhalten des  $SiCl_4$ , indem Cl durch den Pyrrolrest ersetzt wird; eine cyclische Si-Verb., die dem aus Pyrrolkalium u. Chlf. entstehenden Pyridinderivat entsprechen würde, konnte nicht beobachtet werden. — Bei der Temp. eines Gemisches von fester  $CO_2$  u. A. reagiert mit 2 Vol. PAe. (Kp. 65°) verd.  $SiHCl_3$  lebhaft mit Pyrrolkalium; nach 4-tägigem Stehen destilliert man die rauch. Fl., bis Kp. 140° erreicht ist, u. dann weiter bei 50 mm; hierbei erhält man das *Mono-pyrrolderivat des Siliciumchloroforms*,  $SiHCl_2 \cdot NC_4H_4$ , Kp.<sub>60</sub> 135°. — Das *Tripyrrolderivat*,  $SiH(NC_4H_4)_3$ , entsteht, wenn man mit Hilfe eines H-Stromes 15 g  $SiHCl_3$  langsam in eine Suspension von 40 g Pyrrolkalium in PAe einführt, und alle bis Kp.<sub>90</sub> 220° flüchtigen Körper abdestilliert; es hinterbleibt hierbei als dunkelgrüne, nicht unzers. sd. Fl., l. in PAe., Bzl.,  $CS_2$ , die durch A., W., Säuren und Basen schnell zers. wird. (Proceedings Chem. Soc. 24. 279—80. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 508—12. März. London. The DAVY-FARADAY Lab.) FRANZ.

J. Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Silicium*. XIII. Teil. *Siliciumhalogenide und Pyridin, Acetonitril etc.* Bei Zusatz von 35 g Siliciumtetrabromid zu einem schwach erwärmten Gemisch von 64 g Pyridin und 2 Vol. Bzl. u. 1-stdg. Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade entsteht *Verb.*  $SiBr_4 \cdot 2C_5H_5N$ , weißes, amorphes Pulver, das an der Luft raucht u. durch W. zers. wird. — Aus 8,5 cem Acetonitril und 6,2 cem Siliciumtetrabromid erhält man bei längerem Stehen *Verb.*  $SiBr_4 \cdot 2(CH_3 \cdot CN)$ , krystallinische M., die an der Luft raucht, beim Erhitzen in die Komponenten zerfällt und durch W. zers. wird. — Propionitril lieferte kein einheitliches Additionsprod., Benzonitril scheint mit  $SiBr_4$  nicht zu reagieren. (Proceedings Chem. Soc. 24. 280. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 512—14. März. London. The DAVY-FARADAY Lab.) FRANZ.

P. Friedländer, *Zur Kenntnis und Nomenklatur der Zweikernchinone*. Die vom Vf. für Farbstoffe, die den Komplex:  $\begin{matrix} OC & & CO \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ X & & Y \end{matrix}$  in zwei Ringsystemen enthalten, eingeführte Bezeichnung „*indigoide Farbstoffe*“ soll nicht so sehr die substantiellen als die konstitutionellen Eigenschaften hervorheben. Die Beständigkeit dieser Farbstoffe hängt ab von der Stabilität der Ringe mit obiger Gruppe; diese variiert nicht nur bei halb- oder ganz aliphatischen Repräsentanten stark, sondern auch bei aromatischen und wird bei letzteren auch durch Substitution stark beeinflusst. — Für Verbb. vom Typus I., II. u. III. hat DECKER (LIEBIGS Ann. 362. 320; C. 1908. II. 1367) die korrekte Bezeichnung „*Zweikernchinone*“ gewählt, die aber nicht gut die Zus. der einzelnen Verbb. auszudrücken gestattet und nicht internationaler Natur ist. Vf. schlägt vor, Verbb. vom Typus I. weiter als „*indigoide*“ zu bezeichnen und für die Farbstoffe vom Typus II. u. III. den Namen „*Lignone*“ anzuwenden (abgeleitet von Cörolignon, dem bekanntesten p,p-ständigen Zweikernchinon). Die Verkettungsstelle der beiden Kerne würde dann mit einer Zahl bezeichnet, von der aus Substituenten nach ihrer Stellung gezählt werden. Für Farbstoff II. ergibt sich die Bezeichnung Bis-3-methoxynaphthalinlignon, für

Cörulignon selbst Bis-3,5 dimethoxybenzolignon. — Es werden einige Indolignone der Naphthalin- und Anthracenreihe beschrieben, deren Darst. u. Eigenschaften sich dann der isomeren indigoiden Farbstoffe anschließen. Soweit sie den Indolrest enthalten, zeigen sie auch die charakteristische Aufspaltbarkeit in Anthranilsäure u. den entsprechenden Oxyaldehyd. Ihre Nuance ist etwas röter als die der indigoiden.



*2-Indol-3-oxo-1-naphthalenindolignon*,  $C_{19}H_{11}O_3N$  (IV.), entsteht durch Eingießen einer Lsg. von Isatinchlorid in die k. Lsg. einer äquivalenten Menge 1,2-Dioxy-naphthalin. Metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln (aus sd. Solventnaphtha) oder bronceglänzende Nadelchen (aus Eg.), wl. in Ä., Lg., Bzl., etwas leichter in h. A. und Eg. mit violetter Farbe. Dunkelgrün l. in verd. Sodalsg. und  $NH_3$ , olivgelb in verd. NaOH. Bei längerem Kochen mit letzterer erfolgt Aufspaltung; der hierbei vermutlich entstehende 1,2-Dioxy-4 naphthaldehyd ist sehr oxydabel in alk. Lsg., die sich an der Luft schnell braun färbt. Der Farbstoff IV. zieht grünblau auf mit Chrom, Eisen oder Tonerde gebeizte Baumwolle, besonders intensiv auf Cerbeize. — *2-Indol-9-anthracenindolignon*,  $C_{22}H_{13}O_3N$  (V.), aus einer Bzl.-Lsg. von Isatinchlorid (7 g Isatin) mit 10,5 g Anthranol in 200 ccm Bzl. bei 65°. Dunkel bräunlichrote Kryställchen (aus Solventnaphtha), u. Mk. rubinrot durchsichtig; zll. in h. Lösungsmitteln (blauschichtig rot in A. und Eg., orangerot in Bzl. und Chlf.), wl. in Ä. u. Lg. Gelbstichigoliv, l. in k. konz.  $H_2SO_4$  ohne Veränderung; beim Erhitzen erfolgt Zers. unter Braunfärbung. Auch gegen HCl ist der Farbstoff in h. Eg. empfindlich. Beim Kochen mit 10%ig. NaOH geht er unter allmählicher Zers. mit brauner Farbe in Lsg. Mit alkal. Hydrosulfit entsteht eine orangegelbe Küpe, die sich an der Luft mit einer roten Blume bedeckt. — Zur Darst. von *2-Thioanthracen-9-anthracenindolignon*,  $C_{22}H_{13}O_2S$  (VI.), erhitzt man 3 g Dibromoxythionaphthen u. 2 g Anthranol in möglichst wenig Acetylentetrachlorid auf etwas über 100°. Glänzende, bräunlichrote Nadeln (aus sd. Bzl.), F. 219°; zers. sich bei höherem Erhitzen zum größten Teil. Zll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit ziegelroter Farbe. K. konz.  $H_2SO_4$  l. olivgelb ohne Veränderung; alkal. Hydrosulfitlag. gibt eine orangegelbe Küpe, die sich an der Luft mit einer ziegelroten Blume bedeckt. Der Farbstoff entsteht auch durch Erhitzen von Dibromanthranol mit Oxythionaphthen in einem indifferenten Lösungsmittel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1058—62. 24/4. [8/3.])

HÖHN.

E. Goldsmith, *Einige Notizen über Chinin und verwandte Alkaloide*. Geschichtliche Darst. der Gewinnung von Chinin und Beschreibung der Methoden zur Unters.

von Chinarinde und zur Isolierung der verschiedenen in ihr enthaltenen Alkaloide. (Journ. Franklin Inst. 167. 90—98. Februar.) HENLE.

### Physiologische Chemie.

Y. Asahina, *Über Styracit*. (Forts. von Arch. der Pharm. 245. 325; C. 1907. II. 1431.) Zur Darst. des Styracits kocht man die Fruchtschalen mit W. aus, dampft den Auszug zum dicken Extrakt ein, zieht letzteres dreimal mit sd. 90%ig. A. aus, destilliert den A. ab und läßt erkalten. Den resultierenden Krystallbrei wäscht man mit A. und trocknet ihn, event. behandelt man die Krystalle in wss. Lsg. noch mit Tierkohle. Nadelförmige Prismen aus A., rhombische, dem Bittersalz ähnliche Prismen aus W.,  $[\alpha]_D^{12} = -56,47^\circ$  (in W.,  $p = 1,9794$ ). — *Tetra-benzoylstyracit*,  $C_6H_5O(OCOC_6H_5)_4$ , aus Styracit und Benzoylchlorid in Ggw. von Kalilauge, weiße Blättchen, F.  $142^\circ$ , unl. in W., ll. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Eg., wl. in k. A., zl. in h. A.,  $[\alpha]_D^{17} = -150,42^\circ$  (in Chlf.,  $p = 1,59$ ), beständig gegen sd. W., ebenso in gelinder Wärme gegen  $CrO_3$  und  $KMnO_4$ . — *Styracittetranitrat*,  $C_6H_5O(ONO_2)_4$ , aus 5 g Styracit und einem k. Gemisch aus je 50 ccm konz.  $H_2SO_4$  und rauchender  $HNO_3$ , weiße Nadeln aus absol. A., lange, rhombische Prismen aus Chlf., F.  $106^\circ$ , unl. in W., ll. in Bzl., Aceton, Ä. und Eg., wl. in k. A., zl. in h. A.,  $[\alpha]_D^{17} = -31,82^\circ$  (in Aceton,  $p = 3,16$ ), sehr beständig gegen Reagenzien, explodiert durch Schlag heftig. — *Styracitdischwefelsäure*, erhalten durch Einw. von 40 ccm konz.  $H_2SO_4$  auf 10 g Styracit in der Kälte; Ba-Salz,  $C_6H_5O_6(SO_3)_2Ba$ , weißes Pulver. — Bei der Oxydation mittels  $HNO_3$  liefert das Styracit Oxalsäure. — Die Ggw. von 4 OH-Gruppen im Mol. des Styracits und die Umwandlung des letzteren in sekundäres Hexyljodid durch HJ haben den Vf. veranlaßt, den Styracit als einen *Monoanhydrohexit*,  $C_6H_8O(OH)_4$ , zu betrachten. (Arch. der Pharm. 247. 157—60. 3/4. Tokio. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Robert H. Lott, *Die Frucht von Viburnum nudum*. Die Unters. der in der Umgebung von Sylvan Beach, New York, gesammelten Früchte von *Viburnum nudum* ergab die Ggw. von Fructose, Dextrose, eines Öles aus der Gruppe des Kastoröles, welches D. 0,9353 und Kp.  $82^\circ$  zeigte und bei der Verseifung Cholesterin, Ölsäure und Leinölsäure lieferte, von Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure; in der Asche wurden Al, Fe, Ca, Mg, K, Na,  $SiO_2$ ,  $SO_2$  und  $P_2O_5$  gefunden. (Chem. News 99. 169—71. 8/4. CORNELL College.) HENLE.

W. Palladin, *Zur Atmungstheorie der Pflanzen*. (Vgl. S. 1419.) Vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung von Material älterer Forscher und dem in mehrfachen eigenen Arbeiten niedergelegtem. Alle Atmungsvorgänge zerfallen in: 1. primäre,  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ , anaerobe Atmung, die ohne Mithilfe von Luftsauerstoff vor sich geht u. einen einfachen Zerfall vorstellt; 2. sekundäre,  $2C_2H_6O + 6O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$ . — Betreffs der primären Vorgänge zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. alle primären Atmungsvorgänge sind anaerobe, 2. diese werden durch Enzyme verursacht, 3. der Reaktionsvorgang besteht, ähnlich den chemischen Vorgängen bei der trockenen Dest., aus abwechselnden Reduktions- und Oxydationsvorgängen auf Kosten des in den organischen Verb. der Zelle vorkommenden Sauerstoffs, 4. außer Glucose können auch andere Verb. für die Atmung in Betracht kommen, 5. außer A. können auch andere Verb. entstehen, 6. die anaerobe Atmung führt stabile, der direkten Oxydation nicht zugängliche Verb., in äußerst leicht oxydierbare über, 7. A. entsteht nur bei der anaeroben Atmung (künstlich hervorgerufen), 8. bei der normalen Atmung an der Luft geht die

anaerobe Atmung nicht bis zur B. von A., sondern schon frühere Zerfallsprodd., labile Zwischenprodukte, werden der Oxydation unterworfen, 9. Lebensvorgänge aerober Pflanzen sind auch in nichtsauerstoffhaltiger Umgebung möglich ohne Ausscheidung von Kohlensäure. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 459—78. 1/4. [4/3.]

FRÖHLICH.

Doyon und Cl. Gautier, *Inkoagulierbarkeit des Blutes nach Entfernung der Leber beim Frosch*. Leberexstirpation bewirkt beim Frosch Inkoagulierbarkeit des Blutes u. tetanische Krämpfe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 860. [29/3.\*]) GUGGENH.

Clarence Quinan, *Über kritische Hydroxylionenkonzentrationen bei diastatischen Hydrolysen*. Im Verlauf seiner Unterss. mit Diastasen verschiedener Herkunft (Takadiastase, Speicheldiastase und Pankreasdiastase) konnte Vf. nachweisen, daß diese Diastasen konstante Beziehungen zu äquivalenten Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  aufweisen. Die Konzentration der Diastase des Pankreassaftes übertrifft erheblich die des Speichels. Diastase erwies sich als sehr feiner Indicator für die Anwesenheit von freien Hydroxylionen. Auch hält es Vf. für möglich, eine scharfe quantitative Unterscheidung zwischen verschiedenen Fl. zu machen, die Diastasen enthalten. (Journ. of Biol. Chem. 6. 53—63. März. [3/1.] California Univ. Hearst Lab. of Pathology.) BRAHM.

Amos W. Peters und Opal Burres, *Studien über Enzyme*. II. *Das diastatische Enzym von Paramäcium und seine Beziehung zu einer tödlich wirkenden Lösung von Kupfersulfat*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. S. 558) teilen Vf. die Resultate ihrer Unterss. über das V. verschiedener Enzyme in den Zellen von *Paramäcium* mit. Ferner versuchten Vf., den Nachweis zu erbringen, ob die schädigende Wrkg. des  $\text{CuSO}_4$  durch die Hypothese der Inaktivierung der Enzyme in den Körperzellen erklärt werden kann. Die Paramäcien wurden aus einem Infus von 8 g geschrotetem Weizen in 8 l W. gezüchtet und von den Bakterien durch Zentrifugieren getrennt. Es gelang Vf. in den Tieren der Nachweis von *Katalase* und *Peroxydase* mit Hilfe der Guajackr. Des weiteren wurde die für diese Infusorien tödlich wirkende  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration bestimmt und ausführlich die Hypothese der Inaktivierung besprochen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 65—73. März. [14/1.] Illinois. Univ. Zoolog. Lab.) BRAHM.

A. O. Shaklee und S. J. Meltzer, *Die mechanische Beeinflussung von Pepsin*. 3—4stdg. Schütteln vermag die Wirksamkeit von Pepsinferment vollständig zu zerstören. Pepsin verlor seine Wirksamkeit auch, wenn es in zugeschmolzenen Röhrchen durch Ösophagusfisteln in den Magen oder mittels Laparatomie in der Bauchhöhle für einige Zeit aufbewahrt wurde. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 3—4. 3/4. [5/3.] New York. Departement of Physiol. u. Pharmacol. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) GUGGENHEIM.

A. O. Shaklee, *Über den Einfluß der Körpertemperatur auf Pepsin*. Durch Berechnung des Temperaturkoeffizienten findet Vf., daß die Aktivität des Pepsins bei  $57^\circ$  allmählich beträchtlich abnimmt. Nach 12 Tagen waren 86% des wirksamen Ferments zerstört. (Zentralblatt f. Physiol. Ch. 23. 4—5. 3/4. [5/3.] New York. Departement of Physiol. u. Pharmacol. of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) GUGGENHEIM.

Alfred Neumann, *Über den Nachweis von isolierten Flimmerhaaren im Sputum*. Bei Dunkelfeldbeleuchtung ließen sich an nativen Sputumpräparaten spirochätenartige, schwierig färbbare Gebilde beobachten, die sich nach eingehender Unters.

als *Flimmerhaare* herausstellten. Sie finden sich namentlich in solchen Sputis, in denen viel Flimmerzellen vorkommen, am häufigsten bei Asthma bronchiale. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 5—7. 3/4. [17/3.] Wien. 1. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinci, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse. V. Wasseraufnahme der Linse in den Flüssigkeiten des Auges.* Vgl. S. 452. In Salzsgg. geht die Wasseraufnahme anders vor sich als in W. oder Wasserdampf. Ehe die Vff. Salzsgg. benutzen, arbeiten sie mit Humor aqueus u. Humor vitreus. Die von früheren Autoren geäußerten Vermutungen über die Wirksamkeit der Kapsel und der Augenflüssigkeiten auf die Linse werden verworfen. Vielmehr hat die Linse im Auge nicht die größtmögliche Wassermenge aufgenommen und wird daran durch die Kapsel gehindert, welche durch ihre Elastizität eine stärkere Quellung unmöglich macht. Bei fehlender oder zu schwacher Kapsel aber tritt Wasseraufnahme aus den Augenflüssigkeiten ein. Bei den Verss. der Vff. bleiben die Linsen, die 1—2 Tage in den Augenflüssigkeiten liegen, noch vollkommen klar. Wenn mitunter zu Beginn des Vers. ein kleiner Gewichtsverlust eintritt, so ist der Grund davon wohl das Herausdiffundieren von Eiweiß, das über das Hineindiffundieren von W. überwiegt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 225—28. 7/3.\* Neapel. Lab. f. exp. Physiol. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Emil Abderhalden und H. R. Dean, *Studien über die Bildung der Seide.* Zur Entscheidung der Frage, ob der tierische Organismus Aminosäuren neu bilden kann, untersuchen die Vff. den *Aminosäuregehalt der Raupen von Bombyx mori*, die sich eben anschickten, in das Puppenstadium überzugehen. Obgleich die Drüsenzellen der Raupe wahrscheinlich einen Umbau der Proteine des Raupenkörpers bewirken, scheint bei der B. des Seidenmaterials doch keine Neubildung von Aminosäuren stattzufinden. 685 g trockene Raupen enthielten 4% Asche u. hinterließen nach 16stdg. Hydrolyse mit der 5fachen Menge 25%ig.  $H_2SO_4$  135,6 g unlösliche Melaninsubstanz. N-Gehalt der Asche und melaninfreien Substanz = 10%. Der N-Gehalt = 52,4 g wurde mit 6,25 multipliziert und die Aminosäuren auf die so erhaltenen 327,5 g Ausgangsmaterial berechnet. Es wurden gefunden: Glykokoll 33,5 g = 10,2%, Alanin 28,5 g = 8,7%, Valin 5,5 g = 1,7%, Leucin 16,0 g = 4,8%, Asparaginsäure 5,2 g = 1,6%, Glutaminsäure 11,5 = 3,5%, Phenylalanin 8,0 g = 2,4%, Tyrosin 14,0 g = 4,3%, Prolin 5,0 g = 1,5%. Von den erhaltenen Resultaten ist besonders der hohe Gehalt an Glykokoll und Alanin hervorzuheben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 170—73. 3/4. [5/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Wolfgang Weichardt, *Die Monoaminosäuren des Körpers des Seidenspinners.* Durch Best. des *Monoaminosäuregehaltes der Seidenspinner* sollte die Frage entschieden werden, ob die Puppe, resp. der eben ausgeschlüpfte Schmetterling auch unter Berücksichtigung des Monoaminosäuregehaltes als Raupe minus Kokon aufgefaßt werden darf, d. h. ob der nach der Absonderung der Seide zurückbleibende Organismus eine weitgehende Änderung im Gehalte bestimmter Aminosäuren erfahren hat. Nach den Ergebnissen der in üblicher Weise mit 25%iger  $H_2SO_4$  ausgeführten Hydrolyse ist dies der Fall. Der Tyrosin-, Glykokoll- und Alaningehalt sinkt ganz erheblich, und umgekehrt steigt der Gehalt an Valin und speziell an Leucin und auch an den übrigen Aminosäuren beträchtlich. Die Schmetterlinge wurden sofort nach dem Ausschlüpfen durch Einwerfen in absol. A. getötet. In gleicher Weise wie bei den Raupen (vgl. obensteh. Ref.) wurde der ungefähre Eiweißgehalt von 507,6 g Bombyx auf 300 g berechnet. Aschengehalt = 4,4%. Nicht hydrolysierbare Melanine = 50 g. An Aminosäuren wurden ge-

funden: Glykokoll 10,5 g = 3,5%, Alanin 9,5 g = 3,2%, Valin 5,2 g = 1,7%, Leucin 25,5 g = 8,5%, Asparaginsäure 8,2 g = 2,7%, Glutaminsäure 17,2 g = 5,7%, Phenylalanin 8,0 g = 2,7%, Tyrosin 4,8 g = 1,6%, Prolin 12,0 g = 4,0%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 174—76. 3/4. [5/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Slavu, *Weitere Studien über das physiologische Verhalten von l-, d- und dl-Suprarenin*. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung S. 1253.) Die Pigmentzellen der Haut des Frosches kontrahieren sich nach Injektion von l-Suprarenin in den Lymphsack. Dieser Erfolg ist viel weniger ausgesprochen, wenn d-Suprarenin injiziert wird. — Injiziert man Mäusen 0,1 mg l-Suprarenin, so treten fast ausnahmslos schwere Erscheinungen auf, die unter starker Herabsetzung der Körpertemp. rasch zum Tode führen. Das d-Suprarenin verursacht in denselben Dosen nur geringe Temperatursenkung und führt erst bei Anwendung verhältnismäßig großer Quantitäten zum Tode. Durch vorübergehende Injektion von d-Suprarenin gelingt es, bedeutende Resistenz gegen l-Suprarenin hervorzurufen. Eine Maus, die während 5 Tagen mit steigenden Mengen d-Suprarenin (bis 0,005 g) vorbehandelt worden war, erholte sich nach Injektion von 0,0011 g l-Suprarenin in 150 Minuten vollständig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 129—37. 3/4. [3/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Schrohe, *Über Boerhave und Pasteur, sowie über die Gärung als Vegetationsprozeß*. Der Vf. bespricht zuerst die ungerechtfertigte Beurteilung KÜTZINGS durch PASTEUR in seinen Studien über den Essig u. die Rolle, welche BOERHAVE (1668 bis 1738) für den Fortschritt der Ideen über die Ursache der Essigbildung spielt. Auch er wurde von PASTEUR nicht genügend gewürdigt. BOERHAVE'S Mitteilungen (Elementa chemiae Lugduni Batavorum, 1732) berühren eine Reihe von interessanten Tatsachen über den Essig, die man bisher lediglich auf andere neuere Technologen zurückgeführt hat; auch PASTEUR war darin im Unklaren. BOERHAVE ist vielleicht der erste gewesen, der die Gärung für eine Art von Vegetationsprozeß gehalten hat, obgleich man den Eindruck gewinnt, daß er die Bezeichnungen Blume oder Blüte in der Ein- und Mehrzahl (flos, flores) für die bei der Gärung auf der Oberfläche der Fl. sich bildende Decke nicht selbst für jene Erscheinung geprägt, sondern lediglich dem landläufigen Sprachgebrauch entlehnt hat. (Dtsch. Essigind. 13. 98—100. 26/3.) BLOCH.

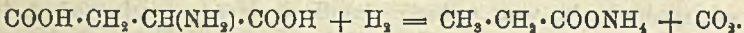
Jean Effront, *Über die Gärung der Aminosäuren*. (Vgl. S. 929.) Die Verss. wurden mit je 20 g Aminosäure, bezw. Casein, 800 ccm W., 60 ccm n-Natronlauge und 80 g Preßhefe ausgeführt. Die Gärung fand bei 40° statt und dauerte 8 bis 10 Tage; sie wurde sofort unterbrochen, sobald der Ammoniak-N in der Fl. nicht mehr zunahm. Vergoren wurden *Asparagin*, *Glykokoll*, *Betain*, *Glutaminsäure* und *Casein*. Die Resultate waren folgende: Bei der Gärung des Glykokolls, Asparagins und der Glutaminsäure in Ggw. von Bierhefe wird die Gesamtmenge des N in NH<sub>3</sub> verwandelt, während die Gärung des Betains unter den gleichen Bedingungen Trimethylamin liefert. Das bei der Gärung entstehende NH<sub>3</sub> und Trimethylamin ist an flüchtige Fettsäuren gebunden. Die während der Gärung entstehende Säuremenge übersteigt stets die theoretische Menge; der Überschuß rührt von der Protoplasmasubstanz der Hefe her, welche ebenfalls während der Gärung große Mengen flüchtiger Fettsäuren bildet. Die Zus. der flüchtigen Fettsäuren schwankt sehr mit

der Natur der angewandten Aminosäure; beim Glykokoll und Betain überwiegt die Essigsäure, beim Asparagin die Propionsäure, bei der Glutaminsäure die Buttersäure. Die Zus. der bei der Gärung entstehenden SS. war folgende:

	Mittl. Mol.-Gew.	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
Glykokoll . . . . .	65,4	61,7 %	30,61 %	7,64 %
Betain . . . . .	65,3	64,3 „	25,6 „	10,1 „
Asparagin . . . . .	72,03	16,68 „	77,2 „	6,04 „
Glutaminsäure . . . . .	80,0	14,1 „	19,2 „	66,7 „

Die Hauptfraktion der Fettsäuren entsprach ziemlich genau der theoretischen Menge. So lieferten 100 Tle. Glykokoll 76,5 Tle. Essigsäure (ber. 80,0), Betain 54,3 Tle. Essigsäure (ber. 51,2), Asparagin 66,0 Tle. Propionsäure (ber. 49,32), Glutaminsäure 68,0 Tle. Buttersäure (ber. 59,8).

Die Gärung der Aminosäure ist stets von einer Entw. von H begleitet, welche von der Zers. des W. und der Fixierung von O durch gewisse Prodd. der Autophagie der Hefe herrührt. Die Umwandlung der Aminosäuren in Ammoniumsalze vollzieht sich bei den SS., welche nur eine COOH-Gruppe enthalten, durch Aufnahme von H:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{H}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4$ , während bei den SS., welche 2 COOH-Gruppen enthalten, die Aufnahme von H von einem molekularen Zerfall unter B. von  $\text{CO}_2$  begleitet ist:



Die Gärung der Eiweißstoffe führt, wie diejenige der Aminosäuren, zu flüchtigen SS., indessen hängt die Zus. dieses Säuregemisches in starkem Maße von der Natur des verwendeten Eiweißkörpers ab. So entstehen bei der Gärung des Caseins Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. Phenylessigsäure. (Moniteur scient. [4] 23. I. 145–56. März. Brüssel. Lab. d. Gärungsinst. d. neuen Univ.)

DÜSTERBEHN.

M. G. von Brusendorff, *Ein ameisensäurebildendes Mycoderma*. Eine auf Bataten gefundene Mycoderma (Kahmpilz) bildet in Zucker enthaltenden Nährsgg., z. B. im Gerstendekokt, der mit Rohrzucker versetzt ist, oder in Bierwürze unter Entw. von  $\text{CO}_2$  Ameisensäure in einer 0,7–0,8% betragenden Menge; diese war etwas größer, wenn die Kulturflüssigkeiten mit Kreide versetzt wurden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 10–11. 8/4. Kopenhagen.) PROSKAUER.

N. L. Söhngen, *Ureumspaltung bei Nichtvorhandensein von Eiweiß*. Die Unterss. bezweckten zu zeigen, daß es viele Harnstoff spaltende Mikroben gibt, welche kein Eiweiß bedürfen, und daß die großen Mengen von Kohlenhydraten u. Salzen von organischen SS., die dem Leben der Mikroorganismen im Ackerboden zur Verfügung stehen, als C-Quelle außerordentlich geeignet sind. Der Harnstoff kann dann als N- und Energiequelle dienen. Die Verss. wurden mit dem *Bac. erythrogenes* und dem *Urobacill. Jakschii* ausgeführt, der erstere gehört zu den kräftig oxydierenden Organismen und ist mit dem *Urobacill. rubr. luteus* identisch. Kulturen mit Calciumsalzen von organischen SS. eignen sich gut dazu, bei Abwesenheit von Eiweiß Harnstoffzers. zu bewirken; etwa 90% der Gesamtenergie werden durch diese Zers. geliefert. Organische Ammoniumsalze und Zuckerarten sind dazu befähigt, schnell kräftig harnstoffspaltende Sporenbildner und den nicht sporenbildenden *Urobacill. Jakschii* anhäufen zu lassen. Das Irisieren von Kulturplatten ist die Folge der Ausscheidung von Calciumphosphat, während zu gleicher Zeit gebildetes  $\text{CaCO}_3$  eine untergeordnete Rolle spielt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 91–98. 8/4. Middelburg, Holl.)

PROSKAUER.



## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. Saltykow, *Über desinfizierende Wandanstriche*. (Vgl. auch XYLANDER, S. 100.) Die keimtötende Wrkg. der Porzellanemalfarben war bei diesen Verss. keine so absolut sichere u. zuverlässige, wie man es nach den früheren Verss. annehmen könnte; sie schwankt in sehr weiten Grenzen und ist offenbar abhängig von verschiedenen Zufälligkeiten. Die zu den Verss. verwendete gewöhnliche Ölfarbe war in der keimtötenden Wrkg. dem Vitralpef überlegen. Vf. glaubt zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß die Ölfarben den spezifisch desinfizierenden Anstrichen in desinfizierender Wrkg. nicht nachstehen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 453—59. 26/3. St. Gallen. Kantonspital.) PROSKAUER.

C. J. Koning, *Die Milchkontrolle und die Publikationen des Amsterdamschen Gesundheitsdienstes*. Besprechung der verschiedenen Faktoren, welche Zus. und Eigenschaften der Milch beeinflussen, der analytischen und biologischen Methoden der Milchunters. und der bei der Beurteilung von Milch zu berücksichtigenden Gesichtspunkte. (Chemisch Weekblad 6. 235—52. 10/4. Bussum.) HENLE.

Alfred F. Hess, *Partiell abgerahmte Milch. Die Verteilung der Bakterien in Flaschenmilch und ihre Bedeutung für die Säuglingsernährung*. In der Flaschenmilch befinden sich die weitaus meisten Keime in den obersten Schichten des Rahmes und werden weniger zahlreich in dessen tieferen Schichten. Die obersten 60 cm enthalten die meisten Keime, dies gilt für Tuberkelbazillen sowohl, als auch für Streptokokken und andere Bakterien. Deshalb empfiehlt es sich, die obersten 60 cm von der Säuglingsernährung auszuschließen, anstatt den oberen Teil des Rahmes, wie allgemein üblich, zu benutzen. Milch mit einem Fettgehalt von 4,2% enthält nach dieser partiellen Abrahmung 3% Fett und 3,5% Eiweiß, eignet sich daher gut für die Säuglingsernährung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 395 bis 400. 26/3. New-York. Unters.-Amt f. d. Gesundh.-Depart.) PROSKAUER.

N. Petkoff, *Über bulgarische Biere*. Die Lagerungszeit der zum Konsum gelangenden Biere ist auf Grund des Gutachtens einer Sachverständigenkommission, die die Herstellungsbedingungen der bulgarischen Biere zu untersuchen hatte, auf mindestens 40 Tage nach dem Abschlusse der Hauptgärung festgesetzt worden. Anschließend werden die Ergebnisse von 18 eingehenden Analysen bulgarischer Biere mitgeteilt. Danach schwankt der Gehalt an A. zwischen 2,45 und 4,83%, an Extrakt zwischen 4,269 und 6,768%, die Stammwürze zwischen 10,88 und 13,8%, u. der Vergärungsgrad zwischen 41 und 68%. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 125—28. 15/4. [18/3.] Sofia.) RÜHLE.

Witte, *Bezeichnung und Säuregehalt des Essigs*. Vf. empfiehlt, für Gärungseßig die Festsetzungen des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler in Berlin vom 5/10. 1908 anzunehmen, wonach — abgesehen vom Weinessig — zwischen einfachem Essig oder Essig schlechthin mit mindestens 3,5%, Dopelessig mit mindestens 7,0%, und dreifachem Essig oder Essigsprit mit mindestens 10,5% S. unterschieden wird. Die letzte Grenzzahl sollte den Zusatz „mindestens aber 10%“ enthalten. Zwischen der Bezeichnung „Spreßessig“, die jedem Gärungseßig zukommt, und der Bezeichnung „Essigsprit“ muß wohl unterschieden werden. Nach den Beobachtungen des Vfs. ist der Säuregehalt der 3 Gruppen folgender: Essig 3,5—6%, Dopelessig 6—8,5%, Essigsprit über

10%. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 123—25. 15/4. [13/3.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Richard Böhme, *Englische Schokoladefabrikate*. 5 Schokoladewaren bestanden aus einem Gemisch von Stärkemehl (Arrowroot, Maisstärke), Zucker, Cocosfett oder Palmkernstearin, Kakaoschalen und Spuren von Bestandteilen der Kakaobohne. 8 andere Proben enthielten nach Schätzung aus dem mikroskopischen Bilde 0,1 bis 7% Fremdstärke (Tapioka, Sago, Maranta, Weizen, Arrowroot und vielleicht Mais). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 128—31. 15/4. [7/4.] Köln.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

M. Piorkowski, *Die Bakterien- und Serumpräparate des Jahres 1908*. Gemische von abgetöteten Typhus-, oder Rotz- oder Tuberkelbazillen mit deren Extrakten stellen *Antyase*, *Farase* und *Tebean* vor. *Timothein* wird durch Fällen des aus Timotheebazillen (säurefesten Grasbazillen) erhaltenen Paratuberkulins mittels A. hergestellt. Über *Nastin* ist von RUPPEL (vgl. S. 934) berichtet worden; *Tuberoïd* ist ein von MÖLLER hergestelltes Präparat von Tuberkelbazillenemulsionen, *Timothein* und Calciumformiat gegen Tuberkulose. Vf. spricht schließlich über die *Pyocyanaese* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 48. 114; C. 1908. II. 1529), über die *Serodiagnostik bei Syphilis* und über die *Opsonine*. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 174—79. [3/3.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Roehl, *Über den Wirkungsmechanismus des Atoxyls*. Das wesentliche bei der Atoxylwrkg. sind die Reduktionsprozesse, die zur B. von p-Aminophenylarsenoxyd führen. Diese Ansicht steht mit der Wirkungsweise von  $As_2O_3$  im Einklang, sie erklärt auch alle bisher beobachteten Erscheinungen. Man braucht weder mit LEVADITY anzunehmen, daß das Reduktionsprod. erst mit Eiweiß sich zu einem Toxalbumin verbinden mußte, um trypanozid zu wirken, noch mit UHLENHUTH, daß die Parasiten erst zu den Körperzellen in gewisse Beziehungen treten müssen, um durch die unter der Einw. des Atoxyls von den Körperzellen produzierten Stoffe abgetötet zu werden. (Berl. klin. Wchschr. 46. Nr. 11. Frankfurt a. M. GEORG SPEYER-Haus. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Schwenkenbecher und Inagaki, *Einige Beobachtungen über den Chlorumsatz von Typhuskranken*. Reicht man Typhuskranken 10—20 g Kochsalz, so retiniert die Mehrzahl der Patienten einen beträchtlichen Teil des zugeführten Cl. Die Bedingungen für diese *Chloraufspeicherungen* sind verschiedener Art. Es kommen in Betracht: der Chlorhunger, bedingt durch die Chlorarmut der gereichten Kost, modifiziert durch den verschiedenen Cl-Gehalt des Organismus; ferner die Intensität der Erkrankung, Insuffizienz von Kreislauf und Nierenfunktion, Degenerationsprozesse in den Geweben. Bei manchen Typhuskranken besteht trotz schwerer Infektion, trotz hohen Fiebers, trotz einer infektiösen Nephritis keine deutliche Retention der angeführten Chloride. Gesunde Personen, die Typhusdiät erhalten, zeigen eine verlangsamte Cl-Ausscheidung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 166—78. 9/3. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Ernst Loewenstein, *Über aktive Schutzimpfung bei Tetanus durch Toxoide*. Das diffuse Tageslicht muß sehr lange wirken, ehe das Tetanustoxin völlig zerstört ist. Die *Giftzerstörung*, die das Licht durch fluoreszierende Farbstoffe bewirkt, ist eine so tiefgreifende, daß die immunisierende Komponente nicht erhalten bleibt.

Den roten Strahlen des Spektrums kommt bei dem Entgiftungsprozeß die Hauptrolle zu; derselbe geht bei lichtempfindlich gemachter Tetanusbouillon unter dem Einfluß einer  $\frac{1}{4}$  Amp.-Nernstlampe sehr rasch vor sich. — Das auf diese Art entgiftete Tetanustoxin besitzt noch die Fähigkeit, Antitoxin zu erzeugen, Immunität gegen Toxin und Kulturbouillon zu verleihen und Antitoxin zu binden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 491—508. 26/3. Beelitz b. Berlin. Lungenheilstätten der Landesvers.-Anst.)  
PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

P. Tschirwinski, *Künstliche Darstellung der Mineralien im 19. Jahrhundert*. Historisch-chronologische Darlegungen u. Berichte über eigene Verss. Von letzteren sei folgendes wiedergegeben: *Atacamit* als grünes Pulver (u. Mk. Prismen u. Täfelchen) wurde durch 7-stünd. Erhitzen ( $170-200^\circ$ ) von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit starker  $\text{NaCl}$ -Lsg. erhalten. Bei Verwendung von  $\text{KBr}$ , bezw.  $\text{KJ}$  resultierte *Brom-*, bezw. *Jodatacamit*. Ersterer bildet stark glänzende, durchsichtige, smaragdgrüne Täfelchen des rhombischen Systems, ist optisch negativ, deutlich pleochroitisch, nach (010) vollkommen spaltbar und besitzt die Zus.: 49,10 Cu, 9,03 O (berechnet), 30,15 Br, 11,72  $\text{H}_2\text{O}$  (a. d. Diff.). Der Jodatacamit war ein bläulichgrünes, deutlich kristallinisches Pulver. — Gute Resultate gab die Wiederholung folgender Versuche: Wurde nach GAY-LUSSACS Methode im ROSEschen Tiegel wasserhaltiges Eisenchlorid unter Zuführung von Wasserdampf auf dem Gebläse geglüht, so findet man in dem entstehenden ziegelbraunen Oxydpulver *Eisenglanz* rhomboederchen. Bleisulfid u. Kreidestückchen ergaben, 3 Stunden im MUENCKESchen Ofen geglüht, wie ŠTOLBA es getan hatte, *Bleiglanz*. 8-stünd. Schmelzen einer Mischung von Molybdänammoniumsals,  $\text{NaCl}$  und vielem  $\text{PbCl}_2$ , lieferte *Wulfenit* (Manross). (Bull. d. Univ. Kiew 1903—6. 1—638; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 293—94. 6/4. Ref. SSUBSCHINSKY.)  
ETZOLD.

P. Tschirwinski, *Die künstlichen und natürlichen, wasserhaltigen Carbonate des Calciums*. Vf. hält im Gegensatz zu IWANOW (Ann. géol. et minéralog. de la Russie 8. 23; C. 1908. I. 61) die Existenz nur dreier Hydrocarbonate,  $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , für erwiesen, von denen nur die zwei ersten als Minerale festgestellt sind, er schlägt vor, dieselben *Trihydrocalcit* und *Pentahydrocalcit* zu benennen. Das IWANOWsche Mineral enthielt nach 11 Mon. bei  $110^\circ$  nur noch 0,49%  $\text{H}_2\text{O}$ , D.<sup>16</sup> 2,626 ist gleichfalls niedriger als der von IWANOW angegebene Wert, die Nadeln müssen nach dem Anlösungscharakter zum monoklinen oder triklinen System gerechnet werden. Nach alledem meint Vf., das von IWANOW beschriebene Mineral könne vielleicht ein wasserfreies Calciumcarbonat in einer in der Natur noch unbekanntem Modifikation darstellen. (Annuaire géol. et minéralog. de la Russie 8. 238—44; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 302—3. 6/4. Ref. SSUBSCHINSKY.)  
ETZOLD.

F. J. Loewinson-Lessing, *Über die Magnetitlagerstätte am Berge Wyssokaja im Ural*. Vf. hält das V. für eine Kontaktlagerstätte vom Banatypus, nicht für magmatische Ausscheidung. Der *Granat* wird nach GINSBERGS untenstehender Analyse zum *Grossular* gerechnet oder ist eine Mischung von solchem u. Melanit, jedenfalls keine für Eruptivgesteine typische Varietät.

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	Glühverl.	Summe
35,44	13,77	11,90	1,90	1,18	2,24	30,36	2,46	99,26

(Bull. d. Polytechn. Inst. zu St. Petersburg 5. 219—30; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 295. 6/4. Ref. SSUSTSCHINSKY.)

ETZOLD.

G. A. Blanco, *Über das Vorhandensein von Thorium in Gesteinen*. Aus der Best. der Emanationsmenge hatte der Vf. geschlossen, daß in Rom (Panisperma)  $1,45 \times 10^{-5}$  g Th im g Gartenerde enthalten sind (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 101; C. 1908. I. 1417). Der Vf. untersucht nunmehr Gesteine mit einer besseren Methode. Er arbeitet in einem Laboratorium, in dem sich noch niemals radioaktive Substanzen oder Thorverbb. befunden haben, mit neuen App., mit absolut inaktiven Reagenzien und mit Proben, die aus der Mitte größerer Gesteinsbrocken herausgeschlagen werden. Das pulverisierte Gestein wird mit  $\text{KNaCO}_3$  aufgeschossen, das in W. unl. mit HCl behandelt, zu der Lsg.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefügt, um unter anderem das Ra vollständig zu fällen. Die Lsg. wird mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  versetzt, der Nd. getrocknet, gepulvert und elektrometrisch untersucht. Die Aktivität der Hydroxyde nimmt mit der Zeit zu. Besondere Kontrollverss. zeigen, daß in den Hydroxyden keine meßbare Menge Ra enthalten ist. Die Hydroxyde erzeugen deutlich „induzierte Aktivität“, die ähnlich wie die von Th abklingt; doch können neben Th auch geringe Mengen von Substanzen aus der Aktiniumfamilie vorhanden sein. Etwa vorhandenes U befindet sich in der ersten alkal. Lag.

Das aus dem Mineral erhaltene Hydroxyd wird einmal allein im Elektrometer untersucht, dann nach Zusatz einer kleinen, genau gewogenen Menge Thoriumhydroxyd, das mit ThX im Gleichgewicht steht. Aus beiden Bestst. ergibt sich, nach der Korrektur für etwaige Isolationsfehler etc., die Menge Th im Gestein. Je zwei Sorten *Syenit* u. *Granit* aus den Vogesen und dem oberitalienischen Seegebiet enthalten  $2-8 \times 10^{-5}$  g Th pro g. Von 5 untersuchten Gesteinen ist nur eines thoriumfrei. Die Größenordnung ist bei den 4 Gesteinen ganz dieselbe wie die nach der ganz anderen Methode in Rom gefundene. Selbst wenn man die weit größere Wrkg. des Ra in Betracht zieht, ist das Th an den *radioaktiven Wrkgg. der Gesteine* in höherem Grade beteiligt als das Ra (s. nachst. Ref.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 241—46. [7/3.\*].) W. A. ROTH-Greifswald.

G. A. Blanc, *Die thermische und die ionisierende Wirkung des in den Gesteinen enthaltenen Thoriums*. Das Th, das in den vom Vf. untersuchten Materialien enthalten ist, entwickelt mit seinen Abkömmlingen im Mittel  $1 \times 10^{-9}$  g-cal. pro Stunde. Die Wärme, die von der im Mittel in den vulkanischen Gesteinen gefundenen Ra-Menge entwickelt wird, berechnete der Vf. unter Mitberücksichtigung der von den Stammeltern des Ra entwickelten zu  $5,5 \times 10^{-10}$  g-cal., also etwa halb so groß als die vom Th stammende Wärmemenge. Also muß auch in der nächsten Nähe der Gesteine die Anzahl der vom Th herrührenden  $\alpha$ -Teilchen etwa doppelt so groß sein als die von der Uran-Radium-Poloniumfamilie herrührenden. Die ionisierende Wrkg. der  $\beta$ -Strahlen kann vernachlässigt werden. Die Intensität der vom Th herrührenden  $\gamma$ -Strahlung ist, wenn man die Zahlen des Vfs. für den Th-Gehalt der Gesteine und STRUTTS Angaben für den mittleren Ra-Gehalt in Rechnung setzt, 5,7-mal so groß als die entsprechende Wrkg. der U-Ra-Familie. Ältere Beobachtungen von EVE, die miteinander im Widerspruch stehen, erklärt der Vf. dadurch, daß im Boden von Montreal Th enthalten ist, das den Ra-Gehalt, je nach der Bestimmungsmethode, zu groß finden läßt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 289—94. [21/3.\*].) W. A. ROTH-Greifswald.

A. S. Eve, *Ionisation in der Atmosphäre*. Zur Best. der auf 1 cm kommenden Gesamtladung, die von den positiven oder negativen Ionen in der Atmosphäre herrührt, wird gewöhnlich der EBERTSche App. benutzt. Wie aus den vom Vf. in

Gemeinschaft mit F. W. Bates unternommenen Verss. hervorgeht, ist dieser App. (ebenso wie ähnliche, auf demselben Prinzip beruhende App.) ungenau, weil die Messungen immer ein Überwiegen der positiven Elektrizität ergeben. Wird also das Verhältnis der Zahl der positiven Ionen zu der der negativen z. B. zu 1,2 gefunden, so liegt in Wirklichkeit Gleichheit der Zahlen für positive und negative Ionen vor, da die positiven und negativen Ionen, je nach den atmosphärischen Bedingungen (Feuchtigkeit), sich bei der Diffusion verschieden verhalten. — Ein großer Konus aus Karton wurde so an dem App. angebracht, daß die eindringende Luft ihn passieren mußte. Dabei wurde sie durch die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen, oder allein durch die  $\gamma$ -Strahlen, eines Ra-Präparates (14 mg Bromid) ionisiert. Das Instrument selbst war gegen die Strahlen geschützt, auch war ein Entweichen von Emanation unmöglich gemacht. Um verschieden große Werte für die Zahlen der Ionen zu erhalten, wurde die Lage des Ra jedesmal verändert. Wählt man als Ladung eines Ions  $3,4 \times 10^{-10}$  ESE., und nimmt man ferner an, daß ein Ion eine einzige Ladung trägt, so erhält man als Wert für das Verhältnis der positiven u. negativen Ionenzahlen bei Ionisation durch Ra im Mittel 1,39. Ohne Ra wurde dieser Wert zu 1,22 gefunden. Obwohl also die  $\gamma$ -Strahlen des Ra bei der Ionisation eines Gases in einem geschlossenen Gefäß gleichviel positive u. negative Elektrizität erzeugen, scheint diese Ionisation bei einem EBERTSchen App. zu einem Plus an positiver Elektrizität zu führen. Möglicherweise bieten die kürzlich von TOWNSEND (S. 976) aufgefundenen Tatsachen hierfür eine Erklärung; jedenfalls sind die Mengen positiver und negativer Elektrizität in der Atmosphäre verschieden von denen, die gewöhnlich gemessen werden. (Le Radium 6. 88—89. März. [20/3.] Montréal. Phys. Lab. der Univ.)

BUGGE.

### Analytische Chemie.

A. Kleine, *Neue Apparate zur Kohlenstoffbestimmung. Kohlenstoffkolben.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1712; C. 1906. II. 1868.) Der Apparat Fig. 57 unterscheidet sich vom Corleiskolben durch bessere Kühlung und durch einen Kolben ohne Rohransatz und mit flachem Boden. Am Kühler ist, oberhalb der Mündung des Luftrohres, eine Öffnung angebracht, welche bei etwaiger Verstopfung der Biegung durch Chromsäure die Luft eindringen läßt, wodurch eine Explosion verhindert wird. — Nachdem  $\text{CO}_2$ -freie Luft durchgesaugt wurde, läßt man durch Bewegungen und Neigen des Kolbens das Eimerchen von der Spitze des Häkchens gleiten. Es entleert sich hierbei und bleibt mit dem längeren Draht hängen, so daß es nach beendigtem Lösen der Probe aus dem Kolben entfernt und die nächste Probe mit derselben Lsg. analysiert werden kann. — *Natronkalkröhren.* Um zu verhüten, daß durch flüssig gewordenes  $\text{P}_2\text{O}_5$  und durch den so feucht gewordenen Asbestpfropfen der Natronkalk zu einer festen M. zusammenbackt u. den Verbrennungsprodukten den Durchgang erschwert, enthält der linke Schenkel des U-Rohres eine Glaswand mit drei Röhrrchen eingeschmolzen. Auf diese Wand wird der Asbestpfropfen gelegt,

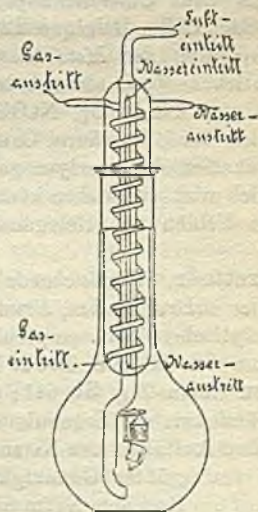


Fig. 57.

darüber kommt  $P_2O_5$ . Der im warmen,  $CO_2$ -freien Luftstrom scharf getrocknete Natronkalk wird in den anderen Schenkel eingefüllt, bleibt so trocken und kann leicht erneuert werden. Zu beziehen von STRÖHEIN & Co., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. 33. 376. 6/4.)  
BLOCH.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse. V. Analyse der Eisen-  
gruppe.* (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 209—31. — C. 1908. I. 408.)  
DITTRICH.

Cl. Regaud, *Über eine Färbmethode des Myelins der peripheren Nervenfasern und über einige Analogien der mikrochemischen Reaktionen der Myeline mit den Mitochondrin.* Die Methode beruht 1. auf Fixation der Stücke in Formol u. gleichzeitig nachfolgender Chrombehandlung, 2. auf einer Färbung der sehr dünnen ( $5\ \mu$ ) Schnitte durch Fe-Hämatoxylin. Die Rk. ist dem Mitochondrin und den Nervenfasern gemeinsam, eine Tatsache, welche die Ansicht des Vf. über die Konstitution der Mitochondrine stützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 861—62. [29/3.\*])  
GUGGENHEIM.

H. Endemann, *Bestimmung der im Wasserstoffperoxyd enthaltenen Säuren.* Die direkte Titration mit  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator ergibt nur die Hälfte des Säuregehaltes, den vollen erhält man nur, wenn man das  $H_2O_2$  zuvor völlig durch NaOH in der Wärme zerstört; hierzu versetzt Vf. 50 ccm des officinellen  $H_2O_2$  in einer Platinschale mit 10—15 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH, erwärmt schwach bis zum Aufhören der O-Entw. und titriert nun nach dem Abkühlen mit  $\frac{1}{5}$ -n. HCl u. Phenolphthalein als Indicator zurück. Diese Erscheinung beruht nach den Arbeiten TAFELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 816 u. 2297) auf der B. von  $NaO_2$  bei Einw. von NaOH auf  $H_2O_2$ ;  $NaO_2$  zerfällt sofort weiter in NaOOH u. NaOH, von denen nur letzteres sich mit SS. vereinigt. Für die technische Prüfung genügt die direkte Titration und Verdoppelung der erhaltenen Werte. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 673 bis 674. 9/4. [12/2.])  
RÜHLE.

H. Grossmann, *Die Verwendung alkalischer Phosphatlösungen in der Analyse und der neue Untersuchungsgang von M. E. Pozzi-Escot.* Die von Pozzi-ESCOT (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 327; C. 1908. II. 1125) vorgeschlagene neue Methode zur *Trennung der Metallbasen* kann als ein Fortschritt gegenüber dem jetzt gebräuchlichen Verf. nicht betrachtet werden. Insbesondere kennzeichnet sich der Zusatz von  $Na_2HPO_4$ , NaOH und NaOBr zu einer Lsg., welche bis dahin keine Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure oder Flußsäure enthielt, als eine ganz unnötige Komplikation des Analysenganges. Auch zum Schmelzen von Ndd. mit Soda wird man sich nicht verstehen können, wenn dies Verf. nicht unbedingt nötig ist. Ferner ist das Fehlen von Beleganalysen zu beanstanden. (Chem.-Ztg. 33. 385—86. 8/4.)  
HENLE.

Prettner, *Vergleichende Studie über Nickelbestimmung in Legierungsstählen nach der elektrolytischen, Brunckschen und Großmannschen Methode.* Gegenüber dem elektrolytischen Verf. empfehlen sich die beiden neuen Verff. nach BRUNCK (Stahl u. Eisen 28. 331; C. 1908. I. 1424) und nach GROSSMANN (vgl. GROSSMANN und SCHÜCK Chem.-Ztg. 31. 911; C. 1907. II. 1356) durch ihre Kürze, Einfachheit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Ersteres Verf. führt schon nach 1-stdg. Stehenlassen nach dem Ausfällen des Ni zu technisch brauchbaren, nach 24 Stdn. aber zu Ergebnissen von größter Genauigkeit. Das Verf. von GROSSMANN ist erst neuerdings auch auf die Best. des Ni im Stahl ausgedehnt worden (vgl. GROSSMANN u. HEILBORN S. 790). Vf. hat für Nickelstahl und für Chromnickelstahl folgende Arbeitsweise unter Benutzung des GROSSMANNschen Verf. als brauchbar erprobt: 1 g Späne werden in 20 ccm HCl (D. 1,12) bei mäßiger Wärme gel., dann wird mit 6—7 ccm

$\text{HNO}_3$  (D. 1,20) oxydiert, auf 15 ccm eingeengt und nach dem Erkalten 40 ccm einer 50%ig. Seignettesalzlsg. zugefügt. Der Nd. von Weinstein wird mit konz.  $\text{NH}_3$  gel., 8 g KOH hinzugefügt, bei Ggw. von Mn 0,3 g Hydrazinsulfat zugesetzt u. das Ni mit 1—1,5 g Dicyandiamidinsulfat gefällt. Spätestens nach 48 Stdn. wird der Nd. abfiltriert (GOOCH'scher Tiegel) u. mit verd.  $\text{NH}_3$  4—5 mal gewaschen. Nach  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{4}$ -stdgm. Trocknen bei 120—140° kann gewogen werden. Hiernach können schon nach 24 Stdn. genaueste Werte erhalten werden, mit Sicherheit war dies aber bei den vom Vf. zu den Verss. benutzten, wenig Ni enthaltenden Stahlsorten erst nach 48 Stdn. der Fall.

Diesen beiden hier geprüften Verff. scheint das maßanalytische Verf. mittels KCN (vgl. GROSSMANN S. 216) hinsichtlich der Schnelligkeit der Ausführung überlegen zu sein. Die Verff. von BRUNCK u. GROSSMANN wären demnach nur noch für die Unters. an Kobalt reicher Materialien unentbehrlich, bei der die direkte Maßanalyse versagt. (Chem.-Ztg. 33. 396. 10/4. 411—12. 15/4. Spandau.) RÜHLE.

A. Hanisch, *Erprobungen natürlicher Bausteine*. Fortsetzung früherer Verss. (vgl. S. 688). Die gefundenen Werte schwanken für:

	a.	b.	c.	Abnutzung
Kalkstein zwischen:	595 u. 1809 (23 Prüfungen)	766 u. 1404 (6 Prüfungen)	916 u. 1268 (5 Prüfungen)	14,9 u. 41,9 (8 Prüfungen)
Granit zwischen:	937 u. 2038 (26 Prüfungen)	952 u. 1641 (6 Prüfungen)	1163 u. 1722 (2 Prüfungen)	7,5 u. 11,6 (11 Prüfungen)
Sandstein zwischen:	148 u. 2116 (14 Prüfungen)	651 u. 1917 (6 Prüfungen)	139 u. 1989 (9 Prüfungen)	9,6 u. 75,4 (6 Prüfungen)

(Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 19. 32—43.)

RÜHLE.

A. Hanisch, *Die Kesslerschen Fluatate als Frostschutzmittel unserer Bausteine*. Verss. mit verschiedenen Fluaten ( $\text{MgO}$ -, Avant-, Al- u. Zn-Fluat) und weichsten, porösesten Kalksandsteinen, sowie durchaus frostunbeständigen Sandsteinen ergaben, daß die fluatierten Probekörper den Einww. des Frostes widerstanden, während die nicht fluatierten Steine größtenteils völlig zerstört wurden oder eine wesentliche Einbuße an Festigkeit erlitten. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 19. 44—46.)

RÜHLE.

Juan Fagès Virgili, *Anwendung des Harns zum Nachweis von Oxydationsmitteln*. Der Urin enthält ungefärbte Chromogene, welche durch Oxydationsmittel, auch wenn solche nur in geringen Mengen vorhanden sind, Färbungen geben können; dies benutzt Vf. zur Erkennung von Oxydationsmitteln durch Urin. Zu etwa 1 g oder bei Fl. etwa 1 ccm fügt er 1 ccm Urin und das vierfache Volumen starke Salzsäure (D. 1,12); dadurch erhält man bei Ggw. von Oxydationsmitteln beim Stehen eine dem Permanganat ähnliche Purpurfärbung. Ist die Färbung nur schwach, so stellt man einen blinden Vers. nur mit Urin und HCl an. Reichliche Mengen der Oxydationsmittel geben keine Purpur-, sondern allmählich nur eine Gelbfärbung; in diesem Falle darf nur sehr wenig Substanz zur Unters. verwendet werden. — Fügt man der Salzsäure noch etwas Anilinchlorhydrat zu, so erhält man bei wenig Oxydationsmittel nur eine Purpurfärbung, ohne daß dabei das Anilinsalz mit in Wirksamkeit tritt, bei viel Oxydationsmittel erst eine Purpur-, später aber eine Violett-, Blau- und schließlich Grünfärbung. — Diese Rk. geben Chlor, Brom, Hypochlorite, Hypobromite, Chlorate, Bromate, Jodate, Nitrite, freie Salpetersäure, Eisenchlorid, Chromate, Bichromate, Manganate u. Permanganate, Vanadinate, Molybdate (langsam), Ferricyanide u. die Persalze. Jod verhindert die Rk. — Die Rk. ist sehr empfindlich, 0,003 mg  $\text{KClO}_3$  oder noch etwas weniger  $\text{H}_2\text{O}$ , lassen

sich dadurch erkennen. Zum Nachweis von  $H_2O_2$  in Milch vermischt man 1 cem Milch mit 1 cem Urin und 8 cem HCl; bei Ggw. von  $H_2O_2$  tritt eine purpurrote Färbung auf. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 129—32, 15/4. Madrid, Faculté des sciences.)  
DITTRICH.

Blondeau, *Gewichtsalkoholometrie*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 148; C. 1908. II. 1538.) Vf. verteidigt seine Ansicht von der Brauchbarkeit der Angaben des *Alkoholgehalts in Volumprozenten*. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 834—35. März.)  
MEISENHEIMER.

Buisson, Delachanal und Démichel, *Antwort auf die voranstehende Bemerkung von Blondeau über Gewichtsalkoholometrie*. Vf. treten dafür ein, daß der *Alkoholgehalt* nur in Gewichtsprozenten anzugeben sei. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 836—39. März.)  
MEISENHEIMER.

Charles E. Vanderkleed, *Die Bestimmung von Alkohol in galenischen Präparaten*. Vf. gibt eine kritische Übersicht über die bekannteren Methoden zur Alkoholbest. in bezug auf ihre Anwendung für galenische Präparate. — Um die bei der Alkoholbest. durch Abdestillieren und Best. der D. der entgeisteten Fl. oft entstehenden Ndd. zu verhüten, ergänzt Vf. die entgeistete Fl. nicht mit W., sondern mit einer bekannten Menge A. (Amer. Journ. Pharm. 81. 129—41. März. [5/1.] Analyt. Lab. der H. K. Mulford Comp.)  
HEIDUSCHKA.

Ercole Covelli, *Neuer Beitrag zum Studium des Abrastols*. Behandelt man nach VITALI (Boll. Chim. Farm. 47. 291; C. 1908. II. 103) Abrastollsgg. mit basischem Bleiacetat, so entsteht ein Nd.; wird das Filtrat mit Mercuronitrat erwärmt, so bräunt es sich. Vf. weist nun nach, daß diese Bräunung von ausgediehnem Hg, das mit  $Hg_2O$  vermenget ist, herrührt. Die VITALISCHE Rk. des Abrastols mit  $HNO_3$  modifiziert Vf. wie folgt: Zur Abrastollsg. gebe man eine Spur  $HNO_3$  und überschichte mit konz.  $H_2SO_4$ . An der Berührungsstelle beider Schichten bildet sich ein rubinroter Ring, der sich allmählich auf die überstehende Schicht ausbreitet. Folgende weitere Rkk. gibt Vf. noch an: Versetzt man eine verd. Abrastollsg., in welcher  $FeCl_2$  keine Färbung hervorgebracht hat, mit einer sehr verd. salzsauren Lsg. von p-Phenylendiamin, so entsteht eine violettrote Färbung. Eine konz. Abrastollsg. wird dagegen nach Zusatz von p-Phenylendiamin u. nachherigem Zufügen von  $FeCl_2$  erst blau, dann rot. Durch Mineralsäuren verschwindet die blaue Färbung, und es bleibt die rote zurück. Die Empfindlichkeit dieser Rk. ist 1 : 150000. — Arsendiazolsg., hergestellt aus 1%ig. Atoxyllsg., gibt nach vorherigem Alkalischemachen mit alkal. Abrastollsg. eine rote Färbung mit Fluoreszenz. Alumol gibt dieselbe Rk. mit blauer Fluoreszenz, andere Phenolverbb. geben Rotfärbung ohne Fluoreszenz. (Boll. Chim. Farm. 48. 53—56. Januar 1909. [15/7. 1908] Crotonei.)  
HEIDUSCHKA.

G. Fouquet, *Über die Kontraktion in Zuckerlösungen und ihr Einfluß auf die Analyse dieser Lösungen*. Auf Grund einfacher Überlegungen und Rechnungen wird abgeleitet, daß der aus der Analyse von mit W. verd. Sirupen berechnete *Brix* stets höher ist als der wahre Brix. Die Abweichungen sind erheblich, wenn man 100 Tle. Sirup mit 100 Tln. W. verd., bei stärkeren Verdünnungen werden sie geringer u. endlich unmerklich, wenn man auf 100 Tle. Zuckersirup mehr als 500 Tle. W. zufügt. Es ist daher zweckmäßig, Brix u. *scheinbare Reinheit von Melassen* etc. nach der Verdünnung mit dem 5-fachen Volumen W. zu bestimmen, wie es die französische Methode vorschreibt. Aus der scheinbaren Reinheit kann man dann



die wahre berechnen, wenn man die nötigen Koeffizienten (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 160; C. 1908. II. 2041) bestimmt hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 798—812. März.) MEISENHEIMER.

**G. Fouquet**, *Bemerkung über das Refraktometer*. Der refraktometrisch bestimmte Extraktgehalt einer verd., unreinen Zuckerlsg. ist stets größer als der wahre Extrakt der unverd. Lsg. (vgl. das voransteh. Ref.); man verwendet vorteilhaft zur Best. mit dem Refraktometer möglichst unverd. Lsgg. Wasserbestat. von Mutterlaugen mit dem Refraktometer fallen häufig zu niedrig aus, da in ihnen meist auch schon wieder Zucker in fester Form abgetrennt ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 812—16. März.) MEISENHEIMER.

**H. Pellet**, *Über die Reinheit und den Brix der Melassen und Nachprodukte der Zuckerfabrikation aus Zuckerrohr*. Vf. hält es nicht für vorteilhaft, nach der von HAZEWINKEL (S. 793) gegebenen Tabelle u. Formel die Resultate der direkten Zuckerbest. zu korrigieren, sondern empfiehlt die früher von ihm gemachten einfacheren Vorschläge zur Berechnung der *wahren Reinheit und des wahren Brix*. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 821—23. März.) MEISENHEIMER.

**Johann Tischtschenko**, *Die Bestimmung der Härte von Raffinade*. Unter *Härte des Rohrzuckers* versteht man die Eigenschaft, dem Zerdrücken einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen. Da die Härte im allgemeinen der D. proportional ist, kann man sie in bequemer Weise auf indirektem Wege durch Ermittlung der letzteren bestimmen. Dazu eignet sich ein von STOLLE beschriebener einfacher App., in welchem das Volumen eines gewogenen Stückes Zucker an dem Volumen der davon verdrängten Quecksilbermenge gemessen wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 291—97. April, Berlin. Inst. f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

**Georg Schufftan**, *Die Zusammensetzung der Sonnenblumenkuchen und die Probe- nahme*. Es wird nachgewiesen, daß die Sonnenblumenkuchen ein äußerst verschiedenartig zusammengesetztes Material sind. Von 12 Kuchen schwankten die vom Rande entnommenen Proben im Gehalte an Protein zwischen 24,48 und 28,71%, an Fett zwischen 12,42 und 15,84%, an W. zwischen 6,76 und 11,56%, und die aus der Mitte entnommenen Proben im Gehalte an Protein zwischen 25,14 und 29,14%, an Fett zwischen 10,28 und 15,44%, an W. 7,13 und 12,63%. Zur Probenahme empfiehlt es sich, von 12 Kuchen vom Rande und von der Mitte je 3 möglichst gleich große Stücke zu entnehmen, diese zu mischen und, wenn zugänglich, wenigstens zu schroten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 121—23. 15/4. [27/2.] Breslau.) RÜHLE.

**Hans Roeder**, *Die Bestimmung der Farbe in opaleszierenden Würzen*. In opaleszierenden Würzen macht die Best. der Farbe Schwierigkeiten. Diese werden dadurch behoben, daß man die Würze mit Bariumsulfat (2 g auf 100 cem) schüttelt und dann filtriert. Wie aus Kontrollvers. hervorgeht, findet bei dieser Klärung weder eine Veränderung der Farbe statt, noch wird sonst eine Eigenschaft der Würze beeinflußt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 169—71. 17/4. Brautechn. Vers.-Stat. Weihenstephan.) MEISENHEIMER.

**F. H. Eijzman jun.**, *Über die colorimetrische Bestimmung des Gehalts von Farbstofflösungen*. Vers., betreffend die colorimetrische Best. von Benzopurpurin 4 B ergaben, daß man diesen Farbstoff, und zwar sowohl das Na- wie das NH<sub>4</sub>-Salz, colorimetrisch richtig bestimmen kann, wenn man zunächst eine vorläufige Ablesung

macht, nach dem Ergebnis derselben die zu untersuchende Lsg. auf ungefähr dieselbe Konzentration bringt wie die Standardlsg., u. sodann die definitive Ablesung ausführt. Die Ggw. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hat auf die Richtigkeit der Best. praktisch keinen Einfluß, und man kann gewöhnliches Benzopurpurin des Handels unbedenklich durch Vergleich mit reinem Benzopurpurin untersuchen. Auch den Gehalt gebrauchter Färbeflotten, die Glaubersalz enthalten, kann man colorimetrisch feststellen. Dagegen ist es nicht möglich, den Gehalt von Benzopurpurinlsgg. in hartem W. zu bestimmen durch Vergleich mit Lsgg. in destilliertem W. (Färber-Ztg. 20. 21—24. 15/1.)

HENLE.

**H. Endemann, Zur Schellackanalyse.** Ergänzend wird zu den früheren Mitteilungen des Vfs. hierüber (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1776; Journ. Franklin Inst. 164. 285; C. 1907. II. 1992) bemerkt, daß das Trocknen des mittels HCl dehydrierten Schellacks bei 100—102° erfolgen soll, nicht bei Wasserbadtemp., die hierfür zu niedrig ist. Die bereits früher (l. c.) im hydrolysierten Schellack aufgefundene kristallisierte S. wird in Bestätigung der früheren Annahme als *Trioxypalmitinsäure* der Formel  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$  erkannt, da sie in alkal. Lsg. mittels  $\text{KMnO}_4$  glatt in Sebacinsäure und  $\delta$ -Oxycaprinsäure zerfällt (vgl. Vf., Journ. Franklin Inst. 165. 217; C. 1908. I. 1861). Die Rk. wird durch einen Überschuß von  $\text{KMnO}_4$  in der Kälte ausgeführt und der Überschuß an  $\text{KMnO}_4$  nach 8 Stdn. durch  $\text{SO}_2$  beseitigt. Die Trioxypalmitinsäure kristallisiert in rhombischen Tafeln, verliert bei 130—140° ein Molekül W. und bildet ein amorphes, elastisches, in A. unl. Anhydrid. Durch Kochen mit NaOH läßt sich das Anhydrid wieder hydrieren; die S. kristallisiert dann aber in Nadeln, die beim Erhitzen wieder ein Molekül W. verlieren. Schellack, der durch Zusammenschmelzen mit viel Harz verfälscht wurde, gab diese Nadeln direkt. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 676—77. 9/4. [12/2.])

RÜHLE.

**Cyrril Krauz, Beitrag zur Schulzschen Farbenreaktion der Mineralöle.** Nach SCHULZ (Chem.-Ztg. 32. 345; C. 1908. I. 1581) soll nur käufliche Pikrinsäure für diese Rk. brauchbar sein, reine S. soll ohne Wrkg. sein. Vf. weist nach, daß der Eintritt der Rk. nicht durch eine verunreinigende Beimengung der käuflichen Pikrinsäure bedingt wird, sondern durch die Pikrinsäure selbst, auch im reinen Zustande. Die übrigen Nitrophenole geben mit Mineralölen ähnliche Färbungen, jedoch sind diese weniger intensiv als die mit Pikrinsäure entstehenden. (Chem.-Ztg. 33. 409. 15/4. Prag. Chem. Lab. der böhm. Techn. Hochschule.)

RÜHLE.

## Technische Chemie.

**Heinrich Graf, Über die Verwertung von Talsperren für die Wasserversorgung vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege.** Talsperrenwasser ist als Oberflächenwasser anzusehen, das der Infektionsgefahr ausgesetzt ist. Bei sachgemäßer Anlage der Sperre, die tief genug sein muß, und bei der Boden und Wände sorgfältig von Humus, Wurzeln etc. gereinigt sein müssen, erfüllt es die Bedingungen, daß es klar, geruchlos und in ausreichender Menge vorhanden ist. Die Infektionsgefahr läßt sich dadurch beseitigen, daß im Niederschlagsgebiet der Sperre keine Ansiedelungen und Gewerbebetriebe geduldet werden, eventuell müssen zu diesem Zwecke zwangsweise Enteignungen stattfinden. Ist dies wegen Größe des Niederschlagsgebietes undurchführbar, so muß für Beseitigung der Abwässer gesorgt werden, sowie für künstliche Düngung von Feldern und Wiesen. Das Talsperrenwasser ist durch Umlaufgräben für verunreinigtes W., durch eine dichte, breite

Hecke und ein Gitter auf der Sperrmauer vor mutwilligen Verunreinigungen, besonders auch vor Selbstmördern, zu schützen. Das Gebiet der Talsperren soll keine Landstraßen und Bahnen enthalten. Restaurationen in der Nähe sind unstatthaft. Eine Trinkwassersperre soll nicht Nebenzwecken, wie Fischzucht, Kahnfahrten, Eisgewinnung etc., dienen; die Abgabe von Kraftwasser hat sich ganz nach der vorhandenen Wassermenge zu richten und ist bei Wassermangel einzustellen.

Das W. in den Stauweihern erfährt durch Licht, Sedimentierung, Verdünnung und die Mitwrkg. von mancherlei Lebewesen eine gewisse Selbstreinigung. Trotzdem ist zu fordern, daß das W. durch Berieselung und besonders durch Sandfiltration einer Reinigung unterzogen und dadurch zum einwandfreien Trinkwasser gemacht wird. Das Sperrenwasser ist täglich chemisch und bakteriologisch zu untersuchen. Der Bau der Sperre muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, und zur unbedingten Sicherheit der Anlage muß ein gewissenhafter Wärter die ständige Aufsicht führen, außerdem müssen regelmäßige Kontrollen der Behörde erfolgen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 461—90. 26/3. Cuxhaven.) PROSKAUER.

G. B. Rambaldini, *Elektrolytische Darstellung des Kupfersulfats aus den Zementwässern*. Um aus Zementwässern reines Cu zu gewinnen, verfährt Vf. folgendermaßen: In einer Zelle, die bis zur halben Höhe durch eine nichtleitende Scheidewand in 2 Teile getrennt ist, befindet sich in dem einen Teil das Zementwasser, in dem anderen eine verd. schwefelsaure Cu-Lsg. Beide Fll. reichen nicht bis zur ganzen Höhe der Scheidewand, überschichtet sind sie durch verd.  $H_2SO_4$ , deren Oberfläche über der Scheidewand steht. Im Zementwasser wie in der Cu-Lsg. befinden sich Cu-Elektroden. Bei der Elektrolyse scheidet sich Cu aus dem Zementwasser an der Kathode ab, und von der Anode geht Cu in Lsg. durch Austausch der Elektroden und Erneuerung der beiden Fll. erhält man so kontinuierlich eine reine Cu-Lsg. (L'Industria Chimica 9. 1—4. 10/1.) HEIDUSCHKA.

A. Schleicher, *Unterschiede in der Rostneigung einiger Eisenmaterialien*. Die Unterss. des Vfs. in Anlehnung an Verss. von DIEGEL (cf. Stahl u. Eisen 24. 567; C. 1904. II. 373) ergaben, daß zwischen den verschiedenen Eisenmaterialien elektrische Spannungsdifferenzen bestehen, sobald diese mit demselben Elektrolyten in Berührung kommen. Zunächst rostet nur das unedlere der beiden Materialien. Nach einiger Zeit tritt Polwechsel ein, indem nun das unedle Metall durch das ausgeschiedene Oxyd geschützt wird. Taucht man eine Eisenplatte in W., so wirken zwei Kräfte, der elektrolytische Lösungsdruck des Fe u. die Affinität des im W. gel. Sauerstoffs. Alle Rostneigungsunterschiede scheinen von der Fähigkeit des Materials, eine Sauerstoffelektrode zu bilden, abhängig; diese wiederum scheint durch die Oberflächenbeschaffenheit und die Struktur des Eisens bedingt zu werden. Das Verhalten gegen Säuren ist jedenfalls kein Kriterium für die Rostneigung. Auch der Kohlenstoffgehalt ist nicht von ursächlichem Einfluß auf die Rostneigung. In ruhendem W. (Münchener Leitungswasser) verschwinden Unterschiede in der Rostneigung nach wenigen Stunden fast ganz. Gußeisen neigt (wohl wegen seiner geringeren Homogenität) mehr zum Rosten als Schmiedeeisen. Bezüglich weiterer Einzelheiten müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie 6. 182—90. 22/3. 201—14. 8/4.) GROSCHUFF.

Max Orthey, *Über die Brauchbarkeit ausländischer Spezialeisensorten und die Zusammensetzung von Gußschrott*. Die Unters. verschiedener Roheisensendungen von mehreren ausländischen Werken ergab große Differenzen in der chemischen Zus. sogar der einzelnen Wagenladungen, insbesondere im Si-, Mn- und Cr-Gehalt. Man sollte deshalb bei Bestellung u. Verarbeitung von Roheisen stets die chemische

Beschaffenheit in Betracht ziehen und die Zusammenstellung der Gattierungen auf Grund chemischer Analysen vornehmen. Auch der Schrott sollte nicht in die Gattierungen eingereiht werden, bevor man sich nicht über seine chemische Zus. unterrichtet hat. (Stabl u. Eisen 29. 507—12. 7/4. 552—55. 14/4. Aachen.) HENLE.

J. Weisberg, *Über optisch-aktive Nichtzuckerstoffe der Rübe, welche der Einwirkung des Kalkes bei der Safireinigung unterliegen, und über ihre polarimetrische Bestimmung.* Entgegen der Ansicht von HERLES (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 94; C. 1908. II. 1898 u. S. 228) glaubt Vf. nicht, daß bei der Kalkbehandlung der Diffusionsäfte noch unbekannte *optisch-aktive Nichtzuckerstoffe* niedergeschlagen oder zerstört werden, sondern sucht nachzuweisen, daß unter den von HERLES eingehaltenen Bedingungen aus den unreinen Zuckerlegg. einfach *Saccharose* in den Kalk- und Bleind. mit hineingerissen wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 816—21. März.) MEISENHEIMER.

Léon Pellet, *Die Verdampfung bei hoher Temperatur unter Druck und mit vielfachem Effekt.* Da in vielen Zuckerfabriken der Abdampf der Maschinenanlage zur *Verdampfung des Saftes* nicht mehr ausreicht, ist man gezwungen, die letztere mit frischem Dampf vorzunehmen. Unter diesen Umständen arbeiten die App. von KESTNER, welche bereits in vielen deutschen Fabriken eingeführt sind, sehr rationell. Die erste Konzentration des Saftes wird hier mit gespanntem Dampf bei erhöhter Temp. (über 135°) vorgenommen; da die Verdampfung sehr schnell vor sich geht, tritt trotzdem keinerlei Färbung oder Veränderung auf. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 824—33. März.) MEISENHEIMER.

C. Mariller, *Bemerkung über die Verarbeitung zuckerreicher Rüben in der Brennerei.* Vf. bespricht ausführlich den Prozeß der *Zuckerrübenverarbeitung zur Alkoholbereitung* nach den Verf. von EFFRONT unter Zusatz von Harz und von Fluoriden, sowie bei Verwendung von Reinhefe, und kommt zu dem Schluß, daß die Verarbeitung zuckerreicher Rüben, wie in der Zuckerfabrikation, so auch in Brennerei von größtem Vorteil sei. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 840—48. März.) MEISENHEIMER.

Francis Marre, *Über die schweflige Säure bei der Weinbereitung.* Der Vf. berichtet über die Resultate von DUPONT und VENTRE über die Frage, ob bei der Weinbereitung die Anwendung von verflüssigter  $\text{SO}_2$  oder von festem Kaliumbisulfit vorzuziehen sei. Bezüglich der Färbung ist das Bisulfit dem  $\text{SO}_2$  überlegen. Bezüglich der Zus. des Weines stellt sich kein erheblicher Unterschied heraus. Alles in allem genommen, erscheint das Bisulfit für die Praxis mehr empfehlenswert wegen seiner bequemen u. einfachen Gebrauchsfähigkeit. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 91—93. 7/3. Paris.) BLOCH.

W. Bierberg, *Über den Zusatz von Ammoniumsalzen bei der Vergärung von Obst- und Traubenweinen.* Verss. mit Obstmosten zeigten, daß der Zusatz von Ammoniumsalzen deutlich fördernd auf die Gärung einwirkt, u. zwar während der ganzen Dauer derselben. Das Chlorammonium hat eine bessere Wrkg. als das saure Phosphat. Trotz dieser Gärungsförderung durch die Ammoniumsalze verläuft diese doch nicht so, daß dadurch der nachteilige Einfluß der übermäßigen Herabsetzung der Hefenährstoffe ersetzt werden kann. Doch bringt ein Zusatz von Ammoniumsalzen keinen nennenswerten Nutzen, wenn die Beerenmoste nicht in technisch unzumutbarer Weise verd. werden. — Mit steigendem Alkoholgehalte der Trauben-

weine sind immer geringere Mengen von Ammoniums Salzen notwendig, um eine möglichst starke Gärung hervorzurufen.

Die Ammoniums Salze scheinen keinen Einfluß auf die Hefevermehrung hervorzurufen, wohl aber eine Reizwrg. auszuüben, welche die mehr oder weniger großen Unterschiede bei der Umgärung von Weinen mit oder ohne  $\text{NH}_3$  hervorbringt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 12—32. 8/4. Geisenheim a. Rh. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat. d. Kgl. Lehranstalt für Wein- etc. Bau.) PROSKAUER.

G. Castelfranco, *Die Theorien über die reinigende Wirkung der Seifen*. Nach einer Besprechung der bekannten Theorien führt Vf. folgendes an: 1. Die Wrkg. der Seife beruht zum geringeren Teil auf der Wrkg. des Alkalis. 2. Die sich bei der Hydrolyse bildende saure Seife, welche unl. ist, aber im Emulsionszustand verbleibt, hat die Eigenschaft, sich mit den Fetten zu verbinden, indem sie damit in W. überaus emulgierbare Stoffe bildet, die leicht fortgeschwemmt werden können. (L'Industria Chimica 9. 82—85. 25/3.) HEIDUSCHKA.

W. P. Dreaper und A. Wilson, *Reaktionen zwischen Fasern und Farbstoffen*. Die früheren Unterss. über das Gleichgewicht Farbstoff + Faser  $\rightleftharpoons$  Farbstoff + Lsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 667; C. 1907. II. 858) werden fortgesetzt. Es wurden Seide, Wolle, Baumwolle, Kunstseide etc. mit säureempfindlichen Farbstoffen, vor allem *Methylorange* und *Benzopurpurin 4B*, gefärbt, und der Farbwechsel mit verd. SS. von verschiedener Konzentration und bei verschiedener Temp. studiert; ferner gingen die Vf. auf die Umkehrbarkeit der Säurewrg. und den Einfluß von Neutralsalzen ein. — Im allgemeinen geht aus den Verss. hervor, daß der Zustand, in dem sich die obigen Farbstoffe auf der Faser befinden, nicht gut zu definieren ist. Die reversible Natur der Säurewrg. spricht für ein Gleichgewicht. Bei tierischen Fasern sind die Rkk. von der Konzentration der Säurelsgg., nicht von dem Verhältnis von S. zu Farbstoff oder Faser abhängig; bei Cellulose sind die Rkk. des Farbstoffs auf der Faser dieselben wie in Lsg. Die Wrkg. von Salzen, sowie der Umstand, daß bei der Umkehrung von Säurerkk. auf Baumwollfärbungen die Zeit eine Rolle spielt, sprechen dafür, daß zwischen Cellulose und Farbstoff eine gewisse Affinität besteht, doch ist diese nicht von derselben Art wie die zwischen Farbstoff und tierischer Faser.

Die aus Methylorange durch Einw. von S. dargestellte freie *Farbsäure* ist orange, nicht rosa gefärbt; die rosa Färbung tritt nur bei Ggw. überschüssiger S. auf u. ist wohl auf HCl-Salzbildung an der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zurückzuführen. Diese Gruppe, nicht die Sulfogruppe, vermittelt wahrscheinlich auch die Bindung zwischen Farbstoff und Faser, da sich Seide aus violetten Lsgg. von Methylorange orange anfärbt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 57—60. 30/1. [4/1.\*]) HÖHN.

William O. Griggs, *Daguerrotyp, Ambrotyp und Photographie*. Kurze historische Übersicht über die Entw. der Photographie. (Journ. Franklin Inst. 167. 99—109. Febr.) HENLE.

George Loring, *Wolframlampen und andere Lampen*. Es werden Fabrikation und Leistungen der elektrischen Glühlampen, insbesondere der gewöhnlichen Kohlenstoffglühlampen, der Tantal- und Wolframlampen besprochen. (Journ. Franklin Inst. 167. 260—74. April.) HENLE.

E. Crivelli, *Über die Zusammensetzung der Zündmassen*. Vf. berichtet 1. allgemein über die Herst. von Massen für P-haltige, für sogenannte Sicherheits- und für sogenannte hygienische Zündhölzer. 2. Über den *Phosphor und seine Ersatz-*

mittel wie Phosphorsesquisulfid,  $\text{CuP}_2\text{S}_2$ ,  $\text{ZnP}_2\text{S}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}$ , Persulfocyanssäure, Rhodankupfer, Blei- u. Kupferthiosulfat, Bleichlorit, Kupfersulfopolythionat etc. 3. Über die bei der Zündholzerst. verwendeten Oxydationsmittel wie  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Mennige  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 4. Über die Nebenbestandteile wie brennbare Teile, S, Ruß, Goldschwefel, indifferente Substanzen, Bindemittel etc. (L'Industria Chimica 8. 381—85. 25/12. 1908; 9. 4—7. 10/1. 17—21. 25/1. 37—40. 10/2. 1909.)  
HEIDUSCHKA.

Frederic L. Nathan, *Schießbaumwolle und ihre Herstellung*. Vf. bespricht die Geschichte der Schießbaumwolle und die Ausgangsmaterialien für die Herst. und geht dann näher auf die einzelnen Stadien und Prozesse der Fabrikation ein, u. a. den Verdrängungsprozeß, wie er in WALTHAM ABBEY zur Anwendung gelangt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 177—87. 27/2. [1/2.\*].)  
HÖHN.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 208845 vom 9/2. 1908. [13/4. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zum Fixieren des nach der Patentschrift 174699 erhältlichen Dianthrachinonylamins auf der pflanzlichen Faser*. Entsprechend dem Verf. nach Pat. 184905 (vgl. C. 1907. II. 767) läßt sich nun auch das *Dianthrachinonylamin des Pat. 174699* (vgl. C. 1906. II. 1225) im Gegensatz zu anderen Dianthrachinonylaminen, z. B. dem  $\alpha, \alpha$ -Dianthrachinonylamin in hervorragender Weise als Küpenfarbstoff verwenden, wobei auf ungebeizter pflanzlicher Faser orangefarbene Nuancen von großer Echtheit erzeugt werden. Zu dem Zwecke fixiert man die durch alkal. Reduktion des genannten Prod. erhältliche Leukoverb. auf der Faser u. entwickelt den Farbstoff durch Oxydation.

Kl. 8m. Nr. 209121 vom 8/3. 1908. [21/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 149676 vom 2/4. 1903; vgl. C. 1904. I. 768.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn und ähnlichem Material*. Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß das durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenol und o-Toluidin und Reduktion des gebildeten Indophenols erhältliche *p-Aminotolyl-p-oxyphenylamin* auf Pelzen etc. wesentlich hellere, grauer Nuancen als das gemäß des Hauptpatents zu benutzende p-Amino-p-oxydiphenylamin ergibt, die für die Färberei von Textilfasern ohne Bedeutung, für die Pelzfärberei dagegen von großer Wichtigkeit sind, weil man damit Farbtöne erhält, die dem im Pelzhandel als „blau“ bezeichneten wertvollen Grundton der zu imitierenden edlen Pelztiere sehr nahe kommen. Bisher konnte man ähnliche Nuancen nur mit Hilfe von Eisen und natürlichen gerbstoffhaltigen Farbstoffen erhalten, wodurch der Glanz des Haares beeinträchtigt wurde und auch die Weichheit des Felles litt.

Kl. 8n. Nr. 207323 vom 5/3. 1908. [23/2. 1909].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zum Drucken mit Gallocyaninfarbstoffen*. Die Gallocyaninfarbstoffe werden bis jetzt wegen ihrer Schwerlöslichkeit stets in Form ihrer Bisulfid- oder ihrer leicht löslichen Leukoverb. gedruckt. Das neue Druckverf. beruht auf der Beobachtung, daß die Überführung in diese II. Derivate unnötig ist, wenn die

Gallocyanine, bezw. ihre Salze bei Anwesenheit gewisser Mengen von *aromatischen Sulfosäuren*, insbesondere der *Naphthalinsulfosäuren*, wie  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Naphthalinmonosulfosäure*, bezw. ihren *Salzen* gelöst und gedruckt werden.

**Kl. 12 e. Nr. 209681** vom 5/8. 1906. [8/5. 1909].

Hugo Petersen, Wilmersdorf b. Berlin, *Prismatischer Füllkörper für Reaktionstürme u. dgl.* Der neue Füllkörper besitzt die Form eines Prismas mit dachförmig geneigten Seitenflächen u. derart gestalter Grundfläche, daß der Körper wie gewöhnliche Ziegel gitterförmig angeordnete Schichten bilden kann. In seiner einfachsten Form bildet der Körper ein vierseitiges Prisma, von dessen beiden parallelen Flächen die dem von den beiden schrägen Flächen gebildeten spitzen Winkel entsprechende Fläche ganz schmal ist, während die gegenüberliegende Fläche, die mit den schrägen Flächen beiderseits spitze Winkel bildet, verhältnismäßig breit gehalten ist. Da der Körper im Gegensatz zu den mit verbreiterten Köpfen oder mit Auflagerzapfen versehenen Füllkörpern mehreckigen Querschnitts direkt mit einer seiner parallelen Flächen anruht, so müssen die beiden parallelen Flächen entsprechende Gestaltung und entsprechende Abmessungen besitzen, um das direkte Aufrufen des Körpers zu ermöglichen. Die auf einen solchen Füllkörper auflaufende Fl. wird, sofern sie auf die breite schräge Fläche auffließt, zum Teil zurückgeworfen und dadurch fein zerstäubt, teils wird sie über die Oberfläche der schrägen Fläche verteilt, was noch durch rhombische Riffelung der Fläche befördert wird.

**Kl. 12 g. Nr. 209750** vom 23/7. 1907. [8/5. 1909].

George F. Jaubert, Paris, *Druckgaserzeuger für unter Luftabschluß entwickelte Gase.* Bei diesem Druckgaserzeuger ist der die Gasretorte bildende Behälter und der Reiniger für das entwickelte Gas innerhalb des Gasbehälters selbst angeordnet; dabei ist der Reiniger durch eine ganz oder teilweise außerhalb des Gaserzeugers liegende Rohrleitung mit dem Gasbehälter unter Zwischenschaltung eines Gasverteilungshahnes derart verbunden, daß je nach Wunsch die Verbrauchsvorrichtungen, die mit dem Reiniger verbundene Gasretorte oder der Gasbehälter abgesperrt werden können, um den Gaserzeuger während des Betriebes wieder laden und das in dem Reiniger und den Rohrleitungen enthaltene Gas völlig verbrauchen zu können.

**Kl. 12 p. Nr. 208638** vom 5/9. 1907. [6/4. 1909].

Hans Bucherer, Dresden-A., *Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureestern aus Pyridin und seinen Derivaten.* Das Verf. besteht darin, daß man *Pyridin* oder dessen Derivate bei höheren Temp. mit überschüssiger *Bisulfitlg.* behandelt. — Zu der entsprechenden Veröffentlichung von BUCHERER u. SCHENKEL in dem Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1346 (C. 1908. I. 2177) ist nachzutragen, daß das Verf. eine Trennung der Homologen u. Isomeren ermöglicht in solche, die nicht mit Sulfiten reagieren, also ihren basischen Charakter u. ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen bewahren, und solche, die in Schwefligsäureester umgewandelt werden und damit ihren basischen Charakter und ihre Flüchtigkeit ablegen. — Ferner ist anzuführen, daß *Morphin* als Pyridinderivat beim Erhitzen mit überschüssigem Bisulfit auf dem Wasserbade einen Schwefligsäureester liefert.

**Kl. 12 p. Nr. 208923** vom 16/7. 1908. [14/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206696 vom 29/9. 1907; vgl. C. 1909. I. 807.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Kotarnin.* Die Abänderung des durch Pat. 206696 geschützten Verf. zur

Darst. von *cholsaurem Kotarnin* besteht darin, daß man hier *Cholsäure* u. *Kotarnin* in Form ihrer Salze aufeinander einwirken läßt.

Kl. 12p. Nr. 209033 vom 3/9. 1907. [16/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192201 vom 23/3. 1906; frühere Zus.-Patt. 199713 u. 203752; vgl. C. 1908. II. 1550.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*. Es wurde gefunden, daß die Überführung von Acetylverb. von  $\alpha$ -Aminoanthrachinon und seinen Derivaten in die Pyridone auch durch nicht alkalisch wirkende Kondensationsmittel, insbesondere durch Salze organischer SS., wie Acetate, Formiate, durchgeführt werden kann. Dieses Verf. hat den wesentlichen Vorteil, daß es in Ggw. von Essigsäureanhydrid ausgeführt werden kann, u. so die Acetylierung der Aminoanthrachinone und die Kondensation der Acetylverb. in einer Operation, ohne vorherige Isolierung der letzteren, durchführbar ist. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. des *Anthrapyridons* aus  $\alpha$ -Aminoanthrachinon, sowie von *4-Chlor-1-anthrapyridon* (gelbe, in Nitrobenzol wl. Nadeln; Lsg. in konz. Schwefelsäure u. in verd. h. Alkali gelb) aus *1-Acetamino-4-chloranthrachinon*.

Kl. 12q. Nr. 209608 vom 2/5. 1907. [7/5. 1909].

Paul Hoering und Fritz Baum, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Alkoxy-methyläthern aromatischen Oxyverbindungen*. Diesem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß man ganz allgemein aus den Alkaliverb. von Phenolen, deren Substitutionsprodd., von mehrwertigen Phenolen u. deren Halbäthern, von aromatischen Oxyaldehyden und Oxycarbonsäureestern durch Einw. von *Alkoxychlormethyläthern*, bezw. *Halogenmethylalkyläthern* der allgemeinen Formel:  $X \cdot CH_2 \cdot O \cdot \text{Alkyl}$  (X-Halogen) auf die genannten Verb. zu den entsprechenden Alkoxy-methyläthern gelangt.

Diese Verb. besitzen große Beständigkeit gegen Alkali, werden aber sehr leicht mittels SS. gespalten u. lassen sich daher benutzen, wenn es erwünscht ist, *Hydr-oxylo-wasserstoff vorübergehend festzulegen*, und sind zu diesem Zwecke den bisher gewöhnlich verwendeten Acyläthern meist überlegen. Die *Alkoxy-methyläther der Phenole* zeichnen sich gegenüber den Muttersubstanzen durch einen Wohlgeruch aus, insbesondere das p-Nitrophenolderivat, welches auch süßen Geschmack besitzt. Zur Darst. der Alkoxy-methyläther setzt man die Alkalisalze der entsprechenden Oxyverb. mit den Chlormethyläthern um. Man kann die Umsetzung in wss. Lsg. vornehmen, es ist aber besser und in vielen Fällen notwendig, das W. möglichst auszuschließen. Man arbeitet daher in alkoh. Lsg. und setzt die Oxyverb. zuerst mit der äquivalenten Menge Alkoholat zum Alkalisalz um. In manchen Fällen ist aber auch so keine gute Ausbeute zu erzielen, und es muß auch der A. möglichst ausgeschlossen werden. Es muß dann in bekannter Weise zuerst das trockene Alkalisalz der Oxyverb. dargestellt werden, oder man läßt auf diese metallisches Natrium in Toluollsg. einwirken, wobei man auch durch Zugabe geringer Mengen A. die B. des Natriumsalzes fördern kann. Dieser wird dann vor der Zugabe des Chlormethyläthers durch Dest. nach Tunlichkeit entfernt.

Die Umsetzung mit der äquivalenten Menge Chlormethyläther erfolgt meist schon in der Kälte sehr glatt. Bei den Phenolen und *Aryloxy-carbonsäureestern* können sich noch andere Reaktionsprodd. bilden, die vermutlich durch Eintritt des Alkylätherrestes in den aromatischen Kern entstehen. In geringem Umfange setzt diese Rk. noch vor B. des Alkoxy-methyläthers ein. Die Entstehung dieser Nebenprodd. wird durch Erwärmung begünstigt und durch entsprechende Temperatur-regulierung nach Möglichkeit vermieden.



Die Alkoxyethyläther der ein- und mehrwertigen Phenole sollen medizinische Verwendung finden, da sie durch allmähliche Spaltung unter gleichzeitigem Freiwerden von Formaldehydderivaten u. ihren Homologen zu innerlichen Desinfektionszwecken besonders geeignet sind. Die *Alkoxyethyläther der Oxy-säureester* und der *Oxyaldehyde*, sowie die *Halogenphenoläther* sind zur Umsetzung mit magnesiumorganischen Verbb., bezw. mit Magnesium selbst besonders geeignet und liefern so eine Reihe neuer, gleichfalls medizinisch wertvoller Prodd. Aus den *Alkoxyethyläthern der Oxy-säureester*, insbesondere denjenigen der *Salicylsäureester* und ihrer Homologen lassen sich ferner die zugehörigen Äther der freien SS. gewinnen, von denen die *Alkoxyethylsalicylsäuren* besonders medizinisch sehr wertvoll sind. — *Methoxyethylphenoläther*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Phenolalkali durch Einw. von *Chlormethyläther*,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , in alkob. Lsg., farblose, in W. fast unl., mit den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht mischbare Fl. von fruchtätherähnlichem Geruch, Kp. 188—189°, D.<sup>22</sup> 1,0270. Aus den drei isomeren Kresolen u. dem Thymol werden ebenso die Methoxyethyläther dieser Phenole erhalten.

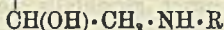
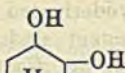
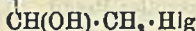
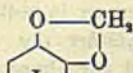
Der *Methoxyethyläther des o-Kresols* siedet bei 202—203°, *des m-Kresols* bei 205—207°, *des p-Kresols* bei 207—208°; D.<sup>19</sup> der letzteren 1,0182. *Äther des Thymols* Kp.<sub>24</sub> 131—131,5°, Kp.<sub>768</sub> 237—238°. D.<sup>16</sup> 0,9805. — *Äthoxyethyl-o-kresoläther*, mittels *Chlormethyläthyläther*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , Kp. 212—214°; der *Äthoxyethyläther des m-Kresols* siedet bei 218°, der *des p-Kresols* bei 218—220°. D.<sup>21,5</sup> des letzteren 0,9938. — *p-Nitrophenolmethoxyethyläther*, aus p-Nitrophenol, Kp.<sub>14</sub> 166—167°, zu in den organischen Mitteln, mit Ausnahme des Lg., ll. Krystallen erstarrend, beträchtlich l. in h. W., mäßig l. in k. W., schmecken süß u. riechen angenehm. — *Methoxyethyläther des Guajacols*, Kp.<sub>14</sub> 122°, Kp.<sub>768</sub> 233° ohne Zers. — *Methoxyethyläther des Bromguajacols*, Kp.<sub>12</sub> 149,5—150°. — *Äthoxyethyläther des Eugenols*, farblose, fast geruchlose Fl., in W. unl., mit den üblichen organischen Mitteln leicht mischbar. Kp.<sub>13</sub> 163°. — *Äthoxyethyläther des Isoeugenols*, Kp.<sub>63</sub> 202—204°.

— Das *Äthoxyethylisoeugenol*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (vgl. Pat. 122701; C. 1901. II. 447) liefert den *Diäthoxyethyläther des Propylenbrenzcatechins* bei analoger Arbeitsweise. Kp.<sub>10</sub> 187—191°. — *Dimethoxydimethylbrenzcatechinäther*, Kp.<sub>18</sub> 144—145°. — *Entsprechender Ä. des Hydrochinons*, Kp.<sub>11</sub> 145°. — *Dimethoxydimethyläther des Protocatechualdehyds*, Kp.<sub>12,5</sub> 188—189°, erstarrt krystallinisch; aus Lg. umkrystallisiert, F. 60°. — *Methoxyethyläther des Salicylaldehyds*, Kp.<sub>11</sub> 139 bis 140°, Kp.<sub>768</sub> 255—265°, D.<sup>18</sup> 1,1450. — *Methoxyethyläther des p-Oxybenzaldehyds*, Kp.<sub>31</sub> 152—153°, D.<sup>17</sup> 1,1384. — *Methoxyethylsalicylsäuremethylester*, aus dem Salicylsäuremethylester, Kp.<sub>13</sub> 154—155°, Kp.<sub>768</sub> 270—273°; durch Verseifung wird daraus die freie *Methoxyethylsalicylsäure* gewonnen, aus Ä.-Lg. Nadeln, F. 64 bis 65°, ll. in Ä., A., nur wl. in W. Eine alkob. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von W. allmählich in eine immer stärker werdende Violettfärbung übergeht. — Wie die Salicylsäure, lassen sich die homologen *Kresotinsäureester* in die entsprechenden Alkoxyethyläther überführen. Der *m-Methoxyethylkresotinsäuremethylester* zeigt Kp.<sub>17</sub> 167°, D.<sup>18</sup> 1,121. Der *p-Methoxyethylkresotinsäuremethylester* zeigt Kp.<sub>17</sub> 163°, D.<sup>21</sup> 1,1403.

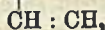
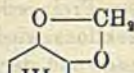
Kl. 12q. Nr. 209609 vom 6/10. 1907. [8/5. 1909].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Dioxyphenyläthanolaminen*. Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man, ausgehend vom Methylendioxyphenyläthylenhalogenhydrin (s. Formel I.) (BARGER und JOWETT, Journ. Chem. Soc. London 87. 970) die zugrunde liegenden Phenole darstellen kann, welche letztere sich mit Ammoniak, Methylamin oder anderen primären aliphatischen Aminen zu der in den Nebennieren enthal-

tenen wirksamen Base, bezw. zu den analogen *o*-Dioxyphenyläthanolaminen der allgemeinen Formel (s. Formel II.) umsetzen lassen. Man behandelt zu dem Zwecke



(R = Wasserstoff oder Alkyl)

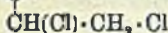
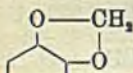


die *Methylendioxyphenyläthylenhalogenhydrine* mit *Pentahalogenphosphor* und setzt die entstehenden Halogensubstitutionsprodd. mit W. um. Hierdurch gelangt man zu den *o*-Dioxyphenyläthylenhalogenhydrinen, die wenig beständig sind und deren Isolierung nicht nötig ist, sie können vielmehr als Rohprodd. mit Ammoniak, bezw. primären aliphatischen Aminen zu den Verbb. vom Charakter der *Nebennierenbase* umgesetzt werden. Nach dieser Vorschrift wird aus dem *Methylenäther des 3,4-Dioxyphenyl-(1)-β-chlor-α-hydroxyäthans* (aus dem *Vinylbrenzcatechinmethylenäther*, siehe Formel III., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3595, nach Addition von Chlor u. Ersatz des α-Chloratoms des Dichlorids mit Hilfe von wss. Aceton durch die Hydroxylgruppe) und Methylamin die entsprechende *Base* in Form eines Pulvers erhalten, das durch Lösen in verd. Salzsäure und fraktionierte Fällung mit Ammoniak gereinigt wird.

Kl. 12q. Nr. 209610 vom 16/2. 1908. [8/5. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209609 vom 6/10. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Dioxyphenyläthanolaminen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß man hier das *3,4-Methylendioxyphenyläthylen-dichlorid* (*Vinylbrenzcatechinmethylenätherdichlorid*, erhalten durch Chlorieren des *Vinylbrenzcatechinmethylenäthers*) der nebenstehenden Formel nacheinander mit Phosphorpentachlorid und W. behandelt und dann das so erhaltene *o-Dioxyphenyläthylenchlorhydrin* mit primären aliphatischen Aminen oder mit Ammoniak umsetzt.



Kl. 12q. Nr. 209695 vom 7/9. 1907. [8/5. 1909].

Roberto Lepetit, Garessio, Italien, *Verfahren zur Darstellung von p-äthoxyphenylaminomethylschwefligsauren Salzen*. Aus Anilin und Toluidinen gelingt die Darst. von rein weißen, phenylaminomethylschwefligsauren, bezw. tolylaminomethylschwefligsauren Salzen mittels Formaldehydbisulfit gemäß LEPETIT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2798. 2801. 2802) mit Leichtigkeit in wss. Lsg. oder Suspension. Man kann die SCHIFFSche Base mit Bisulfit behandeln oder Anilin und Bisulfit mit Formaldehyd in wss. Lsg. versetzen und das gebildete Prod. einmal aus W. umkrystallisieren. Dagegen erhält man aus *p-Phenetidin*, *Formaldehyd* und *Bisulfit* unter gleichen Bedingungen stets ein etwas gefärbtes Prod. von p-äthoxyphenylaminomethylschwefligsaurem Salz, welches selbst durch mehrmaliges Umkrystallisieren unter Verlusten nur schwer ganz weiß auskrystallisiert. Die Verb. ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Wenn man die von KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4075) genauer erwähnte Darstellungsmethode von phenylaminomethylschwefelsaurem Natrium auf p-Phenetidin entsprechend anwendet, so erhält man allerdings eine ziemlich rein weiße Masse des Kondensationsprod., die aber durch Umkrystallisieren aus W. gelbliche oder schwach gefärbte Krystalle bildet. Es wurde nun gefunden, daß es gelingt, *p-äthoxyphenyl-*

*aminomethylschwefligsaures Natrium* in schön weißen Krystallen (glänzende, weiße, in h. W. all. — 100 ccm sd. W. enthalten 90 g, die k. gesättigte Lsg. enthält 10,5% des Salzes bei 15° — Blättchen) zu erhalten, wenn man bei der Einw. von p-Phenetidin, Formaldehyd und Alkali oder Ammoniumbisulfiten aufeinander nur ungefähr die zur Auflösung des Prod. bei Siedehitze nötige Wassermenge und die drei- bis vierfache Menge A. verwendet. Aus der 3—4%ig. was. Lsg. des N-Salzes wird durch SS. die freie *p-äthoxyphenylaminomethylschweflige S.* in feinen, weißen Nadeln gespaltet. Chlorbarium gibt selbst in ziemlich verd. Lsgg. eine Fällung des swl. *Bariums*salzes. Das Salz ist swl. in A., unl. in Ä. u. Chlf. — *Silbernitrat* ruft in sehr verd. Lsgg., namentlich in der Wärme, eine violette Färbung unter Ausscheidung von metallischem Silber hervor, Eisenchlorid gibt eine violette Färbung, mit verd. Salzsäure und p-Aminophenol vermischt, erhält man durch Zusatz von Bichromat eine reine blaue Färbung. Diese Rk. ist ziemlich empfindlich. Das *Kaliumsalz* u. *Ammoniumsalz* werden erhalten, wenn man das Natriumbisulfit durch Kalium- oder Ammoniumbisulfit ersetzt; sie unterscheiden sich äußerlich kaum von dem Natriumsalz. Die gesättigte Lsg. des Kaliumsalzes enthält bei 17° 10,2, die des Ammoniumsalzes 17% des betreffenden Salzes; die Rkk. sind dieselben wie beim Natriumsalz. Im Geschmack ist dieses angenehmer, zuerst schwach salzig, nachher andauernd intensiv süß. Die Salze besitzen geringere Toxizität als andere p-Phenetidinderivate und als das Phenetidin selbst bei gleicher anti-neuralgischer und antipyretischer Wrkg., wogegen sie das Phenacetin und Lactophenin übertreffen.

**Kl. 21r. Nr. 209968** vom 15/11. 1907. [7/5. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209657 vom 17/7. 1907; vgl. S. 1623.)

*Société française d'incandescence par le gaz (Système Auer)*, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß der bei dem Formieren der Fäden in einer reduzierenden Atmosphäre von den Metallteilen des Trägers aufgenommene *Wasserstoff*, der bekanntlich für die spätere Benutzung der Lampe von außerordentlichem Nachteil ist, weil der okkludierte Wasserstoff im Vakuum nur sehr langsam aus den Metallteilen entweicht, wodurch die Herst. eines wasserstofffreien Vakuums sehr erschwert wird, durch Erhitzen des Trägers in einem mit indifferentem Gase, z. B. Stickstoff, gefüllten Ofen, z. B. dem in dem Hauptpatent 209657 beschriebenen, entfernt wird, worauf nach Einschmelzen des Traggestelles in die Lampe zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Spuren des Wasserstoffs gegebenenfalls die Entlüftung der Birne zweimal mit einem Zwischenraum von mehreren Stunden vorgenommen werden kann.

**Kl. 22a. Nr. 209850** vom 11/2. 1908. [5/5. 1909].

*Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Schwefelfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die schwach gefärbten Lsgg., die man erhält, wenn man frisch hergestellte, durch Ausblasen oder Aussäuern isolierte Schwefelfarbstoffe oder auch die Prodd. des Handels in W. unter Zusatz von Natriumsulfit löst, bei einer Behandlung mit Oxydationsmitteln, die geeignet sind, das Natriumsulfit in Sulfat zu verwandeln, nicht gefällt werden, wie zu erwarten wäre, sondern daß sie unter starker Veränderung und Vertiefung der Färbung zu neuen Prodd. führen, die weder auf Baumwolle, noch auf Wolle ziehen. Sie können durch Eindampfen der oxydierten Lsg. als sehr leicht wasserlösliche, durch S. in der Kälte aus verd. Lsg. nicht fällbare Verbb. erhalten werden. Ihre große Löslichkeit gestattet, sie auch als hochkonz. Lsgg. in den Handel zu bringen. Als Oxydationsmittel können

z. B. Luft, Wasserstoffsperoxyd, Natriumhypochlorit, Ammoniumpersulfat etc. dienen. Die neuen Prodd. eignen sich vorzüglich zum *Färben von Leder*. Sie werden aus ihren Lsgg. auf Zusatz von Salzen von Kupfer, Blei, Barium, Aluminium etc. als tief gefärbte, für *Papierfärberei* etc. verwendbare *Lacke* gefällt. Durch Erwärmen mit kleinen Mengen von Reduktionsmitteln, wie Schwefelnatrium, Natriumhydrosulfit, gehen die neuen Prodd. wieder in die schwach gefärbten Lsgg. über.

**Kl. 23a. Nr. 209537** vom 24/11. 1906. [6/5. 1909].

Felice Garelli, Pier Alfonso Barbé und Giulio de Paoli, Rom, *Verfahren zur Trennung der bei der Verseifung von Fettstoffen und von Ölsäure mit Ammoniak entstandenen Ammoniakseifen*. Gemäß dem neuen Verf. werden die noch von der Verseifung her h. Ammoniakseifen in einen stehenden Zylinderkessel in einem Dampfstrom zum Sieden gebracht. Die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe werden in Kühlschlangen kondensiert und in geschlossenen Behältern gesammelt, so daß die zur Durchführung des Verf. (*Verseifung der Fettstoffe und Ölsäure*) verwendete Gesamtmenge an Ammoniak zurückgewonnen wird. Die frei gewordenen geschmolzenen Fettsäuren schwimmen auf der wss. Fl. im Kessel und können nach einiger Zeit durch Abgießen oder Abschöpfen von der genannten Fl. getrennt werden. Die Ammoniakseifen der festen Fettsäuren (Stearate, Palmitate etc.) zers. sich nun unter Freiwerden des Ammoniaks und der Fettsäure zuerst, während die Seifen der fl. Fettsäure (Oleate) sich schwieriger zers., woraus folgt, daß durch eine zu geeignetem Zeitpunkt erfolgende Unterbrechung im Dampfkocher eine erste teilweise Trennung der festen Fettsäure (*Stearin*) von den flüssigen Fettsäuren (*Olein*) erfolgt und die nachträgliche Preßarbeit zum Teil erspart werden kann. Die Trennung der festen Fettsäuren (*Stearin- und Palmitinsäure*) von der *Ölsäure* kann aber auch auf Grund des Unterschiedes in der Löslichkeit der Ammoniakseifen erfolgen. Zu dem Zweck werden die mit Talg oder den tierischen oder Pflanzenölen oder Fetten beliebiger Herkunft zubereiteten Ammoniakseifen in mit Rührarmen ausgerüstete Behälter eingebracht und mit k. W. im Verhältnis von 30% ihres Gewichts behandelt. Hierdurch löst sich das *Ammoniumoleat* in W. auf, dessen Oberfläche die unlöslichen *Ammoniumstearate und palmitate* schwimmen.

**Kl. 29b. Nr. 209161** vom 20/10. 1903. [4/5. 1909].

Continental Viscose Compagnie, G. m. b. H., Breslau, *Verfahren zur Gewinnung gereinigter Viscose mittels Abscheidung der höheren Cellulosexanthogenate aus gereiften, unreinen Viscoselösungen in wasserunlöslicher Form*. Dieses Verf. zur Gewinnung gereinigter Viscose mittels Abcheidung der höheren *Cellulosexanthogenate* aus gereiften, unreinen Viscoselsgg. in wasserunl. Form, was bisher (Pat. 187369, vgl. C. 1907. II. 1814) mittels wss. Salzlag. bei etwa 50° geschah, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung durch Einw. von gasförmiger *Kohlensäure* erfolgt, worauf die gebildete, schwach grünlich gefärbte Gallerte durch Waschen von den Nebenprodd. befreit und darauf von neuem in verd. Alkali gelöst wird. Da das Verf. in jedem Reifestadium der Viscose ausgeführt werden kann (je reifer die Viscose ist, um so schneller geschieht die Ausscheidung der wasserunl. Xanthogenate), so braucht auf das Nachreifen während des Reinigungsprozesses nicht wie bisher Rücksicht genommen zu werden.