

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 21.

26. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. Raveau, *Stabilität und Verschiebung des Gleichgewichts*. Aus dem CARNOT'schen Prinzip werden Gleichungen entwickelt, die einen zusammenfassenden Ausdruck für die Resultate der Unterss. von *Gleichgewichten in chemischen Systemen* darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 767—70. [22/3.*]) BUGGE.

G. Wulff, *Über die Natur flüssiger und fließender Krystalle*. Vf. beschreibt nochmals die Erscheinungen beim Schmelzen und Erstarren von *p-Azoxyphenetol* (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 45. 209; C. 1908. II. 1003) u. kommt zu der Deutung, daß die entstehenden Tröpfchen mit isotroper Fl. gefüllte Blasen sind, deren Hülle doppeltbrechend ist. Diese Tröpfchen können aber nichts anderes sein, als die fl. Krystalle, welch' letztere sich demnach als Schaumwellen darstellen. Es erheben sich nun die Fragen: Was ist die Substanz des Häutchens, das die Hüllen der Blasen bildet, u. woher rührt die Doppelbrechung der Blasenhülle, wird dieselbe vielleicht durch Spannungen hervorgerufen? Beim *p-Azoxybenzoesäureäthylester* sah Vf. mit dem Stereomikroskop deutlich, „daß die fließenden Krystalle aus kleinen pleochroitischen ovalen, zugespitzten, blätterförmigen Kryställchen bestehen, die in eine fl. Hülle eingebettet sind. Diese Hülle wirkt capillar auf die Anordnung der von ihr umhüllten Kryställchen“. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 261—65. 6/4. Moskau) ETZOLD.

Eugene C. Bingham und J. Peachy Harrison, *Viscosität und Fluidität*. In früheren Arbeiten (Amer. Chem. Journ. 34. 344; 35. 195; C. 1906. I. 1521; vgl. auch S. 55) wurde zu beweisen gesucht, daß die Fluiditäten von Flüssigkeitsgemischen additiv sind, woraus folgte, daß die Viscositätskurve unbedingt hyperbolisch sein muß. In vorliegender Arbeit sollen die Fluiditäten reiner Stoffe bei verschiedenen Tempp. beobachtet werden, wofür es in der grundlegenden Arbeit von THORPE und RODGER (Proc. Cambridge Philos. Soc. 185. A. 397; 189. A. 71; C. 97. I. 674. 1118) eine große Menge sehr genauer Daten gibt, und mittels der neuen Ansicht neue und einfachere Beziehungen klargelegt werden. Sind die Fluiditäten von Gemischen tatsächlich additiv, dann muß auch die Fluiditätskurve einer reinen Fl. für verschiedene Tempp. so lange linear bleiben, als die Fl. homogen bleibt, d. h. keiner Änderung unterliegt, welche molekulare Umwälzungen bedingt, und auch hier muß die Viscositätskurve hyperbolisch sein.

Es wurden zunächst aus den Reziproken der Mittelwerte der Viscositätsbeobachtungen, wie sie von THORPE u. RODGER für eine große Anzahl von Verbb. doppelt bestimmt und dann korrigiert worden sind, die Fluiditätskurven konstruiert und bis zum Kp. eines jeden Stoffes extrapoliert, u. daraus dann Fluiditätstabellen für Temperaturintervalle von je 10° hergestellt. In die Unters. hineinbezogen wurden: Pentan, Isopentan, Hexan, Isohexan, Octan, Trimethyläthylen, Isopren, Diallyl, Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol, Methyljodid, Äthyljodid, Propyljodid, Isopropyljodid, Isobutyljodid, Allyljodid, Äthylbromid, Propylbromid,

Isopropylbromid, Isobutylbromid, Allylbromid, Äthylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Acetylenbromid, Propylchlorid, Isopropylchlorid, Isobutylehlorid, Allylchlorid, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Methylsulfid, Äthylsulfid, Thiophen, Dimethylketon, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylpropylketon, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Diäthyläther, Methylpropyl-, Äthylpropyl-, Dipropyl-, Methylisobutyl-, Äthylisobutyläther, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butylalkohol, Trimethylcarbinol, aktiver Amylalkohol, Dimethylalkylcarbinol, Allylalkohol, Methyl-, Äthyl-, Propylformiat, Methyl-, Äthyl-, Propylacetat, Methyl-, Äthylpropionat, Methylbutyrat, Methylisobutyrat. Tabellen und Kurven müssen im Original aufgesucht werden.

Die Fluiditätskurve des *Quecksilbers* ist vielleicht eine vollkommene Bestätigung der Hypothese, daß die Fluidität einer Fl. eine lineare Funktion der Temp. ist; andere nicht assoziierte Fl. und auch viele assoziierte haben nahezu lineare Fluiditätskurven. Die Fluiditätskurven der *Alkohole* sind nur bei hohen Temp. linear, was mit der weitgehenden „Aggregation“ dieser Fl. bei niederen Temp. zusammenhängt. Die Steigung der Fluiditätskurven mit der Temp. ist auch insofern charakteristisch, als sie im allgemeinen für eine gegebene homologe Reihe gleich bleibt. Die neue aufgefundene Tatsache aber, daß die Fluiditäten nicht assoziierter Verbb. homologer Reihen bei ihren Kpp. auf einer geraden Linie liegen, weist darauf hin, daß diese Fluiditäten, zum mindesten für nicht assoziierte Verbb., additiv sind.

Da die Fluiditätskurven nahezu linear sind, lassen sie sich viel leichter vergleichen als die hyperbolischen Viscositätskurven. Zweckmäßig hat es sich erwiesen, die Temp. zu vergleichen, welche für verschiedene Fl. einer gegebenen Fluidität entsprechen. Gewählt wurde $\varphi = 200$. Man erhält so für bestimmte Atome und Atomgruppen, sowie für bestimmte Bindungsarten charakteristische Temperaturinkremente mit weniger als 1% Fehler: CH_2 -Wert im Mittel 22,7, Wert der *Iso*-stellung $-7,6$, Wert des *Wasserstoffatoms* 59,2, des *Kohlenstoffatoms* $-95,7$, Wert der *Doppelbindung* 114,4, Wert des *Jodatoms* 205,5, des *Bromatoms* in Monobromiden 168,9, in Dibromiden kleiner, des *Chloratoms* in Monochloriden 136,3, in Dichloriden 125,8, in Trichloriden 113,9 und in Tetrachloriden 109,5, Wert des *Sauerstoffatoms* in Äthern 24,2, Wert des *Schneefels* 76,5.

Die Temp. welche bei assoziierten Verbb. einer gegebenen Fluidität entsprechen, sind durchweg höher, als sie sich nach den eben mitgeteilten Konstanten nicht assoziierter Verbb. berechnen. Wenn Fluiditäten additiv sind, dann muß auch der Betrag der Assoziation proportional dem Hinausgehen der wirklichen Fluidität über ihren berechneten Wert sein. Die so berechneten *Assoziationswerte* einer großen Reihe assoziierter Verbb. zeigen gute Übereinstimmung mit den von anderen gefundenen Werten. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 1—32. 23/3. 1909. [Juli 1908.] Richmond. Va. U. S. A. RICHMOND College.) LEIMBACH.

Eugene C. Bingham, *Viscosität und Fluidität. Algebraische Analyse der Viscositätsdaten.* (Kurzes Ref. nach Amer. Chem. Journ. s. S. 55.) Ausführliche Ableitung der l. c. mitgeteilten Formeln und tabellarische Zusammenstellung der danach berechneten Konstanten A, B und C, sowie der *t*-Werte für eine große Anzahl organ. Verbb. (vgl. auch voranst. Ref.). (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 238—54. 30/3. 1909. [1/8. 1908.] Richmond. Va. U. S. A. RICHMOND College.) LEIMBACH.

Rudolf Krulla, *Ein Fall von kristallähnlicher Anordnung staubartiger, fester Teilchen.* Vf. hatte gelegentlich 5 g Fe u. 5 g Sn unter einer Decke von $NaHCO_3$, in einem Graphittiegel niedergeschmolzen. Nach dem Erkalten löste er die harte

Decke von NaHCO_3 mit viel W. weg und gab die klumpig-bröcklige Schmelze zur Entfernung der restlichen Soda in eine Wasserschale, rührte um und ließ stehen. Nach kurzer Zeit hatte sich an der Oberfläche des W. eine spärliche Schicht schwimmender, metallglänzender Staubteilchen angesammelt, die moos- u. schlierenartig angeordnet waren; dazwischen aber lag ein schöner Stern, aus den gleichen Flimmerschüppchen gebildet. Bei jedem neuen Umrühren entstanden wieder ähnliche neue Sterne, an Zahl bis zu fünf. Eine Erklärung für die Erscheinung konnte nicht gegeben werden. In konz. HCl waren die Gebilde unl. Vielleicht handelt es sich um Graphit aus den etwas beschädigten Tiegelwandungen. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 126—28. 23/3. [12/1.] Wien.)

LEIMBACH.

M. Chanoz, *Über die durch kontinuierlichen Strom in Ketten aus wässrigen Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion hervorgerufene Asymmetrie.* In Fortsetzung früherer Versa. (S. 670) hat Vf. Ketten von der Form $\text{MR} | \text{M}'\text{R}'$ untersucht, die entweder ein gemeinsames Anion oder ein gemeinsames Kation enthalten. Als Beispiele der ersteren Systeme wählte er verschiedene Chloride gegeneinander oder gegen HCl geschaltet und analog Nitrate, Sulfate und Metallhydroxyde. Als Elektrolyte mit gemeinsamem Kation wurden Salze von Na und K oder die Basen in Schaltung gegen ihre Salze, sowie verschiedene SS. gewählt. Die durch den Strom erzeugte Asymmetrie besteht in entgegengesetzten Konzentrationsänderungen an den beiden fl. Kontakten. Bei gemeinsamem Anion konzentriert sich $\text{M}'\text{R}'$ an der Austrittsstelle des Stromes, bei gemeinsamem Kation findet die Konzentrationserhöhung an der Eintrittsstelle des Stromes statt (s. nachfolgendes Ref.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 618—21. [8/3.*.] LÖB.

M. Chanoz, *Wirkung des kontinuierlichen Stromes auf symmetrische Ketten aus wässrigen Lösungen von Elektrolyten ohne gemeinsames Ion.* (Siehe vorstehendes Ref.) Vf. betrachtet den Stromdurchgang von links nach rechts durch eine Kette $\text{MR} | \text{M}'\text{R}' | \text{MR}$. Es entsteht eine unsymm. Kette $\text{MR} | \text{MR}' | \text{M}'\text{R}' | \text{M}'\text{R}' | \text{MR}$, die an Stelle der ursprünglichen drei Glieder deren fünf enthält. Durch geeignete Wahl von MR und $\text{M}'\text{R}'$ kann man die B. bestimmter Prodd. sichtbar machen entweder durch Verschiebung von Färbungen (z. B. HCl gegen KMnO_4 oder K_2CrO_4) oder durch das Auftreten von Ndd. (z. B. NaCl gegen AgNO_3 , NaOH gegen CuSO_4). Vf. erörtert weiter die Vorzeichen der verschiedenen Potentialsprünge und deren Änderungen und gibt die von ihm untersuchten Systeme an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 986—88. [13/4.*.] LÖB.

Ernest Rutherford, *Neuere Untersuchungen in der Radioaktivität.* Vortrag, gehalten vor der Royal Institution am 31. Januar 1909. (Chem. News 99. 171. 181—83. 16/4. [31/1.*.]) BUGGE.

Anorganische Chemie.

Albert Wigand, *Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. I. Theoretisches und Experimentelles über die Gleichgewichts-isomerie des flüssigen Schwefels.* (Ann. der Physik [4] 29. 1—31. 22/4. — C. 1908. II. 1803; 1909. I. 981.) BLOCH.

Albert Wigand, *Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. II. Die Wirkung des Lichtes auf das Gleichgewicht im flüssigen Schwefel.* (Ann. der Physik [4] 29. 32 bis 38. 22/4. — C. 1909. I. 981.) BLOCH.

Albert Wigand, *Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. III. Die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels.* (Ann. der Physik [4] 29. 39—52. 22/4. — C. 1908. II. 1803.) BLOCH.

Albert Wigand, *Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. IV. Die elektrische Leitfähigkeit.* (Ann. der Physik [4] 29. 53—64. 22/4. — C. 1908. II. 1803.) BLOCH.

G. Kümmell und F. Wobig, *Über den Molekularzustand des belichteten Chlorgases.* Chlor wird durch den Einfluß von Licht bekanntlich reaktionsfähiger. Die Vf. untersuchen nach der DUMASschen Methode durch Wägung eines bekannten Volumens, ob sich bei der Belichtung der Molekularzustand des Chlors ändert. Die Versuchskölbchen standen in einem Glasthermostaten und wurden durch 2 Bogenlampen von je 1500 Hefnerkerzen von beiden Seiten belichtet. Im Dunkeln ergab sich die D. zu 2,453 (theoretisch 2,446), nach Belichtung zu 2,476. Es tritt also jedenfalls durch die Belichtung keine Dissoziation ein, eher eine kleine Polymerisation. Wurden die Röhrchen nach der Belichtung vor dem Abschmelzen noch 5—10 Minuten im Dunkeln gelassen, so ergab sich wiederum 2,473. Der Vorgang, der die Dichteerhöhung bewirkt, geht also im Dunkeln nicht rasch zurück. Wahrscheinlich tritt jedoch im Licht gar keine Änderung des Molekularzustandes ein. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 252—55. 15/4. [20/3.] Rostock. Physikochem. Lab. der Univ.) SACKUR.

A. W. Browne und G. E. F. Lundell, *Wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure. I. Elektrolyse einer Lösung von Kaliumazid in Stickstoffwasserstoffsäure.* Das Verhalten, das wasserfreie Ammoniak u. wasserfreies Hydrazin gegen den elektrischen Strom zeigen, u. die Fähigkeit dieser Verbb., als stark ionisierende Lösungsmittel zu wirken, lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß 1. wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure ein sehr geringes elektrisches Leitvermögen besitzen wird, daß sie 2. die Fähigkeit besitzen müßte, zahlreiche Substanzen zu lösen, u. daß 3. Legganorgan. Salze in Stickstoffwasserstoffsäure relativ gute Leiter des elektrischen Stroms sein müssen. Von den Vf. nach dieser Richtung hin mit wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure (vgl. DENNIS u. ISHAM, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 216; C. 1907. I. 789) und mit Legg. von Kaliumazid in Stickstoffwasserstoffsäure ausgeführte Verss. haben zu den folgenden Ergebnissen geführt: 1. Reine, wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure setzt, wie Hydrazin u. Ammoniak, dem elektrischen Strom einen starken Widerstand entgegen. 2. Durch Zusatz von Kaliumazid wird das Leitvermögen der wasserfreien S. stark erhöht. 3. Wird eine Legg. von Kaliumazid elektrolysiert, so verhält sich die Menge der entwickelten N zur Menge des entwickelten H annähernd wie 3:1, doch ist das Verhältnis unter gewissen Bedingungen etwas niedriger. Während der Elektrolyse werden merkbare Mengen von Ammoniak, aber kein Hydrazin gebildet. 4. Gewisse Erscheinungen, die bei den elektrolytischen Verss. beobachtet werden, könnten durch die Annahme erklärt werden, daß Spuren von Ozon gebildet werden, doch wäre es auch möglich, daß sie durch die B. kleiner Mengen von Nitrin, $(N_3)_2$, einer polymeren Modifikation des Stickstoffs, veranlaßt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 435—48. April. Cornell Univ.) ALEXANDER.

S. Tamaru, *Über Silicium-Calcium-Legierungen.* Calcium u. seine Legierungen mit Si greifen Porzellan beim Schmelzen stark an. Ca greift bei hoher Temp. auch Glas an u. bildet eine harte, schwarze, glänzende Schicht an der Berührungsfläche. Magnesiumröhren eignen sich wegen ihrer Porosität ebenfalls nicht zur Herst. der Legierungen, da diese sich infolge des Zutrittes von O_2 und N_2 bei etwa 1400°

in eine graue Asche verwandeln; auch wird etwas Mg aufgelöst. Vf. benutzte für die Ca-reicheren Legierungen Jenaer Glas, für die übrigen Porzellan- oder Kohleröhren, die innen mit Magnesia ausgefüttert waren. Als Rührer diente ein Magnesiarohr, als Schutzrohr für das Thermoelement Jenaer Glas, bezw. unglasiertes, mit Magnesia bedecktes Porzellan. Die Konzentrationsangaben wurden unter Zugrundelegung einiger analytisch bestimmter Werte durch Interpolation korrigiert. Die Schmelzverss., welche teils unter N_2 , teils unter H_2 ausgeführt wurden, ergaben, daß fl. Ca und fl. Si miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind. Bis etwa 35% Si scheidet sich praktisch reines Si aus, welches bei 990° mit der Schmelze von ca. 35% Si eine Verb., wahrscheinlich $CaSi_2$, bildet. Weitere Verb. von Ca und Si konnten wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht festgestellt werden. Si ist in geschmolzenem Ca bei 900° praktisch unl. Legierungen mit 82–71% Si zeigten bei 825 – 834° Haltepunkte, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte.

Die Legierungen werden von Alkali und NH_3 fast gar nicht angegriffen. W. greift Legierungen mit 91–60% Si fast nicht, mit 52–38% Si in feinerriebenem Zustand unter H_2 -Entw. an. Verd. Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure greift die ersteren langsam, die letzteren schnell an unter Entw. eines (selten selbstentzündlichen) Gases und B. eines weißen, in Alkalilauge H_2 entwickelnden Pulvers. Verd. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 entwickeln aus Legierungen mit 91–60% Si langsam H_2 und selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter Bildung eines schwefelgelben Pulvers (Wöhlersches Silicon; l. in Alkalilauge unter H_2 -Entw.; brennt beim Erhitzen an der Luft unter B. eines dunkelbraunen Pulvers), aus Legierungen mit 52–38% Si selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff (verliert die Selbstentzündlichkeit beim Aufbewahren nach wenigen Minuten) neben einem weißen, in KOH unter H_2 -Entw. l. Pulver. Konz. HCl entwickelt aus den Legierungen mit 52–38% Si selbstentzündliches Gas neben WÖHLERSchem Silicon; ähnlich wirkt HF (das anfangs gelbe Silicon wird durch Berührung mit der S. weiß). Konz. HNO_3 greift die Legierungen von 52–38% Si langsam an und färbt sie dunkelrot; verd. HCl u. HNO_3 wirken dann nicht mehr ein, wohl aber Alkali. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62 81–88. 17/4. [12/2] Göttingen. Inst. für physik. Chem.) GROSCHUFF.

Alfred Tingle, Die Einwirkung von Koks auf Ferri- und Goldchloridlösungen.

Nach OECHSNER DE CONINCK (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1551; C. 1900. II. 91) werden Gold-, Platin- oder Ferrichlorid beim Filtrieren durch Tierkohle oder gepulverten Koks vom Filter zurückgehalten. Vf. berichtet über 2 Versuchsreihen, bei denen einmal ungewaschener, gepulverter Koks, das andere Mal mit konz. HCl ausgekochter und dann erschöpfend mit W. ausgewaschener Koks verwendet wurde. Mit dem Filtermaterial wurde ein JONESscher Reduktor 20 cm hoch gefüllt und Lsgg. von Ferrichlorid, von „basischem Ferrichlorid“ und von Goldchlorid durchfließen gelassen. Die Verss. zeigen, daß in jedem Falle eine teilweise Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz eintritt. Basisches Ferrichlorid und Goldchlorid werden vom ungewaschenen Koks in stärkerem Grade zurückgehalten, als von gewaschenem. Vf. ist der Meinung, daß die beobachteten Erscheinungen zum größten Teil, wenn nicht ausschließlich auf die Ggw. von Schwefelverb. im Koks zurückzuführen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 461–63. April. Tientsin. Lab. of the Chili Bureau of Mines and the Imperial Chinese Pei Yang Mint.)

ALEXANDER.

W. J. Luczizky, Die Isomorphie und die Polymorphie von Quecksilberjodid, -bromid und -chlorid. Die Angaben über die reinen Salze sind nur wenig von früher gemachten verschieden. Isomorphe Mischungen des Jodids und Bromids wurden zum Teil aus beim Kp. konz. Äthylalkohol, in dem die Halogenide in ver-

schiedenen Verhältnissen gelöst wurden, beim sehr langsamen Abkühlen, zum Teil aus wss. Lsgg. erhalten. Quecksilberjodid mischt sich mit Bromid nur in gewissen Grenzen, Mischkrystalle wurden nur erhalten, bis sich das Bromid zum Jodid wie 3 : 2 verhielt. Diese Krystalle sind denen des Bromids ähnlich, nur gelblich gefärbt. Aus der Tabelle der Achsenverhältnisse von 7 Mischkrystallen geht der Isomorphismus der Mischungen hervor. Die unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Mischkrystalle von Quecksilberbromid u. -chlorid konnten ihrer geringen Mengen wegen chemisch nicht geprüft werden, doch ergaben die Messungen den Isomorphismus. Diese Krystalle waren denen des Quecksilberchlorids sehr ähnlich mit Achsenebene (100) und vollkommener Spaltbarkeit nach (011). Aus einer Lsg. von 1 Mol. HgCl_2 u. 1 Mol. HgBr_2 schieden sich kleine Krystalle mit 0,5213 : 1 : 1,1546, Achsenebene (010), sehr vollkommener Spaltbarkeit nach (110), ziemlich vollkommener nach (001) aus, welche beide Haloide enthalten und augenscheinlich ein Doppelsalz sind. Isomorphe Mischungen des Jodids mit dem Chlorid waren nicht zu erhalten. Zum Schluß gibt Vf. folgende Tabelle, in der die stabilen Modifikationen gesperrt sind:

	HgJ_2	HgBr_2	HgCl_2
1. Modifikation	tetragonal	—	—
2. „	rhombisch	rhombisch α	rhombisch β
3. „	—	rhombisch β	rhombisch α .

(Bull. der Ges. d. Naturforscher in Kiew 20. 191—207; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 297—98. 6/4. Ref. SUSTSCHINSKY.)

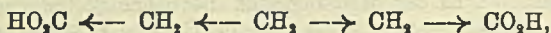
ETZOLD.

Organische Chemie.

J. M. Nelson und K. George Falk, *Die elektrische Auffassung der Valenz in der organischen Chemie*. Während die in der heutigen chemischen Schreibweise gebräuchlichen Valenzzeichen lediglich angeben, daß zwei Atome miteinander verbunden sind, ohne daß über die Natur der Bindung etwas ausgesagt wird, nimmt J. J. THOMSON (Die Korpuskulartheorie der Materie, 1907) an, daß, wenn zwischen zwei Atomen irgend eine Kraft obwaltet, diese Kraft auch eine bestimmte Richtung hat, u. er verwendet demgemäß an Stelle einfacher Striche Pfeile unter der Voraussetzung, daß zwischen den Atomen elektrische Kräfte im Sinne dieser Pfeile obwalten. Eine Verb. $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ würde danach von einer Verb. $\text{H} \leftarrow \text{Cl}$ verschieden sein, wenn letztere überhaupt existenzfähig wäre. Macht man sich diese Auffassung zu eigen, so erklären sich eine Reihe von Erscheinungen im Gebiete der organischen Chemie, die bisher unverständlich waren. So kann man beispielsweise für Malonsäure die Konstitution $\text{HO}_2\text{C} \leftarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO}_2\text{H}$ annehmen; das Molekül ist symmetrisch. Das Molekül der Bernsteinsäure:



muß notwendig unsymmetrisch sein, das der Glutarsäure:



wieder s., das der Adipinsäure unsymmetrisch etc. Die genannten SS. würden also in 2 Gruppen, in s. und unsymmetrische zerfallen, und in der Tat hängen ja die Eigenschaften der gesättigten *zweibasischen Säuren* großenteils davon ab, ob eine gerade oder ungerade Anzahl von CH_2 -Gruppen im Molekül enthalten ist. — Die Existenz dreier isomeren *Zimtsäuren* wird verständlich, wenn man für dieselben die Formeln $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \rightleftharpoons \text{CHCO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \rightrightarrows \text{CHCO}_2\text{H}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \leftarrow \text{CHCO}_2\text{H}$

annimmt. — Gibt man dem *Hydrazin* die Formel $H_2 \rightleftharpoons N \rightarrow N \leftarrow H_2$, so sieht man, daß die beiden N-Atome nicht gleichwertig sind, u. es erklärt sich die Tatsache, daß *Hydrazindichlorhydrat* 1 Mol. HCl leichter abgibt als das andere. — Für die beiden Modifikationen des *Benzophenons* kann man die Formeln $(C_6H_5)_2C \rightleftharpoons O$ u. $(C_6H_5)_2 \leftarrow CO$ annehmen. — Die syn- und anti-Form der Diazoverbb. und der Aldoxime sowie zahlreiche sonstige *Isomeriefälle* lassen sich bei Anwendung ähnlicher Betrachtungen erklären. (The School of Mines Quarterly 30. 179—98. April. New York. Columbia University. Sep. v. Vff.) HENLE.

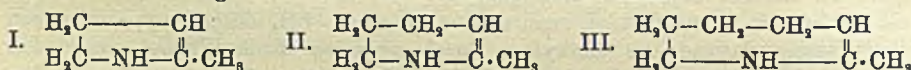
Edward Kremers, *Käufliches Hexan und Heptan*. Vf. hat in seinem Laboratorium je ein Muster *käuflichen Hexans* und *Heptans* untersuchen lassen. Die fraktionierte Dest. ergab, daß das Hexan, Kp. 45 bis oberhalb 76°, nicht das war, was es sein sollte, und das Heptan, das nach Bzl. roch, war, nach dem Kp. der einzelnen Fraktionen zu schließen, wahrscheinlich ein Gemisch von n-Hexan, Bzl. und n-Heptan; die Ggw. von Bzl. wurde durch Überführung des KW-stoffs in Nitrobenzol dargetan. (The Midland Druggist and Pharm. Rev. 43. 55—56. März.) HELLE.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle*. [Über enol-n-Heptanal-(Önanthaldehyd)-acetat und enol-n-Octanalacetat.] In früheren Verss. (S. 999) hatte Vf. nachgewiesen, daß *Aldehyde*, bei welchen benachbart zur CHO-Gruppe ein tertiäres H-Atom steht, u. auch solche mit einer $\cdot CH_2 \cdot CHO$ -Gruppe, in denen die Wasserstoffatome des Methylens durch negative Reste (Phenyl) reaktiviert sind, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat in *Essigsäureester der desmotropen ungesättigten Alkohole* übergehen; die folgenden Beobachtungen zeigen, daß die Rk. ganz allgemein auch bei rein aliphatischen Aldehyden mit sekundärer Bindung der CHO-Gruppe eintritt. — *Önanthaldehyd (Heptanal)*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CHO$, Kp.₁₀ 42—43°; D.²⁰ 0,8250; $n_D = 1,41655$. — *Semicarbazon*, Krystalle aus Methylalkohol; F. 106—107°. — 30 g des Aldehyds wurden mit 45 g Essigsäureanhydrid und 2 g Na-Acetat 1 Stde. gekocht und das Prod. unter 10 mm Druck rektifiziert. Die bei 42—45° übergehenden Anteile waren unverändertes Ausgangsmaterial, die Fraktion 76—79° stellte das *enol-Acetat* $C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot O \cdot COCH_3$ dar: D.²⁰ 0,888, $n_D = 1,43258$, Mol.-Refrakt. gef. 45,6, ber. für Ester $C_6H_{16}O_2$ 45,0, und die Fraktion vom Kp. 122—124° (D.²⁰ 0,963, $n_D = 1,427$) enthielt das *Diacetat* $C_6H_{13} \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$, das sich bereits während der Dest. im Vakuum partiell zers. und beim 1-stdg. Kochen unter gewöhnlichem Druck unter Verlust von Essigsäure, resp. deren Anhydrid in *Önanthaldehyd*, bezw. dessen *enol-Acetat* übergeht. — *n-Octylaldehyd (Octanal)*, $C_6H_{13}O$, Kp.₉ 60—61°; D.²⁰ 0,8211; $n_D = 1,41955$. — *Oxim*, Krystalle aus verd. A.; F. 60°. — *Semicarbazon*, F. 101°. — Beim Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat entstand auch hier ein Gemisch von *enol-n-Octanalacetat*, $C_6H_{13} \cdot CH : CH \cdot O \cdot COCH_3$ (Kp.₁₀ 90—94°; D.²⁰ 0,88; $n_D = 1,43256$; Mol.-Refrakt. gef. 50,1, ber. für Ester $C_{10}H_{18}O_2$ 49,6) u. *Diacetat* $C_7H_{15} \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$ vom Kp.₁₀ 133—136° unter teilweisem Zerfall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1161 bis 1163. 24/4. [Mitte März.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. Gabriel, *Neue Darstellungsweisen aliphatischer Aminoketone*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2014; C. 1908. II. 305.) Das Halogen im *Phthalylglycylchlorid* und dessen Homologen von der nebenstehenden allgemeinen Formel läßt sich zwar gegen aromatische Reste (z. B.

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot (CH_2)_x \cdot CO \cdot Cl$ Phenyl, bei Behandlung mit Bzl. + $AlCl_3$), nicht aber (mittels Zinkalkylen) gegen aliphatische Radikale austauschen, so daß auf diesem Wege die Gewinnung von Aminoketonen

der Fettreihe nicht gelang. Die folgenden beiden Methoden (vgl. auch die drei nachstehenden Reff.) führten dagegen zum Ziel: Phthalylglycylchlorid liefert mit *Na-Malonester* den *Phthalylglycylmalonester*, $C_8H_4O_3 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, der bei der Verseifung in *Phthalylglycyllessigester*, $C_8H_4O_3 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, übergeht; die den Estern entsprechenden SS. verlieren leicht CO_2 , und das so gewonnene *Phthaliminoaceton*, $C_8H_4O_3 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, läßt sich dann auf bekanntem Wege (GABRIEL, PINKUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26, 2197; GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3805; C. 1902. II. 1407) in *Aminoaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, verwandeln. — Das β -*Bromäthylphthalimid*, $C_8H_4O_3 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, kondensiert sich mit *Na-Acetessigester* zum *Phthaliminoäthylacetessigester*, $C_8H_4O_3 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, dessen Verseifung zum *Methyl- γ -phthaliminopropylketon*, $C_8H_4O_3 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, führt; die Hydrolyse des letzteren liefert schließlich das *2-Methylpyrrolin* (I.) als cyclisches Anhydroprod. des sich primär bildenden *Methyl- γ -aminopropylketons*. — Analog wurden aus dem γ -*Brompropylphthalimid* mittels Acetessigester das *Methyl- δ -aminobutylketon*, bezw. das um 1 Mol. H_2O ärmere *2-Methyltetrahydropyridin* (II.), und aus δ -*Brombutylphthalimid* das *Methyl- ϵ -aminoamylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$, erhalten, das sich — entsprechend den früheren Erfahrungen beim ϵ -Aminocaprophenon, $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ — als solches isolieren läßt, aber die interessante Eigenschaft besitzt, sich relativ leicht in die Siebenringbase III. überführen zu lassen, aus welcher es durch Addition von H_2O ohne Schwierigkeit wieder zurückerhalten werden kann.



Eine alkoh. Lsg. von *Acetessigester*, β -*Bromäthylphthalimid* u. $NaOC_2H_5$ wurde 4–5 Stdn. gekocht u. das nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterbleibende Öl 5 Stdn. mit 20%ig. HCl im Sieden erhalten, wobei CO_2 entwich. Aus der alkalisierten Fl. trieb Wasserdampf das *2-Methylpyrrolin* (I.) über, das HIELSCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 277; C. 98. I. 713) nicht ganz korrekt beschrieben hat. — Au-Salz, goldgelbe, fächerförmig angeordnete Nadeln aus A., die nach voraufgehendem Sintern (bei ca. 150°) bei etwa 157° zu einem rotbraunen Schaum schm. — Pikrat, schiefl abgeschnittene Nadeln oder Spieße aus A.; F. 120–121°. — Pt-Salz, $(C_5H_9N)_2PtCl_6$. F. ca. 200° unter Zers. — Beim Schütteln mit Benzoylchlorid u. Kalilauge geht es — analog der Phenylverb. (GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 519; C. 1908. I. 1163) — unter gleichzeitiger Aufnahme von 1 Mol. H_2O in das *Methyl- γ -benzoylaminopropylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, über; flache, zugespitzte Nadeln aus Ä.; F. 66–67°.

Aus γ -*Brompropylphthalimid* und *Na-Acetessigester* bildete sich der ölige γ -*Phthaliminopropylacetessigester*, der sich beim Anreiben mit A. allmählich in Kristalle verwandelte; Schuppen aus wenig A. und w. Ä.; F. 65°. — Bei der Verseifung durch 7-stünd. Kochen mit 20%ig. HCl entstand eine gelbe Lsg. neben einem unl. Öl. Letzteres lieferte beim Übersättigen mit Alkali und Übertreiben mit Wasserdampf das von LIPP (LIEBIGS Ann. 289, 199; C. 96. I. 369) aus Methyl- δ -brombutylketon u. NH_3 dargestellte *2-Methyltetrahydropyridin* (II.) als piperidinähnlich riechende Fl. vom Kp. 131–132°. — Das Chlorhydrat, eine strahligh kristallinische M., zerfließt an der Luft. — Das Au-Salz, $C_6H_{11}N \cdot HAuCl_4$, schm. bei 148° unter Gasentw. zu einer gelbroten Fl. — Pt-Salz, F. 192° unter Schäumen. — Pikrat, F. 120–121°. — Das unl. Öl ist (unreines) *Methyl- δ -phthaliminobutylketon*, denn es liefert beim $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Eg. + rauchender HCl im Cumoldampf unter Abspaltung von Phthalsäure, jedoch ohne Entw. von CO_2 , ebenfalls *2-Methyltetrahydropyridin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1238–43, 24/4. [8/3.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

S. Gabriel und J. Colman, Phthaliminoacylchloride und Natriummalonester. Da die (Phthalyl-)Aminosäurechloride gegen Alkohol sehr empfindlich sind, darf man als „Na-Malonester“ nicht die sonst gebräuchliche NaOC_2H_5 -haltige Alkoholsg. des Esters verwenden, sondern muß fein verteiltes Na mit Malonester durch Schütteln in trockenem Bzl. zur Umsetzung bringen und die entstandene gelatinöse, tonerdeähnliche M. dann mit einer Benzollsg. des (rohen) Acylchlorids versetzen; nachdem dieses Gemisch über Nacht gestanden hat, erwärmt man es kurze Zeit, macht noch unverbrauchtes Na durch HCl unschädlich u. treibt das Bzl., wie auch den Rest des Malonesters, mit Dampf über. — Bei Anwendung von Phthalylglycylchlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, bestand das ölige Prod. jedoch nicht aus dem erwarteten Malonesterderivat, sondern infolge von partieller Verseifung u. CO_2 -Abspaltung aus dem *Phthalylglycyl essig ester* (γ -Phthaliminoacetessigester), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, der beim Verreiben mit A. krystallinisch wurde; Nadelchen aus A.; F. 110° ; mäßig l. in k. A.; spaltete beim Kochen mit HJ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. CO_2 ab unter B. von *Phthaliminoacetone*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, vom F. 124° . — Auch mit β -Phthalylalanylchlorid wurde direkt der β -Phthalylalanyl essig ester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, gewonnen; Prismen, die, aus A., dann aus Holzgeist umkrystallisiert, bei 121 – 122° schm. und beim 4stdg. Kochen mit 20% ig. HCl in Phthalsäure u. *Methyl- β aminoäthylketon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, zerfielen. Das Aminoketon wurde über das Pt-Salz, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, gereinigt; gelbe Tafeln aus wenig W., die gegen 205° aufschäumen, langsam erhitzt, aber sich schon bei etwa 195° zers. — Das mittels H_2S zerlegte Pt-Salz ergab das sirupöse Chlorhydrat, aus welchem dann das Pikrat (citronengelbe, mkr. Rhomboeder, die bei 125° sintern und bei 129 – 130° zu einer rötlichen Fl. schm.) und das Au-Salz (gelbe, linealähnliche Nadeln, die bei 145° sintern und bei 152° aufschäumen) dargestellt wurden. — Das aus γ -Phthaliminobutyrylchlorid erhaltene Öl bestand dagegen im wesentlichen aus dem γ -Phthaliminobutyrylmalonester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, der beim Verseifen mit HCl direkt das im voransteh. Ref. beschriebene *2-Methylpyrrolin* lieferte, das auf dem dort beschriebenen Wege (über das Acetessigesterderivat) allerdings bequemer zugänglich ist. — Aus δ -Phthaliminobutyrylchlorid und Na-Malonester entstand ein ebenfalls öliges Prod., dessen Verseifung zum *2-Methyltetrahydropyridin* führte; da die Ausbeute nur 35% der Theorie erreichte, ist auch in diesem Falle zur Darst. der Base das Acetessigesterverfahren des voransteh. Ref. vorzuziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1243–49. 24/4 [8/3.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

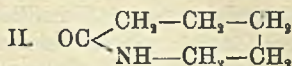
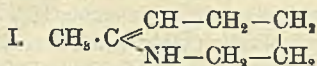
S. Gabriel, Zur Kenntnis der ϵ -Aminoketone. In Ergänzung der von ihm u. COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2014; C. 1908. II. 305) gemachten Angaben über das ϵ -Aminocaprophenon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, teilt Vf. noch folgendes mit: An Stelle der ziemlich schwer zugänglichen ϵ -Phthaliminocaprinsäure benutzt man als Ausgangsmaterial weit besser das ϵ -Benzoylleucin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$ (vgl. auch v. BRAUN, S. 1089), das Vf. durch 10stdg. Kochen von ϵ -Chloramylbenzamid mit K-Cyanid und Verseifen des so erhaltenen *Benzoyl- ϵ leucinnitrils*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}$, mit H_2SO_4 erhielt. — Die ϵ -Benzoylaminocaprinsäure fällt aus Essigester in Krystallen vom F. 79 – 80° aus; ll. in Aceton, zll. in w. Essigester, wl. in Bzl., Lg. — Ag-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NAg}$. Gallertartige, aus undeutlich krystallinischen Körnern bestehende M. — Beim Behandeln mit Thionylchlorid liefert das ϵ -Benzoylleucin ein Öl, das im wesentlichen aus dem *Imidchlorid-Säurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, besteht und sich beim Destillieren, auch im Vakuum, partiell zers. unter B. von Benzonnitril. — Das Rohprod. reagiert mit Bzl. + AlCl_3 anscheinend glatter, als das mit PCl_5 dargestellte und durch Erwärmen auf 75° im Vakuum von POCl_3 befreite ϵ -Benzoylleucylchlorid unter B. von ϵ -Benzoylamino-

caprophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_6H_5$, das sich identisch erwies mit der früher durch Benzoylieren des ε -Aminocaprophenons gewonnenen Verb. — Die Abspaltung der Benzoylgruppe wurde durch 3-stdg. Erhitzen mit Eg. + rauchender HCl im Cumoldampf bewirkt. — Das Chlorhydrat des ε -Aminocaprophenons schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 153–154°; das Pikrat schied sich aus W. als Krystallpulver der Zus. $C_{19}H_{17}ON \cdot C_6H_5O_7N_3 + H_2O$ ab, das, rasch erhitzt, bei ca. 95° schm. und bei 100° das Krystallwasser verlor; aus A. fiel es, frei von Lösungsmittel, in beiderseitig zugespitzten Prismen vom F. 123–129° aus.

Das *Methyl- ε -aminoamylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$, hat Vf. nach den in den beiden voranstehenden Ref. geschilderten Verff. aus δ -Brom-, bzw. δ -Jodbutylphthalimid und Acetessigester, sowie aus ε -Benzoylleucylchlorid und Malonester synthetisiert. — Die Ausbeute an γ -Chlorbutyronitril, $Cl \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$, aus Trimethylchlorobromid und alkoh. K-Cyanid läßt sich auf 68% der Theorie steigern, wenn man den abdestillierten A. an der Kolonne fraktioniert, wobei man noch erhebliche Mengen des chlorierten Nitrils gewinnt. — Letzteres wurde mit Phenol in $NaOC_2H_5$ -Lsg. 1 Stde. gekocht und das so entstandene γ -Phenoxybutyronitril, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$, dann sogleich durch Eintragen von Na in die alkoh. Lsg. zum δ -Phenoxybutylamin, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$, reduziert. Ausbeute, auf die Chlorverb. bezogen, 46% der Theorie. — Die Base wurde mit Phthaläureanhydrid bei 180° in δ -Phenoxybutylphthalimid verwandelt, und dieses lieferte, 2 Stdn. mit bei 0° gesättigter HBr bei 100° geschüttelt, 70% der Theorie an δ -Brombutylphthalimid, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_4 \cdot Br$. Letzteres ergab bei 5-stdg. Kochen mit Acetessigester in Natriumäthylatlg. den öligen δ -Phthaliminobutylacetessigester, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, der sich jedoch weit schneller aus δ -Jodbutylphthalimid und Kaliumacetessigester darstellen läßt. — Zur Gewinnung der Jodverb. kochte Vf. das δ -Phenoxybutylphthalimid $\frac{5}{4}$ Stdn. mit HJ vom Kp. 127°; spitze, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Ä.; F. 88–88,5°. — Als Nebenprod. tritt hierbei etwas δ -Jodbutylaminjodhydrat, $J \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$, HJ (Krystalle aus Essigester, F. 107°. — Pikrat, $C_4H_{10}NJ$, $C_6H_5O_7N_3$. Gelbe, breite Nadeln, F. 122°) auf; dieses Salz erhält man bei Anwendung von mehr HJ und längerem Kochen ausschließlich. — Da es beim Destillieren mit Alkali leicht in *Pyrrolidin* übergeht, ist hierdurch zugleich eine bequemere Darstellungsmethode für letztgenannte Ringbase gefunden. — Der δ -Phthaliminobutylacetessigester wird durch 6-stdg. Kochen mit 20%ig. HCl zum *Methyl- ε -phthaliminoamylketon*, $C_6H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_3$, verseift; Blättchen aus Ä. + PAe., F. 71–72°. — Gleichzeitig wird hierbei ein Teil der Phthalsäure unter B. von *Methyl- ε -aminoamylketon*, $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_3$, abgespalten; diese Rk. verläuft vollständiger, wenn man mit Eg. + rauchender HCl 3 Stdn. im Rohr auf ca. 170° erhitzt. — Pt-Salz, $(C_7H_{15}ON)_2PtCl_6$. Orangefelbe Blättchen aus 80%ig. A.; durchsichtige, sechsstellige Blättchen oder Nadeln aus wenig W., die nach dem Trocknen bei 100° gegen 180–181° unter Zers. schm. — Pikrat, $C_7H_{15}ON$, $C_6H_5O_7N_3 + H_2O$. Rechteckige Nadeln oder Blättchen, die bei ca. 77° sintern, bei 79–80° klar schm. u. beim Umkrystallisieren aus 50%ig. A. ihren F. nicht ändern. — Die Beschaffung größerer Mengen Methyl- ε -aminoamylketon gelingt besser, wenn man von einer Verb. ausgeht, in der bereits eine Kette von 5 CH_2 -Gruppen enthalten ist, z. B. dem weiter oben beschriebenen ε -Benzoylleucin. Das Chlorid desselben reagiert mit Na-Malonester in trockenem Bzl. unter B. eines Öles, aus welchem man durch Kochen mit starker HCl u. darauffolgendes 1-stdg. Erhitzen mit rauchender S. auf 170° 23% der Theorie an Methyl- ε -aminoamylketon erzielt.

Wird das schon erwähnte, bei 79–80° schm. Pikrat dieser Base über H_2SO_4 aufbewahrt, so zerfließt es vorübergehend unter Verlust von 1 Mol. H_2O , erstarrt aber wieder, wenn man es dann längere Zeit bei 100° erhält, wobei es noch ein zweites Mol. H_2O abgibt. Es ist dann ein Pikrat von der Zus. $C_7H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$

entstanden; beiderseitig zugespitzte Nadelchen aus A.; F. 188—189°. Die Base $C_7H_{13}N$ dürfte einen ähnlichen Siebenring (I.) enthalten, wie das Lactam der

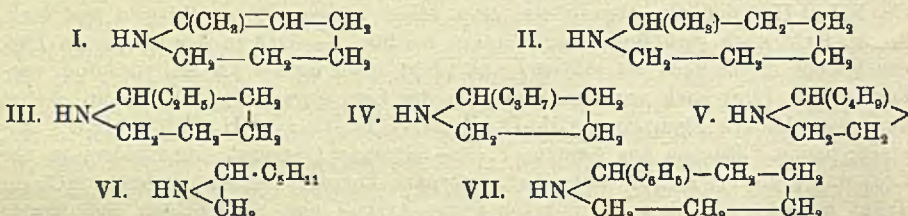


ϵ -Aminocaprönsäure (II.) (GABRIEL, MAASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1271; C. 99. I. 1285) u. wird deshalb als *Dehydromethylhexamethylenimin* bezeichnet. Völlig wasserfrei ließ sie sich nicht erhalten; übergieß man das salzsaure ϵ -Aminoketon mit 33%ig. KOH, so schied sich die freie Base als Öl ab, das mit Phenylsenföl unter starker Erwärmung den *Amylmethylketonylphenylthioharnstoff*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, lieferte; zugespitzte, resp. schief abgeschnittene Prismen aus verd. A.; F. 99,5° nach voraufgehendem Sintern bei 90°. — Daß in der salzsauren Lsg. des Ketons dieses noch als solches, und nicht etwa bereits als Anhydroprod. vorhanden ist, folgt auch aus dem Verhalten der Lsg. gegen Phenylhydrazin, wobei das wasserhaltige *Hydrazon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht; flache Blättchen aus Aceton; F. 98—99° unter Gasentw.; verschmiert an der Luft und reduziert FEHLINGsche Lsg. erst nach kurzem Kochen mit konz. HCl. — Trägt man in das ölige Aminoketon festes Ätzkali ein, so scheiden sich immer neue Mengen Lauge ab, doch gelingt es nicht, ein einheitlich sd. Präparat zu erzielen, vielmehr geht das Öl bei 19 mm Druck zwischen 60—160° über; die oberhalb 100° destillierenden Anteile gaben bei der Analyse Zahlen, die auf ein Gemisch gleicher Teile der Basen $C_7H_{15}\text{ON}$ und $C_7H_{13}N$ hinwiesen. Mit Pikrinsäure wurde aus dieser, aber auch aus der unterhalb 100° übergehenden Fraktion das oben beschriebene Pikrat vom F. 188—189° erhalten; in beiden Fraktionen ist demnach die Anhydrobase $C_7H_{13}N$ anzunehmen. — Diese geht mit größter Leichtigkeit wieder in das Aminoketon zurück; schon als eine Lsg. ihres Pikrats in 50%ig. A. an der Luft verdunstete, schied sich das wasserreichere Salz vom F. 79—80° aus. — Die analog zusammengesetzten Pikrate des Methyl- u. des Phenyl- ϵ -aminoamylketons verhalten sich demnach wesentlich verschieden; nur das Salz der rein aliphatischen Base zeigt die Tendenz, durch Austritt von 2 Mol. H_2O sich in eine cyclische Base zu verwandeln; diese Base unterscheidet sich aber von den Anhydroprod. aus den γ - und δ -Aminoketonen, den Pyrrolinen und Tetrahydropyridinen, scharf durch ihre Fähigkeit, unter Aufnahme von W. sich in das ursprüngliche ϵ -Aminoketon zurückzuverwandeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1249—59. 24/4. [8/3.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

8. Gabriel, *Reduktion von ϵ -Aminoketonen*. Um die für die Base $C_7H_{13}N$ aus dem Methyl- ϵ -aminoamylketon angenommene Siebenringformel (vgl. das voranstehende Ref.) noch sicherer zu begründen, hat Vf. die Reduktion mit $\text{Na} + \text{A}$. ausgeführt; hierbei wurde — ebenso leicht wie bei den niederen Ringhomologen, dem 2-Methylpyrrolin und -tetrahydropyridin — von dem *Dehydromethylhexamethylenimin* (I.) 1 Mol. H_2 aufgenommen unter B. einer Base $C_7H_{13}N$, die ohne Schwierigkeit dann auch aus dem *Methyl- ϵ -aminoamylketon* selbst erhalten werden konnte. — Da nach den Erfahrungen von BLAISE u. HOULLON (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1541; 143. 361; C. 1906. II. 527. 1126) die Tendenz zur Schließung von mehr als 6-gliedrigen, aus C- und einem N-Atom bestehenden Ringen so gering ist, daß an Stelle der betreffenden Basen in der Regel alkylierte Pyrrolidine erhalten werden, u. andererseits auch die ϵ -Aminocaprönsäure nur sehr wenig glatt in ihr heptacyclisches Lactam überzuführen ist, mußte die leichte Entstehung der Base $C_7H_{13}N$ den Verdacht erwecken, daß diese nicht das 2-*Methylhexamethylenimin* (II.), sondern in Wirklichkeit das 6-gliedrige 2-Äthylpiperidin (III.), oder das 5-gliedrige 2-Propyl-

pyrrolidin (IV.), eventuell auch das 4-gliedrige 2-Butyltrimethylenimin (V.) oder das 3-gliedrige 2-Amyläthylenimin (VI.) sei. — Die Formeln V. u. VI. konnten dadurch ausgeschlossen werden, daß die Base beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 140° unverändert blieb, während sie als Trimethylen- oder Äthyleniminderivat hierbei unter Ringsprengung und Anlagerung von S. eine halogenierte Base hätte liefern müssen. Von dem bereits bekannten 2-Äthylpiperidin erwies sich die neue Base als verschieden, ebenso von dem auf zwei verschiedenen Wegen synthetisch dargestellten 2-Propylpyrrolidin; sie muß deshalb das 2-Methylhexamethylenimin sein. — Ein analoges 2-Phenylderivat (VII.) ließ sich durch Reduktion des ϵ -Aminocaprophenons gewinnen.



Das sirupöse Chlorhydrat des *Methyl- ϵ -aminoamylketons* wird mit A. übergossen und dann allmählich Na in Scheiben hinzugegeben; das sich beim Übertreiben mit Dampf ansammelnde Destillat wird mit HCl neutralisiert und eingedampft. Das aus dem (aus Aceton umkrystallisierten) Chlorhydrat durch KOH freigemachte und über Ätzkali, dann über Na getrocknete *2-Methylhexamethylenimin* (II.) riecht stark coniinartig; Kp₇₆₀ 148—150° (F. i. D.); D.²⁰ 0,8590; n_D²⁰ = 1,458 62; Mol.-Refr. 35,96, ber. 35,92; in W. mit stark alkal. Rk. zll. — Chlorhydrat, C₇H₁₆NCl. Nadeln aus Aceton oder Ä. + A.; F. 195—196°. — Au-Salz, C₇H₁₆N·HAuCl₄. Goldgelbe, flache Nadeln; F. 95°; wl. in k. W. — Pt-Salz. Fläche, schief abgeschnittene, oft zu Drusen angeordnete Nadeln aus A.; F. 196°. — Pikrat. Nadelbüschel, F. 131°. — Als sek. Amin wurde die Base durch die B. eines *Nitrosamins*, C₇H₁₄N(NO) (Gelbliches, auch bei starker Abkühlung nicht erstarrendes Öl; Kp₇₄₈ 240—242°), und *Benzolsulfonylderivate*, C₇H₁₄N(SO₂·C₆H₅) (Würfelähnliche Krystalle aus A.; F. 78°), erkannt.

Die *Synthese des 2-Propylpyrrolidins* (IV.) gelang nach den beiden, in den drei voranstehenden Ref. mehrfach erwähnten Methoden, doch erwies sich die zunächst beschriebene als wenig ergiebig. — *Äthylmalonester*, C₂H₅·CH(COOC₂H₅)₂, wurde mittels Na in Bzl. in das Na-Derivat verwandelt und die gelbe Lsg. desselben mit γ -*Phthaliminobutyrylchlorid* umgesetzt. Der entstehende ölige γ -*Phthaliminobutyryl-äthylmalonester*, C₈H₁₄N₂·N·(CH₂)₃·CO·C(C₂H₅)(COOC₂H₅)₂, spaltete beim Kochen mit 20%ig. HCl Phthalsäure, A. und CO₂ ab und lieferte so das *2-Propylpyrrolin*, das ohne weitere Reinigung mit Sn + HCl zum *2-Propylpyrrolidin* reduziert wurde. Die mit Alkali freigemachte und mit Wasserdampf übertriebene Base wurde in das *Benzolsulfonylderivat*, C₈H₉·SO₂·NC₄H₇·C₂H₅ (Gestreifte, salpeterähnliche Nadeln aus 80%ig. A.; F. 66—67,5°), verwandelt u. aus diesem durch 1½-stdg. Erhitzen mit Eg. + HCl auf 170° regeneriert. In W. mit alkal. Rk. l. Öl. — Das kristallinische Chlorhydrat ist zerfließlich. — Pikrat. Gelbe Stäbchen; F. 104 bis 104,5°. — Pt-Salz. Gestreckte, 6-seitige Tafeln oder regelmäßige Sechsecke, die, anscheinend kristallwasserhaltig, schon gegen 92°, nach dem Trocknen erst bei 135° schm.; mäßig l. in W. — Au-Salz. Citronengelbe, flache Nadeln oder Blättchen; F. 120°. — Die unter Bzl. dargestellte *K-Verb. des Butyrylessigesters*, C₈H₇·CO·CHK·COOC₂H₅, lieferte mit β -*Bromäthylphthalimid* nach 20-stdg. Kochen den öligen β -*Phthaliminoäthylbutyrylessigester*, der sich bei 1-stdg. Erhitzen mit HJ in 2-Propyl-

pyrrolin verwandelte, das auf dem gleichen Wege wie oben zum Pyrrolidinderivat reduziert wurde. — Analog sollen auch das 2-Propyltetrahydropyridin (γ -Conicein), das bei der Reduktion i-Coniin liefern muß, und Nicotin (letzteres mittels Nicotinsäurechlorid oder Pyridoylessigester) synthetisiert werden.

Das durch Reduktion des ϵ -Aminocaprophenons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$, erhaltene 2-Phenylhexamethylenimin (VII) ist ein in W. mit alkal. Rk. wl. Öl von fettaminartigem Geruch; Kp_{758} 276—278°. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}NHCl$. Flache Nadeln aus A. + Ä.; F. 205—206°. — Au-Salz, $C_{13}H_{17}N \cdot HAuCl_4$. Flache, zugespitzte Nadelchen; F. 166°. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Octaederähnliche Krystalle oder 6-seitige, gelbrote Platten; F. 197° unter Schäumen. — Pikrat. Gelbe, flache Nadeln aus A.; F. 154°. — Das Nitrosamin der Base blieb ölig; das 1-Benzolsulfonyl-2-phenylhexamethylenimin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NC_6H_{11} \cdot C_6H_5$, scheidet sich aus A. in quadratischen oder oblongen, oft diagonal getreifteten Tafeln vom F. 81—82° ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1259—68. 24/4. [8/3.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

W. Fahrion, Notiz über Ölsäure. Eine als „puriss. linolsäurefrei“ bezeichnete Ölsäure enthielt neben nur sehr geringen Mengen Neutralkörper noch Palmitinsäure (höchstens 1%). (Chem.-Ztg. 33. 429. 20/4.) RÜHLE.

E. Erdmann und F. Bedford, Über die im Leinöl enthaltene Linolensäure. Wenn man Leinöl mit alkoh. KOH verseift, die Fettsäuren durch HCl abscheidet und sie nach dem Auswaschen durch Abkühlen auf 0° u. Filtrieren von der Hauptmenge der gesättigten SS. befreit, so erhält man ein Öl, das im wesentlichen aus ungesättigten fl. Fettsäuren besteht. Diese lassen sich im hohen Vakuum unzers. destillieren, aber auf diese Weise nicht voneinander trennen. Sie sd. konstant bei 188° unter einem Druck, der weniger als $\frac{1}{1000}$ mm beträgt (Steighöhe der Dämpfe ca. 130 mm); die abdestillierenden, in mehreren Fraktionen aufgefangenen Öle zeigen nicht wesentlich voneinander abweichende Jodzahlen. Trotzdem liegt hier keine einheitliche Verb. vor, sondern, wie die Vff. auf anderem Wege zeigen, ein Gemisch ungesättigter SS., deren eine die Zus. der Linolensäure von HAZURA, $C_{18}H_{30}O_2$, besitzt. — Das von MULDER (Jahresberichte 1865. 323) vermutete Vorkommen von Ölsäure unter den fl. Leinölsäuren wird bestätigt. Zu ihrer Abscheidung haben die Vff. das Verf. von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 2. 1; 6. 161; C. 99. I. 545; 1903. I. 898) benutzt, welches darauf beruht, daß ölsaures Ba sich in k., wasserhaltigem Bzl.-A. sehr wenig, die Ba-Salze der ungesättigten SS. $C_nH_{2n-4}O_2$ u. $C_nH_{2n-6}O_2$ die aber leicht lösen. Die so gereinigten, in wenig Ä. l. Ba Salze wurden dann durch Kochen mit H_2SO_4 u. A. in Äthylester der ungesättigten Leinölsäuren übergeführt, die im hohen Vakuum bei 133° (Steighöhe 75 mm) destillierten. Die Zus. dieses Esters, bezw. des Gemisches von Estern haben die Vff. nach einem von ihnen aufgefundenen Verf. durch die quantitative Best. des Wasserstoffs ermittelt, welchen die Ester bei der vollkommenen Reduktion aufzunehmen vermögen. Für nicht unzers. flüchtige oder schwer flüchtige Fll. wird das Verf. von SABATIER u. SENDERENS (Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 319; C. 1905. I. 1004) in der Weise modifiziert, daß man diese auf Bimssteinstücke, welche mit metallischem Ni präpariert sind und sich in einem vertikalen, auf 170—200° erhitzten Glasrohr befinden, auftröpft und gleichzeitig H überleitet. Die quantitative Best. wird einerseits durch Wägung der verwendeten Substanz und andererseits durch Verwendung eines genau gemessenen Volumens H ermöglicht. Der überschüssige, zur Reduktion nicht verbrauchte H wird nach dem Passieren des Nickels durch Überführung in W. wie bei der Elementaranalyse bestimmt. Die Differenz des in den App. eintretenden u. des ihn verlassenden, in Form von W. gewogenen

H entspricht der an die ungesättigte Verb. angelagerten Menge H. — Ölsäure gab nach diesem Verf. reine Stearinsäure; ihre Wasserstoffzahl wurde zu 0,745 gefunden (ber. 0,714). — Als Wasserstoffzahl wird diejenige Gewichtsmenge Wasserstoff bezeichnet, die durch 100 Gewichtsteile der ungesättigten Verb. aufgenommen werden kann. — Crotonsäureäthylester gab Buttersäureäthylester; Wasserstoffzahl 1,7607. — Bei der Reduktion der Äthylester der gereinigten ungesättigten Leinölsäuren (s. o.) wurde reiner Stearinsäureäthylester erhalten, wodurch die normale Struktur der Kohlenstoffkette in den vorliegenden Leinölsäuren bewiesen ist. Nach PETERS (Monatshefte f. Chemie 7. 552) u. REFORMATZKY (Joura. f. prakt. Ch. [2] 41. 537) gibt die Leinölsäure beim Erhitzen mit rauchender HJ und P Stearinsäure. Die B. dieser S. ist vielleicht durch die Anwesenheit von Ölsäure zu erklären. Jedenfalls wird beim Erhitzen von reiner Linolensäure mit HJ und P keine Stearinsäure erhalten. — Aus der Wasserstoffzahl der Leinölsäureäthylester (Mittel: 1,4561) ergibt sich, daß in ihnen ein Gemisch von Linolensäureäthylester (Wasserstoffzahl: 1,3072) und Linolensäureäthylester (1,9737), und zwar mit einem Gehalt von 22,3% an letzterem vorliegt.

Gibt man zu einer Eg.-Lsg. der destillierten, noch ölsäurehaltigen Leinölfettsäuren (s. o.) Brom bei einer 10° nicht übersteigenden Temp., so erhält man das von HAZUBA beschriebene *Linolensäurehexabromid*, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$; F. 179°. Da sich beim Bromieren des Säuregemisches keine wesentlichen Mengen HBr bilden, so ist das Hexabromid durch Addition von 6 Atomen Br an eine Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, hervorgegangen. Diese im Leinöl vorhandene S., welche das feste Hexabromid liefert, wird zum Unterschied von einer isomeren (s. u.), als α -Linolensäure bezeichnet. — Hexabromid der α -Linolensäure, Hexabromstearinsäure. $K \cdot C_{18}H_{30}O_2Br_6$. Krystallpulver aus h. Bzl. + A. — $Ba(C_{18}H_{19}O_2Br_6)$. — Äthylester, $C_{30}H_{54}O_4Br_6$. Man führt die S. durch Erwärmen mit Thionylchlorid in das Chlorid über und kocht letzteres mit A. Krystalle aus Essigsäther; F. 151,5—152,5°. Derselbe Ester wird erhalten, wenn man die rohen Leinölsäuren mit A. + H_2SO_4 verestert, die Ester durch Dest. im hohen Vakuum reinigt und dann bromiert. — Methylester. F. 157—158°. — Die α -Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, erhält man, wenn man das Hexabromid mit A. und geraspeltem Zink kocht, das mit W. gefällte Gemenge von Ester u. Zinksalz mit w. H_2SO_4 schüttelt u. das ausgeschiedene Öl mit alkoh. KOH verseift. Fast farbloses Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, Kp. 157—158° bei 0,001—0,002 mm Druck u. 75 mm Steighöhe. — Äthylester, $C_{30}H_{54}O_4$. Aus dem Hexabromstearinsäureäthylester in sd. absol. A. durch Zn oder aus der Linolensäure durch A. und H_2SO_4 . Öl. Kp. 132—133° bei 0,001 mm Druck und 75 mm Steighöhe, D_{20}^{20} 0,8919 (auf den luftleeren Raum bezogen), $n_D^{20} = 1,46753$; $n_D^{20} = 1,46458$. Die aus den Refraktionswerten berechneten Molekularrefraktionswerte weisen auf das Vorhandensein von 3 Doppelbindungen im Molekül des Esters. — Bei der Reduktion des Esters mit Hilfe von Ni und H entsteht Stearinsäureäthylester. Wasserstoffzahl der Linolensäureesters 1,9482 (gef.), entsprechend einer Anlagerung von 6 Atomen H.

Läßt man auf die durch Entbromung des Hexabromids gewonnene Linolensäure in Eg. Brom einwirken, so erhält man nur wenig festes Hexabromid (entsprechend 23% α -Linolensäure) zurück. In Lsg. bleibt ein fl. Bromprod. von der annähernden Zus. $C_{18}H_{30}O_2Br_4$. Dieses *Tetrabromid* gibt bei der Reduktion mit Zn, A. u. Essigsäure eine S., die mit Brom kein festes Bromid liefert. — Ähnlich wie die Linolensäure wurden auch aus Linolensäureäthylester bei der Bromierung mit überschüssigem Brom nur 21% des theoretisch möglichen Hexabromstearinsäureesters (F. 151°) gewonnen, während daneben ein bromärmeres, öliges Prod. entsteht. — Es ist anzunehmen, daß die durch Reduktion entstehende Linolensäure ein Gemisch der α -Linolensäure aus Leinöl und einer β -Linolensäure ist, die nur

4 Atome Brom addiert u. ein fl. Tetrabromid liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1324—33. 24/4. [25/3.] Halle a. S. Univ.-Lab. f. angew. Chem.) SCHMIDT.

E. Erdmann, F. Bedford und F. Raspe, *Konstitution der Linolensäure*. Das aus dem Hexabromid der α -Linolensäure gewonnene Gemisch von α - und β -Linolensäure mit einem Gehalt von ca. 23% an α -Säure (vgl. vorstehendes Ref.) wurde, da eine Methode zur Trennung der beiden SS. fehlte, nach dem Verf. von HARRIES ozonisiert. Die erhaltenen Ozonide wurden mit W. gespalten und die Spaltungsprodd. untersucht. — Läßt man auf die *Linolensäure* in Hexahydrotoluol Ozon (Sauerstoff mit einem Gehalt von 2% Ozon) einwirken, so erhält man ein *Ozonid*, $C_{18}H_{30}O_{11} = C_{18}H_{30}O_2 + 9O$, als ein dickfl. Öl, das beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufft und sich beim Kochen mit W. unter Aufschäumen zers. Die wss. Lsg. zeigt Aldehyd- und schwache H_2O_2 -Rk. — Beim Ozonisieren der S. in Chlf. entsteht ein *Ozonidperoxyd*, $C_{18}H_{30}O_{12} = C_{18}H_{30}O_2 + 10H_2O$, das eine gummiartige Konsistenz besitzt. — Der *Linolensäureäthylester* gibt in Chlf. ein zähfl. *Ozonidperoxyd*, $C_{20}H_{34}O_{12}$. — Die Linolensäure zeigt gegen Ozon ein der Ölsäure analoges Verhalten. — Die B. der obigen Ozonide beweist das V. von drei Doppelbindungen im Molekül der Linolensäure. — Erhitzt man das Linolensäureozonidperoxyd mit W. im sd. Wasserbade, so tritt bei 60—70° eine lebhaftere Zers. unter starker Schaumbildung ein. Als Hauptreaktionsprod. wird ein in W. unl. Öl erhalten, das im wesentlichen aus dem *Halbaldehyd der Azelainsäure* besteht, während in der wss. Lsg. *Azelainsäure* gelöst bleibt. — Die entsprechende Zers. des Ozonidperoxyds des Linolensäureäthylesters gibt ein Öl, das sich durch Sodalsg. in einen hierin l. Teil und einen unl. Teil zerlegen läßt. Ersterer gibt die *Azelainsäure* und ihren *Monoäthylester*. Aus dem alkaliunl. Öl wird durch Dest. im Vakuum der *Halbaldehyd des Azelainsäureäthylesters*, $C_{11}H_{20}O_6$, gewonnen. — Aus der Spaltung des Linolensäureesters ergibt sich, daß in ihm der Rest : $CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ enthalten sein muß. Aus der quantitativen Beat. der Azelainsäurederivate folgt, daß dieser Rest sowohl in der α -, wie in der β -Säure vorkommen muß.

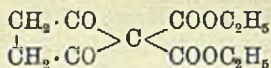
Da die reichliche B. von CO_2 bei der Spaltung der Ozonidperoxyde mit h. W. auf sekundäre Zersts. hinwies, wurde das Ozonidperoxyd des Äthylesters mit k. W. geschüttelt. Das unl. Öl wurde von der wss. Lsg. getrennt. Letztere zeigte Aldehydrkk. und lieferte nach dem Eindunsten an der Luft *Malonsäure* als Oxydationsprod. des primär gebildeten Malonsäurealdehyds. Aus dem in W. unl. Öl wurde durch Lösen in Essigester und Fällen mit Lg. ein *Ozonidperoxyd*, $C_{20}H_{34}O_{12}$, erhalten, das sich nach seinen Eigenschaften und seiner Zus. als unverändertes Ozonidperoxyd des Linolensäureesters erwies und als β -*Ozonidperoxyd* bezeichnet wird. — In der Essigester-Lg.-Lsg. ist neben aldehydischen Prodd. Azelainsäure enthalten. — Würde die bei der Zers. des Ozonids erhaltene, wss. Lsg., ohne sie an der Luft zu oxydieren, im Wasserstoffstrom destilliert, so würde ein Destillat erhalten, in dem sich neben Acetaldehyd auch *Propionaldehyd* nachweisen ließ. — Daß die ursprüngliche Lsg. nur den letzteren Aldehyd enthielt, ließ sich durch Abdestillieren desselben aus der nicht erhitzten Lsg. im Vakuum nachweisen. — *Propyliden-p-nitrophenylhydrazin*, $C_9H_{11}O_2N_2$. Krystalle, F. 124—124,5°. — Der Acetaldehyd war durch Zers. aus dem primär gebildeten *Halbaldehyd der Malonsäure*, der durch Eindunsten der wss. Lsg. der Spaltungsprodd. im Vakuum neben Malonsäure erhalten wurde, durch Abspaltung von CO_2 entstanden. — Aus den bei der Zers. des Ozonidperoxyds erhaltenen Mengen Malonsäure läßt sich berechnen, daß von dem gesamten Ozonid nach 3 Tagen 23,8%, nach 9 Tagen 30,6% zerfallen sind. Demnach liegt in dem leichter zersetzlichen Ozonid das der α -Linolensäure vor. Aus den Spaltungsprodd.: Propionaldehyd, Malonsäure und Azelainsäureäthylester, bezw. den Aldehyden dieser beiden SS. ergibt sich für den Äthyl-

ester der α -Linolensäure die Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

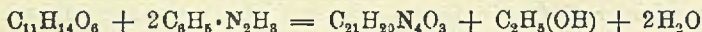
Bei der Zers. des Ozonidperoxyds des β -Linolensäureesters durch Erhitzen mit W. im Wasserstoffstrom wurden 1. ein in W. unl. Öl, 2. eine wss. Lsg. und 3. ein wss. Destillat erhalten. Aus 1. ließ sich der Halbaldehyd des Azelainsäureesters und der Azelainsäureester isolieren. In 2. wurden Azelainsäure und Malonsäure, und in 3. CO_2 , Acetaldehyd und Propionaldehyd nachgewiesen. Da die Spaltungsprodd. dieses Ozonids die gleichen sind wie die des Ozonidperoxyds des α -Linolensäureesters, so kommt dem β -Linolensäureester dieselbe chemische Konstitution zu wie dem α -Linolensäureester; die Verschiedenheit ihres Verhaltens ist durch Stereoisomerie zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1334—46. 24/4. [25/3.] Halle a. S. Univ.-Lab. f. angew. Chemie.) SCHMIDT.

Johannes Scheiber, *Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natriummalonester*. (Vgl. die ausführlichen Literaturangaben im Original.) Vf. hat in Gemeinschaft mit P. Lungwitz die Einw. von Succinyl-, Glutaryl- u. Adipinylchlorid auf Natriummalonester untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß diese Säurechloride lediglich symm. Reaktionsprodd. geben, die als Ketosäureester aufgefaßt werden müssen.

Bei der Einw. von 1 Mol. Succinylchlorid auf 2 Mol. Natriummalonester in benzolischer oder äth. Suspension unter Schütteln und eventuell unter Abkühlen und Zers. des dünnflüssigen Reaktionsgemisches mit k., schwach angeäuertem W. resultiert ein braunrotes, dickflüssiges Öl, aus dem sich nach der Abdest. des Malonesters bei 3—4 mm Druck symm. Succinylmalonester abscheidet, während der ölig bleibende Teil symm. Succinylmalonester darstellt. — *Symm. Succinylmalonester* (2,5-Cyclopentandion-1,1-dicarbonsäureäthylester), $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (s. nebenstehend), Nadeln, aus A., F. 68°; unl. in W., Soda und NaOH in der Kälte, beim Kochen tritt Zers. und teilweise Verflüchtigung ein; in organischen Solvenzien zll.; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. nicht. Gibt in Eg. + Phenylhydrazin unter Kühlung mit Eiswasser nach der Gleichung:



aus A., F. 68°; unl. in W., Soda und NaOH in der Kälte, beim Kochen tritt Zers. und teilweise Verflüchtigung ein; in organischen Solvenzien zll.;



ein Monopyrazolonderivat eines primär entstandenen Osazons, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$ (vgl. BOUVEAULT und BONGERT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1095; C. 1903. I. 227 etc.); Krystalle, aus A., F. 177°; l. in NaOH , fällt auf Zusatz von S. unverändert wieder aus; die alkoh. Lsg. wird durch einen Tropfen FeCl_3 intensiv violett gefärbt. — *Symm. Succinylmalonester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10} = \{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\}_2$, kann von beigemengtem Succinylmalonester durch Behandlung mit Wasserdampf befreit werden; ließ sich nicht durch Dest. reinigen; zeigt die Eigenschaften eines Ketosäureesters; in k. NaOH unverändert l., gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 rote Färbung u. reagiert mit Phenylhydrazin in Eg. unter B. eines Dipyrazolonderivates, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$, das sich aus einem primär gebildeten Osazon unter Abpaltung von 2 Mol. A. gebildet haben muß; F. 188°, unverändert l. in NaOH , gibt die FeCl_3 -Rk.; zll. in Eg., schwerer in A. und Ä.

Symm. Glutarylmalonester, $\text{CH}_2[\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$, B. aus 1 Mol. Glutarsäurechlorid + 2 Mol. Natriummalonester, dickflüssiges Öl, l. in NaOH , gibt mit FeCl_3 Rotfärbung; reagiert mit Phenylhydrazin in Eg. unter B. eines Dipyrazolonderivates, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$, feine, schwach gelbliche Blättchen, aus A., F. 118°. — *Symm. Adipinylmalonester*, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2$, B. aus 1 Mol. Adipinsäurechlorid + 2 Mol. Natriummalonester; dickflüssig, l. in NaOH , gibt mit alkoh. FeCl_3 Rotfärbung, ist sehr empfindlich gegen spaltende Einflüsse; Ammoniak führt ihn in

bei Ggw. von NaOH; Hydroxylamin lagerte die Isoverb. partiell in das normale Azoxytoluol um.

Experimenteller Teil. *Isazoxybenzol*, $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$. B. neben Azoxybenzol als Hauptprod. aus Nitrosobenzol in 96%ig. A. + einem Gemisch von $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und 96%ig. A. bei 9°; die Lsg. erwärmt sich bis auf 23° (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 732; C. 1902. I. 718); kleine, fast farblose Nadelchen, F. 84° (scharf) bei raschem Erhitzen; bei langsamem Erhitzen beginnt die Verflüssigung schon bei 81°, weil dabei eine allmähliche Umlagerung in *Azoxybenzol* (F. 36°) vor sich geht; schon nach mehreren Minuten erfolgt diese beim Erhitzen auf 67° auf dem Wasserbade; das Isazoxybenzol ist ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, außer in PAe.; in wss. A. ist es leichter l. als sein Isomeres. — *o-Isazoxytoluol*, $C_{11}H_{14}N_2O = C_7H_7 \cdot N_2O \cdot C_6H_7$. B. aus *o*-Nitrosotoluol in analoger Weise, aber hier als Hauptprod. neben dem bekannten *o*-Azoxytoluol (F. 59–60°); weiche, glänzende, breite, schwach gelbliche Spieße, aus PAe., kompakte Prismen, aus Bzn. bei 60°, Nadelchen, aus Methylalkohol + W., F. 82° bei raschem, 80–81° bei langsamem Erhitzen; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer in PAe. und k. Bzn.; unl. in W.; erst bei längerem Erhitzen auf 80–90° erstarrte es zu einer Masse, die bei 58–59° schmolz, also fast reines *o*-Azoxytoluol war. — Bei der Reduktion von Azoxy- und Isazoxytoluol in A. + $\frac{1}{2}$ -n. Salmiaklg. + 10%ig. Ammoniak + Zn-Staub entstand in beiden Fällen *o*-Hydrazotoluol. — *Brom-o-azoxytoluol*, $C_{14}H_{18}N_2Br = C_7H_7Br \cdot N_2O \cdot C_7H_7$. B. aus *o*-Azoxytoluol oder *o*-Isazoxytoluol in 5 Tln. Chlf. + Br in Chlf., feine, fast farblose Nadeln, aus PAe., dann aus 96%ig. A., F. 68,5°.

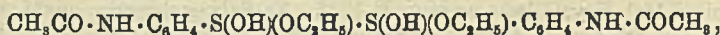
Bei der Einw. von alkoh. NaOH auf *p*-Nitrosotoluol bei 12° entstand neben dem bekannten *p*-Azoxytoluol (F. 70°) eine *Verb.*, deren Analyse am besten auf die Zus. $C_{21}H_{19}N_3O_2 (= 3C_7H_7NO - H_2O)$ stimmte, die aber offenbar nicht in die Reihe der einfachen Azoxykörper gehört: einheitlich aussehende, tiefgelbe Blättchen, aus Aceton, die sich zwischen 183–190° verflüssigten, aber erst gegen 250° klar wurden; wl. in den meisten Lösungsmitteln, leichter nur in h. Bzl., Aceton und Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1364–71. 24/4. [1/4.]) BUSCH.

O. Hinsberg, *Über α - und β -Acetaniliddisulfoxyd*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2836; C. 1908. II. 1348 u. S. 277.) Es erscheint zweckmäßiger, dem bekannten metastabilen *Dithioacetanilid* vom F. 215° (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2427; 41. 626; C. 1906. II. 1004; 1908. I. 1267) statt der Bezeichnung β den Index α zu geben; die labile Form vom F. 182° ist dann β -Dithioacetanilid; γ -Verb. bleibt die Verb. vom F. 120–122°. — Die Formulierung der mit H_2O_2 aus α, p, p' -Dithioacetanilid entstehenden Verb. als $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ ist unzutreffend und es liegt keine Ausnahme von der Regel vor, nach welcher Sulfide und Disulfide mit H_2O_2 in der Kälte 1, resp. 2 Atome O aufnehmen zu Sulfoxyden, resp. Disulfoxyden. Diese Verb. spaltet sich bei kurzem Kochen mit Eg. in α -Dithioacetanilid und eine neue Verb., das Acetaniliddisulfoxyd, $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, und sie ist danach sehr wahrscheinlich eine *Verb. von α -Dithioacetanilid mit Acetaniliddisulfoxyd* vom doppelten Mol.-Gew. $C_{23}H_{23}O_6N_4S_4$. Das Acetaniliddisulfoxyd (F. 190°) wandelt sich bei etwas längerem Kochen mit Eg. in ein isomeres Disulfoxyd vom F. 230° um, vom Vf. als β von der α -Verb. unterschieden. Diese Isomerie dürfte, da bei nahezu vollkommen gleichem chemischen Verhalten wohl keine Veranlassung besteht, eine verschiedene Struktur anzunehmen, vielleicht auf das Schwefelatom als Träger einer neuen Art von Isomerie zurückzuführen sein.

Doppelverbindung α -Dithioacetanilid- α -acetaniliddisulfoxyd, $C_{23}H_{23}O_6N_4S_4 = CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3 + CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH$.

COCH_3 ; man kühlt eine h. Lsg. von 10 g α -Dithioacetanilid in 100 ccm Eg. rasch, fügt zum Krystallbrei 60 ccm H_2O_2 von 3% u. läßt ca. 4 Wochen bei 25–30° stehen; farblose Blättchen; schm. bei 178° zu einer dunklen Fl., die sich einige Grade höher zers.; swl. in h. A., Eg. und Aceton; wird durch kurzes Kochen mit Eg. in die Komponenten zerlegt; beim Erhitzen über den F. tritt eine komplizierte Zers. ein, deren Endprodd. α -, γ - u. wahrscheinlich auch β -Dithioacetanilid, sowie eine grünschwarze harzige Substanz sind. Die Doppelverb. steht aber offenbar nur mit α -Dithioacetanilid in direkter genetischer Beziehung, sie wird aus dieser Verb. durch Oxydation gewonnen und bei der Reduktion, z. B. beim Erwärmen mit Eg., HJ und SO_2 in sie zurückverwandelt. Die isomeren Formen sind Produkte einer sekundären Rk. — γ -Dithioacetanilid; farbloses oder schwach gelbes, krystallinisches Pulver (aus verd. Aceton), F. 118–120°; ll. in k. A., Eg. u. Aceton; verliert bei 130° $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (?). — α -Acetaniliddisulfoxyd, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$; entsteht neben der Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_4$ aus α -Dithioacetanilid und H_2O_2 ; zur Darst. erhitzt man die Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_4$ rasch mit der hundertfachen Menge Eg. zum Sieden, hält 1–2 Min. auf Siedetemp., gießt von der ausfallenden, unveränderten Doppelverb. ab, läßt 12 Stdn. stehen, wonach es teils ausfällt, teils gemischt mit α -Dithioacetanilid in Lsg. bleibt; gelbe Blättchen (aus Eg.) mit 2 Mol. Krystallessig, die bei 190° unter Braunfärbung und Zers. schm. Durch Erhitzen auf 130° oder andauerndes Auswaschen mit W. erhält man es frei von Essigsäure als gelbes, krystallinisches Pulver, das sich in A. leicht u. farblos l., mit HJ u. SO_2 in α -Dithioacetanilid übergeht u. mit letzterem wahrscheinlich zur Doppelverb. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_4$ zusammentritt. — β -Acetaniliddisulfoxyd; man erhitzt die Eg.-Lsg. der α -Verb. $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden; zur Darst. erhitzt man das Gemisch der Doppelverbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_4$ mit wenig α -Disulfoxyd mit der 50-fachen Menge Essigsäure $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden, wäscht die entstehenden Krystalle bis zum Verschwinden der sauren Rk. mit w. W. und kocht beigemengtes α -Dithioacetanilid mit nicht zu viel A. aus; gelbrote Rhomboeder (aus viel h. A.), F. 233° unter Dunkelfärbung u. Zers.; farblose Nadelchen (aus Eg.) mit 2 Mol. Essigsäure; verbindet sich nicht mit α -Dithioacetanilid zur Doppelverb., gibt beim Erwärmen mit Eg., HJ u. etwas SO_2 α -Dithioacetanilid; beim Belichten der Lsg. in Eg. entsteht ein Gemenge der Dithioacetanilide.

Farblose Lösungen gefärbter Stoffe. α -Acetaniliddisulfoxyd krystallisiert aus Eg. in gelben Blättchen mit 2 Mol. Krystallessig; dagegen scheidet die farblose Lsg. der β -Verb. in Essigsäure farblose Krystalle ab, welche ebenfalls 2 Mol. Essigsäure enthalten. Es besteht also *Übereinstimmung zwischen der Farbe der Lsg. und der Färbung der festen Krystalllösungsmittel enthaltenden Verbindung*. In A. lösen sich α - u. β -Verb. farblos und scheiden sich aus der Lsg. in gelben alkoholfreien Krystallen ab. Das deutet auf eine in der Lsg. vorhandene farblose Verb. des gelösten Stoffes mit einem oder mehreren Äquivalenten A., auf eine Verb., welche nur bei großem Überschuß des Lösungsmittels beständig ist u. sich deshalb beim Auskrystallisieren zerlegt. Nach Ansicht des Vf. haben daher α - u. β -Acetaniliddisulfoxyd in alkoh. Lsg. die Formeln:



ohne daß er dem Satz: „farblose Lsgg. gefärbter Stoffe sind durch Anlagerung des Lösungsmittels bedingt“ allgemeine Gültigkeit zuschreibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1278–84. 24/4. [27/3.] Freiburg i/Br.)

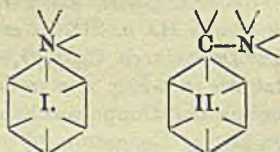
BLOCH.

F. M. Jaeger, *Über Trihalogensubstitutionsprodukte aromatischer Körper*. 2,4,6-Tribromorcin, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OH})_3\cdot\text{CH}_3$, F. 104°. Aus Chlf. langprismatisch, auf Zusatz von Bzl. + Ä. auch dicktafelig triklin-pinakoidal, 1,6985 : 1 : 0,7755, $\alpha = 84^\circ 42'$, $\beta =$

74° 33', $\gamma = 91^\circ 6'$, $D^{15} 2,502$. — *Tri-p-jodtriphenylmethan*, $(C_6H_4J)_3CH$, F. 132°. Aus Lg. rhombisch-bipyramidal, 0,5765 : 1 : 0,8798. Deutlich spaltbar nach m. $D^{15} 2,141$. — *Tri-p-jodtriphenylmethan + 1-Benzol*. Das Bzl. geht nach einigen Stunden an der Luft unter Beibehaltung der Umgränzungen weg. Triklin-pinakoidal, 0,5719 : 1 : 1,4298, $\alpha = 109^\circ 8'$, $\beta = 126^\circ 21'$, $\gamma = 107^\circ 32'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (010). — *Tri-p-chlortriphenylcarbinol*, $(C_6H_4Cl)_3 : C \cdot OH$, F. 98°. Aus Äthylalkohol oder aus Ä. + Lg. stark lichtbrechende, rhombisch-bipyramidale Tafeln, 0,6009 : 1 : 0,9781. Optisch positiv. $D^{18} 1,423$. — *Tri-p-bromtriphenylcarbinol*, $(C_6H_4Br)_3 : C \cdot OH$, F. 133°. Rhombisch-bipyramidal, 0,8407 : 1 : 0,8081. Optisch negativ. $D^{18} 1,847$. — *Tri-p-jodtriphenylcarbinol*, $(C_6H_4J)_3 : C \cdot OH$, F. 155°. Rhombisch-bipyramidal, 0,8543 : 1 : 0,817. — *Tri-p-jodtriphenylcarbinol + Benzol*. Große, gelbe Nadeln, triklin-pinakoidal, 1,3991 : 1 : 1,6135, $\alpha = 109^\circ 16'$, $\beta = 117^\circ 36'$, $\gamma = 62^\circ 52'$, $D^{17} 2,079$. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 266—79. 6/4 Groningen.)

ETZOLD.

Hermann Emde, *Darstellung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-2*. (I. Mitteilung über Arylaminoalkohole.) Kürzlich (Arch. der Pharm. 245. 669; C. 1908. I. 1284) hat Vf. die Vermutung ausgesprochen, daß in Fällen von Schema I. die zentrische Kohlenstoffbindung einen lockernden Einfluß auf die N·C-Bindung nicht ausübt, dagegen wohl in Fällen vom Schema H. Diese Vermutung hat sich inzwischen bei



Anilin- u. Benzylaminoderivaten bestätigt. Nach diesen Ergebnissen gewann das Studium von solchen Arylverb. an Interesse, die in längerer Seitenkette neben einer Aminogruppe andere Gruppen enthalten, u. es sollen zunächst einige Arylaminoalkohole auf die Festigkeit der N·C-Bindung geprüft werden. Zu diesem Zweck wurde

außer dem bereits bekannten 1-Phenyl-1-methylaminobutanol-2 das noch unbekannt 1-Phenyl-1-aminopropanol-2 dargestellt. In der Methylierung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-2 dürfte übrigens ein Weg zur Synthese des Ephedrins u. Pseudoephedrins gegeben sein, ebenso dürften sich die Methylderivate des 1-Phenyl-1-aminopropanols-2 durch Umsetzung des Bromphenylacetons, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$, mit Mono-, Di- u. Trimethylamin und Reduktion der Ketongruppe erhalten lassen.

Experimenteller Teil. In Gemeinschaft mit E. Runne. *Phenylacetone*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch trockene Dest. von 1 Mol. phenylessigsäurem Ba mit 1,5 Mol. essigsäurem Ba, Fl. Kp. 215—217°; Ausbeute sehr gering. — *Isonitroso-phenylacetone*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CH_3$, dargestellt nach KOLB (LIEBIGS Ann. 291. 285; C. 96. II. 39). Etwas gelblich gefärbte Krystalle, F. 168°, l. in Natronlauge, neben geringen Mengen einer in weißen, in Natronlauge unl. Nadeln vom F. 188° krystallisierenden Verb. — *Phenylaminoacetonchlorhydrat*, $C_6H_{11}ON \cdot HCl = C_6H_5 \cdot CH(NH_2 \cdot HCl) \cdot CO \cdot CH_3$, dargestellt nach S. GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1151; C. 1908. II. 1891); derbe, weiße Krystalle, mäßig l. in wss. HCl, F. 198—199° unter Rötung u. Zers. Pt-Salz, sl. in W. und A., krystallisiert aus absol. A. teilweise in wasserfreier, derben, rotbraunen Säulchen vom F. 194°, teilweise in gelben Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser vom F. 183°. Au-Salz, goldgelbe, nicht analysenreine Säulen u. Drusen, F. 83°, zers. sich bei 138—140° unter Aufblähen, läßt sich aus A. + Ä. nicht umkrystallisieren. — *1-Phenyl-1-aminopropanol-2*, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CHOH \cdot CH_3$. Chlorhydrat, $C_6H_{11}ON \cdot HCl$, durch Reduktion des Phenylaminoacetonchlorhydrats mittels 4%ig. Na-Amalgams bei einer 5° nicht übersteigenden Temp. in schwach saurer Rk., weiße Blättchen aus absol. A., F. 170—171° unter Rötung und Zers., sl. in wss. HCl. Pt-Salz, $(C_6H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, durchsichtige, orangefarbene Tafelchen aus W., kurze, tiefrote Säulen aus A. + Ä., F. 189° unter Aufschäumen. Das Au-Salz, goldgelbe Nadeln, ll. in W. u. A., F. 85° (?), besitzt an-

scheinend die Zus. $(C_9H_{11}ON \cdot HCl)_2AuCl_3$, zers. sich beim Umkrystallisieren aus W. unter Abscheidung von Ammoniumgoldchlorid. Pikrat, Nadelchen, F. 180—181° unter Schwärzung, zll. in b. W., schwerer in k. W. Das freie Phenylaminopropanol läßt sich aus dem Chlorhydrat am besten wie folgt erhalten. Eine Lsg. des Chlorhydrats im doppelten Gewicht absol. A. wird bei 0° mit der berechneten Menge alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge versetzt und solange auf 0° erhalten, bis sich das NaCl abgesetzt hat. Das Filtrat wird zur vollständigen Entfernung des NaCl mit dem gleichen Volumen Ä. versetzt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Ä. aufgenommen u. der freiwilligen Krystallisation überlassen. Glashelle, geruchlose Krystalle, F. 85° unter vorherigem (83°) Sintern, zl. in W., wl. in Ä. (Arch. der Pharm. 247. 130—40. $\frac{3}{4}$. Braunschweig. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Schmidt, *Über Ephedrin und Pseudoephedrin*. Durch die Publikationen von EMDE (s. vorst. Ref.) und FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 593; C. 1907. II. 1086) veranlaßt, berichtet Vf. über einige weitere, in Gemeinschaft mit A. Goehring und G. Bümmling ausgeführte Unterss. über das Ephedrin und Pseudoephedrin. — I. Über einige N-haltige Abkömmlinge des Brompropiofenons. (Bearbeitet von A. GOEHRING.) Das durch direkte Bromierung des Propiofenons leicht darstellbare *Brompropiofenon* besitzt die Konstitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, denn es ist identisch mit dem aus α -Brompropionylbromid und Bzl. in Ggw. von $AlBr_3$ oder $AlCl_3$ entstehenden Prod. Beide Brompropiofenone erstarren bei starker Abkühlung zu einer farblosen, stechend riechenden Krystallmasse. In Berührung mit der äquivalenten Menge Pyridin in Ggw. von Ä. geben beide Körper das gleiche *Additionsprod.* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_4H_8NBr) \cdot CH_3$, farblose, prismatische Nadeln aus W., F. 130—131°. $(C_{14}H_{14}ONCl)_2PtCl_4$, gelbrote Nadeln, F. 222—223°. $C_{14}H_{14}ONCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 134—136°. Pikrat, gelbe, in W. swl. Nadeln, F. 135—136°. Auch mit Trimethylamin liefern die beiden Brompropiofenone in absol.-alkoh. Lsg. das gleiche *Additionsprod.* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[(CH_3)_3NBr] \cdot CH_3 + H_2O$, farblose Prismen aus W., F. wasserfrei 212—213°, exsiccator-trocken 206—208°. $(C_{11}H_{11}ONCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, F. 231°. $C_{11}H_{11}ONCl \cdot AuCl_3$, gelbe Blättchen, F. 156°. Bei der Reduktion dieser Trimethylaminverb. durch 2,5%ig. Na-Amalgam in schwach alkal. Lsg. entsteht nicht der gewünschte sekundäre Alkohol, sondern unter Abspaltung von Trimethylamin eine N-freie, in weißen, in W. unl. Nadeln vom F. 150—151° krystallisierende Verb., in der wahrscheinlich das Pinakon des Propiofenons vorlag.

Zur Orientierung über die Eigenschaften der bei diesen Reduktionsversuchen erwarteten Base wurde versucht, das *Äthylphenylcarbinol* direkt zu bromieren und dieses Bromid mit Trimethylamin in Rk. zu bringen. Die Bromierung des Äthylphenylcarbinols in Eg.-Lsg. führte zu einem festen *Dibromid*, $C_9H_{10}OBr_2$, farblose Nadeln aus A., F. 68—69°, und einem fl. Prod. Letzteres lieferte mit absol.-alkoh. Trimethylaminlsg. ein *Additionsprodukt* $C_9H_9 \cdot CHOH \cdot C_2H_4[N(CH_3)_3Br]$. Pt-Salz, $(C_{11}H_{10}ONCl)_2PtCl_4$, undurchsichtige, warzenförmige Krystalle, F. 215°, und durchsichtige, sechseckige Prismen, F. 218°. $C_{11}H_{10}ONCl \cdot AuCl_3$, aus den prismatischen Krystallen des Pt-Salzes, bildet glänzende Blättchen oder Nadeln. — Bei der Einw. von Methylamin auf Brompropiofenon in absol.-alkoh. Lsg. entstanden nur tief rotbraune Prodd., aus denen in mäßiger Ausbeute ein Au-Salz, $C_{10}H_{11}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$, isoliert werden konnte.

Ephedrin und Pseudoephedrin. Ebenso wie das Ephedrinhydrochlorid wird auch das Pseudoephedrinhydrochlorid bei der Dest. im CO_2 -Strom in salzsaures Methylamin und die Verb. $C_9H_{10}O$ gespalten, jedoch tritt hier, im Gegensatz zum Ephedrinhydrochlorid, neben Methylaminhydrochlorid auch NH_4Cl als Spaltungsprod. auf. Die aus Ephedrin und Pseudoephedrin erhaltenen N-freien Verbh.

erwiesen sich nach den Beobachtungen von G. BÜMMING als identisch mit *Propiophenon*. Da die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung eines primär gebildeten Alkohols C_6H_5OH in das Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$ vorlag, so wurde zunächst die Spaltung des quaternären *Dimethylephedrinhydroxyds* durch Dest. mit Wasserdampf durchgeführt und dabei ein ebenfalls opt.-inakt. Spaltungsprod. erhalten, welches aber mit Semicarbazid kein Semicarbazon lieferte, dagegen mit Benzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid reagierte. — Aus dem Umstand, daß das Ephedrin und Pseudoephedrin bei der direkten Dest. eine Ketonspaltung erleiden, folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß im Ephedrin und Pseudoephedrin die OH-Gruppe an ein C-Atom gebunden ist, welches der Phenylgruppe v. ist. Um auch über die Stellung der $NH \cdot CH_3$ -Gruppe im Ephedrin und Pseudoephedrin einen Anhalt zu gewinnen, hat Vf. versucht, eventuell Methyläthylamin aus diesen Alkaloiden zu isolieren, aber bei der Einw. von Ferricyankalium, Bromwasser oder $KMnO_4$ auf die wss. Lsg. der Hydrochloride bisher nur Methylamin neben Benzaldehyd erhalten. (Arch. der Pharm. 247. 141—49. 3/4. Marburg, Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

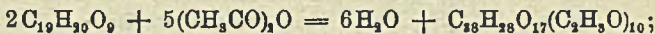
W. J. Karstlake und R. C. Huston, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid*. Vf. beschreiben eine Anzahl von Verss. über die Einw., die 1. verschieden zusammengesetzte Gemische aus Salpetersäureanhydrid und Essigsäureanhydrid und 2. Gemische aus rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Benzoylchlorid ausüben. Bei der ersten Versuchsreihe waren die Bedingungen so gewählt, daß das aktive nitrierende Agens aus Acetylnitrat, CH_3COONO_2 , mit mehr oder weniger Essigsäureanhydrid verd. bestand. Mischt man Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und Salpetersäureanhydrid bei 0°, so findet keine Reaktion statt. Erst wenn das Gemisch auf ca. 60° erwärmt worden ist, beginnt eine lebhaftere Reaktion unter Entw. von Stickoxyden. Kühlt man, sobald keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, den Inhalt des Gefäßes ab, so erstarrt er zu einer halbweichen M. Diese M. enthält keine durch die Einw. von Acetylnitrat auf Benzoylchlorid entstandenen Prodd., denn es entsteht eine halbfeste M. von gleicher Zus., wenn nur Essigsäureanhydrid verwendet wird. Die unter Entw. von nitrosen Dämpfen vor sich gehende Rk. scheint ausschließlich auf der Einw. von Acetylnitrat auf Essigsäureanhydrid zu beruhen.

Bei der zweiten Versuchsreihe bestand das nitrierend wirkende Agens wahrscheinlich aus einem Gemisch von Acetylnitrat und Diacetylorthosalpetersäure, $(CH_3CO)_2N(OH)_2$, verd. mit mehr oder weniger Essigsäureanhydrid. Mischt man rauchende HNO_3 , Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid in wechselnden Mengenverhältnissen bei 0°, so tritt keine merkbare Rk. ein, aber schon bei 35—40° wird die Einw. so lebhaft, daß durch Eis gekühlt werden muß. Nach dem Abkühlen u. einigem Stehen besteht der Inhalt des Gefäßes hauptsächlich aus *Benzoessäure*, *m-Nitrobenzoessäure* u. *o-Acetobenzoessäure*. Die relative Menge, in welcher jede dieser SS. zugegen ist, schwankt mit den Mengenverhältnissen, in denen HNO_3 , Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid verwendet werden. Bei Ggw. von 1 Mol. HNO_3 u. der gleichen Menge Essigsäureanhydrid wird praktisch nur Benzoessäure gebildet. Bei steigendem HNO_3 -Gehalt tritt sowohl eine nitrierende, als auch eine acetylierende Wrkg. ein, und zwar tritt die Acetylierung gegen die Nitrierung um so mehr zurück, je höher der Gehalt an HNO_3 steigt. Die Ggw. der $COCl$ -Gruppe ist weder für die Einführung der Acetylgruppe, noch für die Einführung der Nitrogruppe in den Kern von Bedeutung, da auch aus Benzoessäure durch Einw. der äquimol. Menge HNO_3 bei Ggw. von Essigsäureanhydrid sowohl m-Nitrobenzoessäure, als auch o-Acetobenzoessäure gebildet wird. Essigsäureanhydrid allein acetyliert weder Benzoylchlorid, noch Benzoessäure im Kern. Es scheinen demnach Acetyl-

nitrat oder Diacetylorthosalpetersäure oder beide Verb. die nitrierend und acetylierend wirkenden Agenzien zu sein. Benzoylchlorid als solches scheint durch Acetylnitrat weder nitriert, noch acetyliert werden zu können. Es wird wahrscheinlich durch die Diacetylorthosalpetersäure zuerst zu Benzoesäure verseift und erst dann nitriert und acetyliert.

o-Acetobenzoesäure (*Acetophenon-o-carbonsäure*), $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, F. 114—115°, ist zuert von GABRIEL u. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1554; 11. 1007; 17. 2521) aus Phthallylessigsäure dargestellt worden. Ba-Salz, $\text{Ba}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in kleinen Krystallen aus, wenn man eine h. Lsg. der S. mit BaCO_3 behandelt, h. filtriert, nahezu zur Trockne verdampft und den sirupösen Rückstand ca. 1 Woche lang stehen läßt. (Wurde von GABRIEL u. MICHAEL nicht krystallisiert erhalten.) Analog wurden das Sr-Salz, $\text{Sr}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kleine Krystalle) und das Pb-Salz, $\text{Pb}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kleine, bei 130° verkohlende Schuppen) erhalten. Ag-Salz, $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kleine Prismen, die bei 120° verkohlen. — *o*-Acetobenzoylchlorid, $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{COCl}$, Öl, l. in A., Ä., unl. in W. Wird von W., besonders beim Erwärmen leicht in die freie S. übergeführt. — *o*-Acetobenzamid, $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$, kleine farblose Prismen (aus W.), F. 116,5°. — *o*-Acetobenzanilid, $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$, kleine Prismen (aus 50%igem A.), F. 156—157°, ll. in h. A., Ä., Chlf., Bzl., l. in k. A., unl. in W. (MERTENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2367, der diese Verb. durch Einw. von Anilin auf Phthallylessigsäure erhielt, gibt F. 189—192° an.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 479—83. April. Iowa City, Ia., Univ. of Iowa.)
ALEXANDER.

J. Dekker, *Das Tannin der Rinde von Eucalyptus occidentalis*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2497. 3784; C. 1906. II. 678; 1907. I. 36.) Durch Extraktion der fein pulverisierten Rinde von *Eucalyptus occidentalis* ENDLICHER mit 96%ig. A. erhält man eine hellbraune, pulverisierbare Substanz, aus welcher sich durch Auflösen in absol. A. u. fraktionierte Fällung mit Ä. das *Malettotannin* isolieren läßt (vgl. STRAUSS u. GSCHWENDNER, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1121; C. 1906. II. 250); dasselbe wurde als braunes, nicht hygroskopisches Pulver erhalten und besaß die empirische Zus. $\text{C}_{119}\text{H}_{100}\text{O}_9$. Es verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, ist ll. in W., A., CH_3OH unter B. kolloider Lsgg., wl. in Aceton, Essigester, unl. in Ä., Bzl., Pa. und gesättigter NaCl-Lsg. Eine 1%ig. Lsg. wirkt auf AgNO_3 -Lsg. und auf FEHLINGSche Lsg. bei Siedehitze reduzierend ein, gibt mit $\frac{1}{2}$ %ig. Gelatinelsg. einen voluminösen, braunen Nd., reduziert FeCl_3 -Lsg. und färbt sich mit NH_3 und NaOH rot. — Erhitzt man die Verb. 6 Stdn. lang mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:



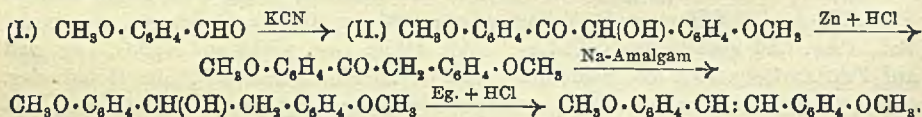
die resultierende *Acetylverbindung* $\text{C}_{238}\text{H}_{200}\text{O}_{17}$ bildet fast weiße Flocken (aus h. A.), die sich bei 258° schwärzen, ist unl. in Ä., W., wl. in A., ll. in Bzl., Aceton, Chlf., u. wird von 10%ig. NaOH nur allmählich unter Verseifung aufgelöst. — Schüttelt man Malettotannin mit Benzoylchlorid u. NaOH, so werden 3 Atome O aufgenommen, und es entsteht eine *Benzoylverbindung* von der Zus. $\text{C}_{119}\text{H}_{115}\text{O}_{12}(\text{COC}_6\text{H}_5)_3$: amorphes Pulver, ll. in Aceton, wl. in A., unl. in Ä.; ohne Einw. auf FeCl_3 . — Durch Zusatz von Bromwasser zu einer wss. Lsg. von Malettotannin erhält man ein gelbbraunes, in A. ll., in Ä. und W. unl. Bromid, das sich in verd. KOH auflöst u. durch SS. aus dieser Lsg. wieder ausgefällt wird.

Durch Digerieren und Kochen mit 2%ig. HCl wird Malettotannin in *Malettorot*, $\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{O}_{21}$, verwandelt: $3\text{C}_{119}\text{H}_{100}\text{O}_9 = \text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{O}_{21} + 5\text{H}_2\text{O}$; daneben werden geringe Mengen Gallussäure gebildet. Malettorot ist ein amorphes, zinnoberrotes, in W. und Bzl. unl., in Ä. wl. Pulver, das sich durch Behandlung mit A. in zwei

Isomere zerlegen läßt; in KOH löst es sich langsam auf, um durch SS. aus dieser Lsg. wieder ausgefällt zu werden. — Beim Erhitzen mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid gibt Malettorot ein Acetylderivat von der Zus. $C_{27}H_{35}O_{22}(COCH_3)_{15}$; dasselbe ist fast unl. in A., Ä., W., swl. in Bzl. — Beim Erhitzen von Malettotannin mit Zinkstaub u. NaOH erhält man geringe Mengen Gallussäure u. Phloroglucin; trockne Dest. des Malettotannins ergibt Pyrogallol und andere Phenole; Dest. des Malettorots mit Zinkstaub gab geringe Mengen einer krystallinischen Substanz vom F. 70° , wahrscheinlich Diphenyl. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 50 bis 80. 10/4. Harlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

Paul Hoering und Karl Paul Grauert, *Über das sogenannte Photoanethol, ein Beitrag zur chemischen Lichtwirkung.* Bei 3-monatlicher Insolation des Anethols, $p\text{-CH}_3\text{-CH:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, erhielt DE VARDA (Gaz. chim. ital. 21. 183; C. 91. I. 788) mit einer Ausbeute von 0,5% eine bei 207° schm. krystallisierte Verb., die er für ein polymeres Anethol hielt, obwohl bei der Analyse zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde. Dieses „Photoanethol“ ist jedoch nichts anderes als das *p,p'*-Dimethoxystilben, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, u. geht aus Anisaldehyd (I. hervor, der sich seinerseits leicht aus Anethol beim Stehen an Luft u. Licht bildet und beim Belichten Hydroanisoin (II.) (CIAMICIAN, SILBEE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1539; C. 1901. I. 770) gibt.

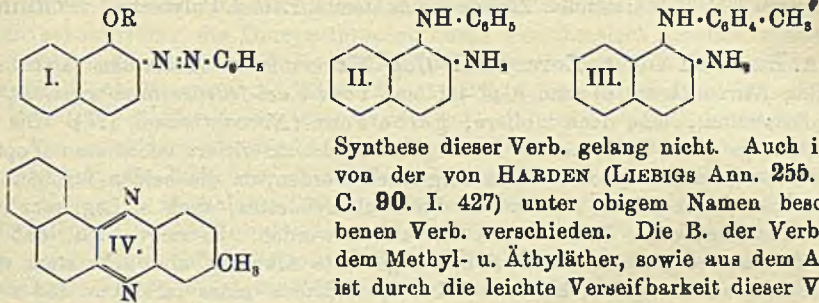
Das von den Vffn. benutzte Anethol (F. 21—22°) wurde durch zweimal wiederholtes Schmelzen und teilweises Erstarrenlassen unter Beseitigung der fl. bleibenden Anteile gereinigt und siedete dann unter 14 mm Druck vollständig bei $113,5^\circ$ über. Je 100 g desselben wurden im zugeschmolzenen Kolben 10 Monate lang belichtet, wobei es sich gelblich färbte, schon wenig über 0° schm. und den Kp.₁₁ 108—111° annahm. Aus dem bei der Dest. hinterbliebenen Rückstand schieden sich langsam in Ä. unl., nach dem Umlösen aus Bzl. bei 208—210° schm. Krystalle ab. Die Ausbeute an diesem „Photoanethol“ betrug nur 0,18 g aus 200 g Anethol; als das abdestillierte Anethol nochmals $15\frac{1}{2}$ Monate belichtet wurde, lieferten 193 g desselben jetzt 0,42 g Umwandlungsprod. — Das *p,p'*-Dimethoxystilben wurde synthetisch auf folgendem Wege dargestellt:



Völlig rein, stellt es Blättchen vom F. 214—215° (korr.) dar, die in h. Bzl. und Eg. zl., sonst aber wl. sind, und in festem Zustande, wie auch in Lsg. blau fluorescieren. — *Dibromid*, $C_{16}H_{16}O_2Br_2$. Kurze Nadeln aus Bzl.; F. 178° unter Zers.; gibt bei Behandlung mit Zinkstaub in A.-Bzl. das Halogen ab, liefert hierbei aber das Dimethoxystilben nicht zurück. — Bei der Belichtung des Anethols entstehen auch andere, bisher noch nicht untersuchte Verb.; die ersten Anteile des Dest. (Kp.₁₁ 108—110°) haben ein geringeres spez. Gew. als reines Anethol und erstarren auch in Eis nicht. — Diffuses Tageslicht verändert selbst bei längerer Einw. in nur teilweise gefüllten Flaschen das Anethol nicht merklich; helles Sonnenlicht erzeugt unter letzteren Bedingungen größere Mengen *Anisaldehyd*, die sich dann größtenteils zu *Anissäure* oxydieren; aber auch bei Zutritt von Luft ist die Menge des sich aus dem Rest des Aldehyds bildenden „Photoanethols“ nicht größer, wie bei der Insolation in geschlossenen Gefäßen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1204—7. 24/4. [25/3.] Berlin. Privatlab. von Dr. P. HOERING.) STELZNER.

E. Noeltig, E. Grandmougin und H. Freimann, *Zur Kenntnis der Reduktionsprodukte der β -Naphthochinonhydräzone.* Bei der Reduktion der Äther des β -Naphtho-

chinonhydrazons (I.) mittels $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ wurden von NOELTING u. GRANDMOUGIN Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1592; C. 91. II. 169) neben Aminonaphtholäthern und Anilin eine Base, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, erhalten. Dieser kommt nach den vorliegenden Unters. wahrscheinlich die Konstitution eines *o*-Aminophenyl- α -naphthylamins (II.) zu. Die



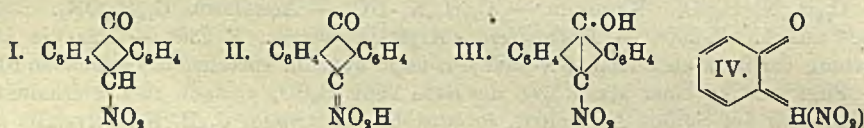
Synthese dieser Verb. gelang nicht. Auch ist sie von der von HARDEN (LIEBIGS Ann. 255. 161; C. 90. I. 427) unter obigem Namen beschriebenen Verb. verschieden. Die B. der Verb. aus dem Methyl- u. Äthyläther, sowie aus dem Acetat ist durch die leichte Verseifbarkeit dieser Verbb. zu erklären.

Acetylverb. des β -Naphthochinonhydrazons, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 120—121°. — Gibt man zu einer lauwarmen Lsg. des Acetats in A. eine lauwarme Lsg. von SnCl_2 in HCl, so erhält man neben Anilin, salzsauren Aminonaphthol u. anderen Prodd. die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, die sich von den erstgenannten Verbb. durch Fällen mit W. und Extrahieren der weißen Fällung mit Ä. oder Bzl. trennen läßt; körnige Krystalle aus Bzl. oder A., F. 170°; die Lsg. in organischen Lösungsmitteln fluoresciert blau. — $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Krystalle. — $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Blättchen aus A., F. 200°. — *Benzoylverb.* Krystalle aus A., F. 239°. — Für die Auffassung der Base als *o*-Amino-N-phenyl- α -naphthylamin sprechen die folgenden Rkk. — Fügt man zu einer alkoh. Lsg. der Base konz. H_2SO_4 u. dann zu der erhaltenen Suspension des Sulfats Amylnitrit, so entsteht ein *Azimid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$; Krystalle aus hochsd. Lg. F. 77°; unl. in CS_2 u. Bzl., weniger l. in PAE.; unl. in SS. u. Alkalien. — Bei der Dest. mit PbO gibt die Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ das *Phenonaphthazin* vom F. 142°. — Beim Kochen der Base mit Benzil in Eg. entsteht eine *Azoniumbase*, die aus Eg. oder Methylalkohol in schwach gefärbten Krystallen vom F. 215° erhalten wird und die charakteristischen Rkk. dieser Körperklasse zeigt.

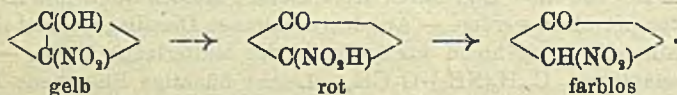
o-Methyläther des β -Naphthochinonphenylhydrazons, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (Formel I. R = CH_3). Aus β -Naphthochinon und CH_3J in einer methylalkoh. Lsg. von Na-Methylat. Orangefarbene Blättchen aus A., F. 102—103° (vgl. MAC PHERSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 383; C. 1900. I. 30). Bei der Reduktion gibt der Methyläther die Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, welche wie oben isoliert wird. In der ursprünglichen salzsauren Lsg. bleiben hierbei salzsaures Anilin und der *Methyläther des Aminonaphthols*, die aus der von Sn befreiten Lsg. durch Alkalisieren, Ausschütteln mit Ä. und Dest. mit Wasserdampf isoliert werden. — Aus dem erhaltenen Destillat scheidet sich Methyläther krystallinisch ab, während das Anilin in der Mutterlauge bleibt. — *2-Amino-1-naphtholmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{NH}_2)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. Leicht flüchtige Blättchen; F. 48—49°; kaum l. in k. W., ll. in organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz; l. in SS. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$. Krystalle aus A., F. 132°. — *O*-Äthyläther des β -Naphthochinonphenylhydrazons, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (Formel I, R = C_2H_5). B. analog dem Methyläther mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Rote Krystalle, F. 44° (vgl. MELDOLA, HANES, Journ. Chem. Soc. London 65. 841; C. 94. II. 782); wird beim Erhitzen mit alkoh. HCl unter Rückbildung des Phenylhydrazons verseift. — Der Äthyläther gibt bei der Reduktion die Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$, Aminonaphthol, Anilin und den *2-Amino-1-naphthol-äthyläther*, $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Letzterer krystallisiert in Blättchen vom F. 48—49°; ist leicht flüchtig und l. sich in SS. — Seine *Acetylverb.* schm. bei 147—148°. — Beim Hinzufügen einer wss. Lsg. von p-Tolyldiazinchlorhydrat zu einer Suspension

von β -Naphthochinon in Eg. erhält man das β -Naphthochinon-*p*-tolylhydrazon. Die Acetylverb. dieses Hydrazons gibt bei der Reduktion mit $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$ das *o*-Aminotolyl- α -naphthylamin (III.) vom F. 118°, das bei der Dest. mit PbO ein Tolunaphthazin (IV.) vom F. 179° liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1377—86. 24/4. [1/4.] Mülhausen i. E. Chemieschule. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) SCHMIDT.

A. Hantzsch und A. Korczyński, *Über Nitroanthron*. Außer dem farblosen, stabilen Nitroanthron (I.) und dem labilen, roten *aci*-Nitroanthron existiert, wie Vff. feststellten, eine noch labilere, gelbe Form (Nitroanthranol, III.). Die sehr unbeständige gelbe Form konnte nicht genauer charakterisiert, nicht einmal optisch mit der beständigeren, roten Form verglichen werden, da die beiden farbigen Modifikationen durch Licht, namentlich durch ultraviolettes, auch in Lsg. sehr rasch in das farblose, echte Nitroanthron verwandelt werden. Es zeigte sich, daß letzteres fast nur allgemeine Absorption, die gelbrote Alkalilsg. aber sehr stark selektive (chinoid) Absorption besitzt. — In der Existenz eines farblosen und zweier farbiger Nitroanthrone und der völligen optischen Verschiedenheit des ersteren von den Alkalilsgg. des letzteren zeigt sich deutlich, daß jeder bestimmten Farbe ein bestimmter, chemisch scharf definierter Typus entspricht, daß also der Farbenwechsel der Nitroanthrone nur durch Bindungswechsel und Isomerisation, nicht aber durch die Auxochromtheorie (KAUFFMANN) erklärt werden kann. — Dasselbe wird auch für die verwandten Nitrophenolderivate gelten; doch dürfte hier die ketoide Form (IV.) sich nicht isolieren lassen.



Rotes *aci*-Nitroanthron gewinnt man, besser als nach MEISENHEIMER, CONNERADE (LIEBIGS Ann. 330. 177; C. 1904. I. 888) durch Behandeln des Nitrokörpers in absol. Ä. mit NH_3 und Zers. des NH_4 -Salzes im Ä.- CO_2 -Gemisch durch HCl ; die rein gelbe Lsg. hinterläßt beim Eindunsten über KOH und Paraffin die rote S. Von Einfluß ist neben der Abwesenheit von Feuchtigkeit die Natur des Lösungsmittels; Chlf. ist bereits weniger günstig als Ä. — Gelbes Nitroanthranol entsteht bisweilen neben der roten Form; seine Menge überwiegt umsomehr, je rascher man die gelbe Lsg. abdampft, und je besser man kühlt und vor Feuchtigkeit schützt; kanariengelbe Nadeln; nur im Kältegemisch haltbar; isomerisiert sich bei gewöhnlicher Temp. zu dem roten Prod., das dann farblos wird. Das bewegliche H-Atom wechselt also zweimal seinen Platz:



Diese Umlagerungen verlaufen völlig glatt. Entgegen der OSTWALDschen Regel ist hier die tieferfarbige (rote) Form beständiger; in Lsg. jedoch ist die gelbe Form vorwiegend, wenn nicht ausschließlich vorhanden. — *aci*-Nitroanthronsalze sind teils gelb, teils rot, teils orange (Mischsalze). Rot ist Na-Salz u. NH_4 -Salz, NH_3 , $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$; orange werden K- und Rb-Salz aus verd. A. und Bzl.-A. erhalten, ebenso das Methylamin- und Dimethylaminsalz. Gelb ist das Benzylaminsalz, Krystalle aus Chlf. durch Pae. ; zers. sich ziemlich rasch; die Lsg. ist blutrot. — Zum Schluß bringen Vff. die Abbildung der Ultraviolettspektren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1216—19. 24/4. [23/3.]) JOST.

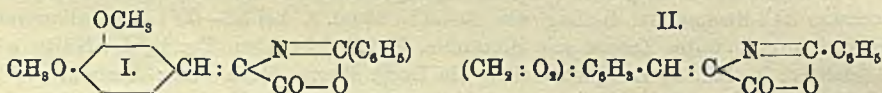
Br. Lampe, *Über 1,5- und 1,8-Anthradiol (Rufol und Chryszol)*. Vf. hat diese schon früher (vergl. LIEBERMANN etc., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1613; 12. 182 [1878 u. 1879]) erhaltenen Dioxyanthracene einer erneuten Unters. unterzogen; zu ihrer Darst. ging er von den leicht zugänglichen 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren aus, die er zu den entsprechenden Anthracendisulfosäuren reduzierte; aus diesen waren schon früher die Dioxyanthracene durch Verschmelzen erhalten worden. — *1,5-Anthracendisulfosaures Kalium*, $C_{14}H_8(SO_3K)_2$, B. durch Erhitzen von 100 g anthrachinondisulfosaurem K, 200–250 ccm 20%ig., wss. Ammoniak, 750–800 ccm W. und 100 g Zn-Staub auf dem Wasserbade auf ca. 70°; bei Anwendung von konz. Ammoniaklsgg. tritt die Rk. zu heftig ein, und es spalten sich beide Sulfurylgruppen ab; die Lsgg. des Salzes fluoescieren bläulich. — *1,8-Anthracendisulfosaures Kalium*, B. in analoger Weise; schwach gelbe Nadeln. — *1,5-Anthradiol (Rufol)* $C_{14}H_8(OH)_2$, B. durch Verschmelzen obigen Salzes mit 4 Tln. pulverigem Kali und Zers. der Schmelze mit 1 Tl. konz. HCl + 2 Tln. Eis; gelbliche Flocken; aus verd. A. umkrystallisiert, F. gegen 265° unter Zers. und Schwärzung; ll. in A., Ä., Bzl., Essigester mit stark blauer Fluorescenz, l. in Alkali mit hellgrüner Farbe und schwacher Fluorescenz; die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt beim Erwärmen tiefblaue Fluorescenz; zers. sich in feuchtem Zustande unter Dunkelfärbung. — *Diacetylruful*, $C_{14}H_8O_2(COCH_3)_2$, farblose Blättchen, aus essigsäurem Äthyl, F. 198°. — *1,8-Anthradiol (Chryszol)*, $C_{14}H_8(OH)_2$, B. s. o.; hellgelbe Flocken, aus verd. A., F. 225° (Zers.); verhält sich wie das Rufol, zeigt aber beim Erwärmen in konz. H_2SO_4 grüne Fluorescenz. — *Diacetylchryszol*, $C_{14}H_8O_2(COCH_3)_2$, farblose Blättchen, aus A., F. 184°.

1,5-Anthradioldiäthyläther, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$, B. durch Einleiten eines lebhaften, trocknen HCl-Stromes in die Lsg. von Rufol in absol. A. bei 50–60°; silberglänzende Nadeln, aus A. unter Zusatz von Blutkohle, F. 179°; in A. u. Eg. in der Kälte wl., h. leichter; in Bzl. u. Essigäther zll.; die Lsgg. fluoescieren blau; Ausbeute 70% der Theorie. Zum Vergleich der Ausbeute wurde diese Methode der Ätherifizierung auf folgende Verbb. übertragen: Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol wurden nicht verändert; bei β -Naphthol betrug die Ausbeute an Ä. ca. 40%, bei α -Anthrol bis über 70%, bei β -Anthrol war sie fast quantitativ. — *1,5-Anthradioldimethyläther*, $C_{14}H_8(OCH_3)_2$, B. ebenso unter Anwendung von Methylalkohol; silberglänzende Blättchen, aus Methylalkohol, F. 224°; Ausbeute 75–80%. — Bei Einw. von 2 Mol. Br auf die Äther in CS_2 wurden erhalten: *Dibromdiäthylruful*, $C_{14}H_8Br_2(OC_2H_5)_2$, gelbe Nadeln, aus Toluol, F. 250°; *Dibromdimethylruful*, $C_{14}H_8Br_2(OCH_3)_2$, gelbe Nadeln, aus Toluol, F. 302°. — *1,8-Anthradioldiäthyläther*, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$, silberglänzende Blättchen, aus A., F. 139°; Ausbeute ca. 70%. — *1,8-Anthradioldimethyläther*, $C_{14}H_8(OCH_3)_2$, glänzende Blättchen, aus A., F. 198°; Ausbeute ca. 70%. — Die Methyläther sind schwerer l. als die Äthyläther, andererseits die 1,8-Abkömmlinge schwerer als die 1,5-Prodd. Alle vier Äther sind sehr beständig gegen alkoh. Kali.

1,5-Anthracendisulfochlorid, $C_{14}H_8(SO_2Cl)_2$, B. aus anthracendisulfosaurem Na (bei 150° getrocknet) + 2 Tln. PCl_5 ; gelbe Nadeln, aus Bzl., F. 249°. *1,8-Anthracendisulfochlorid*, gelbe Nadeln, aus Bzl., F. 225°. Beide Chloride sind zll. in Chlf., schwerer in Ä., Bzl., Toluol; gegen k. W. beständig; längeres Kochen mit A. oder W. verwandelt sie in Anthracendisulfosäure. — *1,5-Anthracendisulfamid*, $C_{14}H_8(SO_2 \cdot NH_2)_2$, B. durch Einw. von ammoniakal. (10%ig.) A. auf das Chlorid oder seine Lsg. in Chlf., schwach gelbliche Nadeln, F. oberhalb 330°; *1,8-Disulfamid*, F. 333°; beide unl. in fast allen Lösungsmitteln. — *1,5-Anthracendisulfanilid*, $C_{14}H_8(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, B. durch Erwärmen des Chlorids mit Anilin und Ausfällen mit A.; aus Bzl. F. 293°. *1,8-Disulfanilid* aus Bzl., F. 224°; beide wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1413–18. 24/4. [2/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) BUSCH.

J. Herzig und Br. Hofmann, *Bemerkung zur Notiz von N. Wallaschko über vollkommen methylierte Flavonolderivate*. Die von WALLASCHKO (S. 1049) zitierte Arbeit enthält keine Angabe über die Ausbeute an Tri- und Pentamethyloquercitin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1424. 24/4. [13/3.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Walter Kropp und H. Decker, *Über Benzylphenacetursäurederivate*. (Unter Mitwirkung von Clemens Zoellner.) *Inneres Anhydrid der Veratralhippursäure* (Formel I). Durch Erhitzen von Methylvanillin, Hippursäure, Acetanhydrid u. Na-Acetat; gelbe Tafeln aus Bzl.; F. 152° (korr.); swl. in Ä., fast unl. in PAe. u. W., wl. in A., ll. in k. Aceton, noch leichter l. in Chlf.; in Essigester und Bzl. ist die Löslichkeit in der Wärme bedeutend größer als in der Kälte. Konz. H₂SO₄ nimmt die Substanz mit rotgelber Farbe auf. — Erhitzt man es ca. 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf freier Flamme mit 2%ig. Sodalg., so tritt Entfärbung u. Lsg. ein; beim Ansäuern fällt *Veratralhippursäure*, (CH₃O)₂C₆H₃·CH : C(COOH)·NH·CO·C₆H₅. Säulenförmige Krystalle; F. ca. 213° (korr.) unter Gasentw. und vorherigem Gelbwerden; ll. in h. A., viel schwerer in Essigester (besonders ganz reine S.); wl. in Chlf., Bzl. u. W.; fast unl. in Ä. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid wird das gelbe Anhydrid zurückgebildet. — *Methylester*, (CH₃O)₂C₆H₃·CH : C(COOCH₃)NH·CO·C₆H₅, durch Kochen des Anhydrids mit Methylalkohol und Versetzen mit trockener Soda; durchsichtige Täfelchen aus Methylalkohol; F. 147° (korr.); dabei tritt unter schwacher Gasentw. Gelbfärbung ein, indem anscheinend das Anhydrid zurückgebildet wird; ll. in Chlf., Essigester u. Bzl. (besonders in der Wärme); Lg. fällt aus diesen Lsgg. den Ester aus; wl. in Ä. u. h. W., fast unl. in k. W.



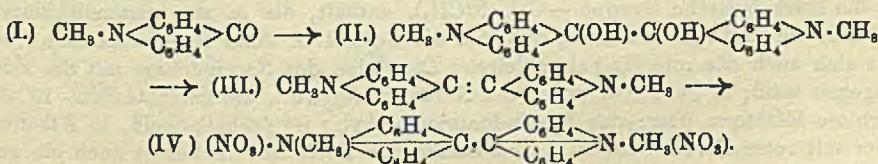
m,p-Dimethoxyphenylbrenztraubensäure, (OCH₃)₂C₆H₃·CH₂·CO·COOH, durch 4-stünd. Kochen des Anhydrids mit 10%ig. NaOH und Ansäuern; langgestreckte, farblose Blättchen aus Eg.; F. ca. 187° (korr.) unter Zers. u. vorherigem Sintern; ll. in A. u. Aceton, schwerer in Essigester, l. in viel h. W., wl. in Chlf., Bzl. und Ä.; zeigt analoge Rkk. wie die Ketosäure der Piperonalreihe (s. u.). — *Oxim*, (OCH₃)₂C₆H₃·CH₂·C : N·OH)COOH, aus Ketosäure in NaOH u. Hydroxylaminchlorhydrat + Soda; zweigartig verwachsene, feine Nadeln aus der etwa 50-fachen Menge h. W.; zers. sich unter Schmelzerscheinungen bei ca. 165° (korr.); ll. in Aceton, A. und Essigester, besonders beim Erwärmen; wl. in Chlf., Bzl. u. Ä. — Mit wss., 25%ig. NH₃ liefert die Ketosäure bei 100° *N-Homoveratroyl-C-veratrylglykokollamid*, (OCH₃)₂C₆H₃·CH₂·CH(CO·NH₂)NH·CO·CH₂·C₆H₅(OCH₃)₂, Nadeln von bitterem Geschmack aus h. W.; F. 176—177° (korr.); ll. in Chlf. und Eg., l. in h. Essigester und W., wl. in Bzl. und Äther. — *N-Homoveratroyl-C-veratrylglykokoll*, (OCH₃)₂C₆H₃·CH₂·CH(COOH)NH·CO·CH₂·C₆H₅·(OCH₃)₂, aus dem Amid durch Behandeln mit verd. NaOH (NH₃-Entw.), dann mit verd. HCl; farblose Nadeln aus h. W.; F. 156—157° (korr.); ll. in A. u. Chlf., schwerer in Essigester, besonders in der Kälte, l. in h. W., wl. in Bzl. und Ä.

Inneres Anhydrid der Piperonalhippursäure (II), durch Erhitzen von Piperonal, Hippursäure und Acetanhydrid + Na-Acetat; zentrisch verwachsene, flache, gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 197,4° (korr.); ll. in w. Chlf. u. Bzl., in der Kälte viel schwerer; noch geringer ist die Löslichkeit in Aceton und Essigester; swl. in h. Alkohol, noch weniger in Ä., PAe. und W.; gibt mit H₂SO₄ eine rote Färbung. — Beim Kochen mit 1%ig. Sodalösung und Ansäuern erhält man *Piperonalhippursäure*, (CH₃ : O)₂ : C₆H₃·CH : C(COOH)NH·CO·C₆H₅; meist zentrisch verwachsene, weiße

Nadeln aus Essigester; wird gegen 200° gelblich und schm. unter Gasentw. bei etwa 235° (korr.); zll. in h. A., schwerer in Essigester, swl. in Bzl., Ä., PAe. u. W.; mit Acetanhydrid wird das gelbe Anhydrid zurückgebildet. — *Methylester*, (CH₃O)₂:C₆H₅·CH:C(COOCH₃)NH·CO·C₆H₅, durch Erwärmen des Anhydrids mit Methylalkohol u. Zugabe einiger Tropfen Sodaleg.; an den Enden abgeschnittene, vielfach sternförmig verwachsene Nadeln aus Methylalkohol; F. 151° (korr.) unter geringer Gasentw. und Gelbfärbung (Anhydrid?); ll. in Bzl. und Chlf.; wird durch Lg. aus diesen Legg. gefällt; l. in Essigester, fast unl. in k. W.; wird am besten aus A. umkrystallisiert; unl. in Alkali. — *Äthylester*, C₁₀H₁₇O₅N, bildet sich analog dem Methylester, nur etwas schwerer; derbe, vielfach kreuzweise verwachsene Säulen aus A. (10 Tle.); F. 136° (korr.); bei etwas höherer Temp. tritt Gelbfärbung ein; die Löslichkeit ist ähnlich wie beim Methylester.

Beim Erhitzen des Anhydrids mit 10%ig. NaOH erfolgt Lsg. unter NH₃-Entw.; durch Ansäuern erhält man *Methylendioxyphenylbrenstraubensäure*, (CH₂O)₂:C₆H₅·CH₂·CO·COOH, längliche, sternförmig verwachsene Blättchen aus Eg.; F. gegen 215° (korr.); ll. in Aceton und w. A., ein wenig schwerer in Essigester, wl. in Chlf., Bzl., Ä. und W. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ Grünfärbung, die Lsg. in wenig NH₃ mit AgNO₃ einen Nd. — *Oxim*, (CH₂:O)₂:C₆H₅·CH₂·C(:N·OH)COOH, durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat + Soda in 10%ig. NaOH-Lsg. bei gewöhnlicher Temp.; verwachsene Lamellen aus W.; F. etwa 170—171° (korr.) unter starker Zers.; ll. in A., Aceton, Essigester; zwl. in Ä., Chlf., Bzl.; fast unl. in Lg.; beim Umlösen aus der 50-fachen Menge Wasser ist längeres Kochen zu vermeiden. — *N-Homopiperonyl-C-piperonylglykokollamid*, durch 3-stünd. Erhitzen im Rohr auf 100° von Ketosäure mit 25%ig. wss. NH₃; weiche, farblose, zentrisch verwachsene Nadeln aus A.; F. 189,5° (korr.); zwl. in Essigester, Chlf., Bzl., Ä., wl. in W., besonders in der Kälte. — *N-Homopiperonyl-C-piperonylglykokoll*, (CH₂:O)₂:C₆H₅·CH₂·CH(COOH)NH·CO·CH₂·C₆H₅:(O₂:CH₃), durch Erwärmen des Amids mit verd. NaOH und Ansäuern; sternförmig verwachsene Nadeln aus A. + Bzl.; F. 179° (korr.); sll. in A. und Eg.; weniger in Essigäther u. Aceton, noch schwerer in Bzl., Chlf. u. Ä.; wl. in h. W.; für die Analyse wurde aus der 25-fachen Menge 25%ig. A. umgelöst. Spaltet beim Erwärmen CO₂ und W. ab unter B. geringer Mengen einer alkaloidartigen Substanz. — Na-Salz, wl. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1184—92. 24/4. [22/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

H. Decker und Georges Dunant, *Zur Reduktion der Cylaminone*. II. Über *Biacridyl*. (25. Mitteilung über einige Ammoniumverbb.) Bei der Reduktion von *N-Methylacridon* mit Eg. + Zinkstaub (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2720; C. 1906. II. 1205) entsteht außer dem n. quaternären Methylacridiniumsalz und dem Methylidihydroacridin ein gelber Nd.; löst man diesen in w., verd. HNO₃, so fällt beim Erkalten ein Nitrat (IV.) aus, das sich von einer zweifach quaternären, durch Zusammentritt von 2 Acridinmolekülen entstandenen Base ableitet:



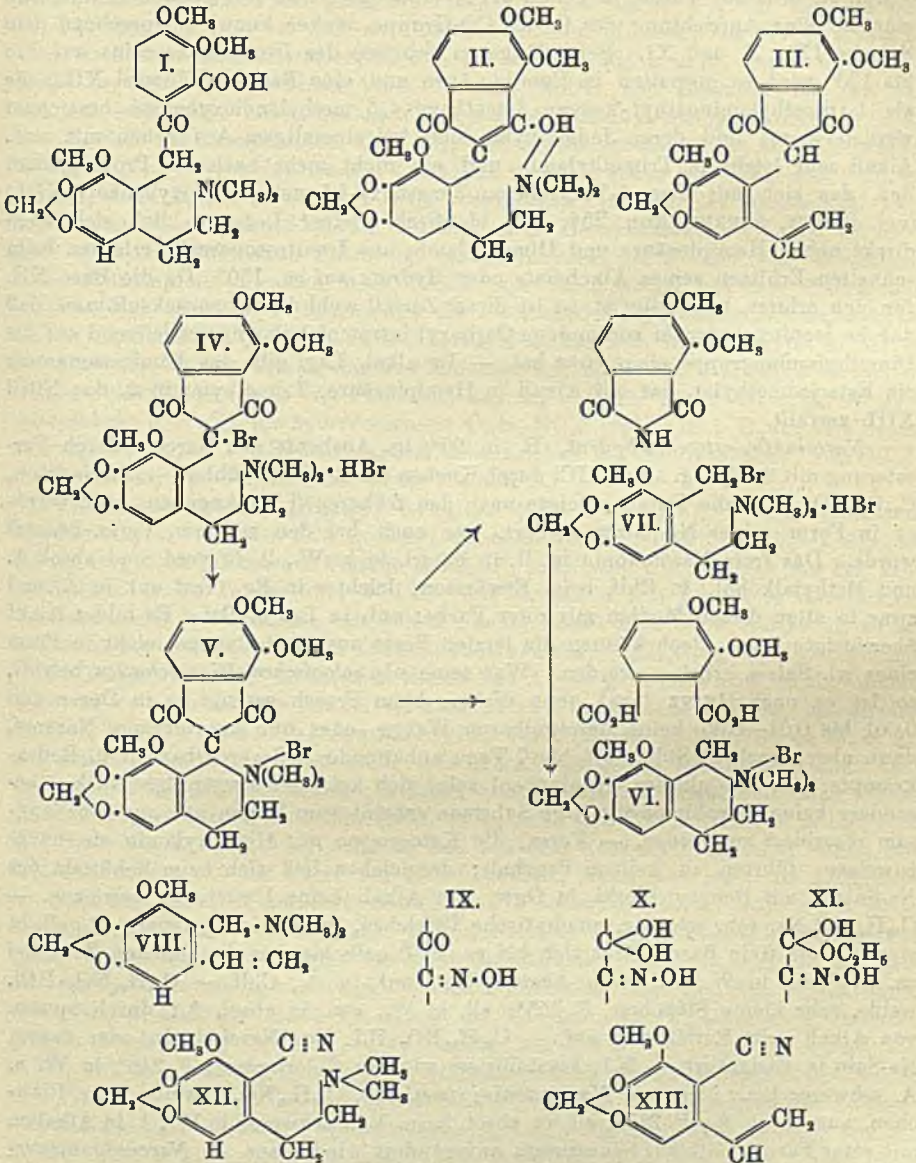
Den gelbe Nd. dürfte der Formel (III.) (Dimethyldiacriden) entsprechen. — Methylacridon wird schon von 3%ig. HNO₃ bei kurzem Aufkochen in ein kanariengelbes Mononitroderivat verwandelt; F. 261°. — *Dimitrat des Dimethyldiacridyliums* (IV.), glänzende, große Blättchen (aus W.); schm. noch nicht bei 330°; zwl.

in h. W.; wl. in A.; swl. in k. W. (Trennung vom Methylnitrat des Acridins). Liefert, mit Eg. + Zinkstaub reduziert, nach dem Ansäuern die quaternären Salze des N-Methylacridiniums. Die Salze der zweifach quaternären Base unterscheiden sich von denen der einfachen dadurch, daß ihre wss. Lsg. durch NaOH nicht gefällt oder getrübt wird. Mit Ferricyankalium u. NaOH entsteht ein roter, krystallinischer in Bzl. mit roter Farbe l. Körper, der bei 300° noch nicht schm. — Durch doppelte Umsetzung entstehen aus dem Nitrat folgende Salze des Dimethyldiacridiniums. Chromat, krystallinischer, gelber Nd. — Disulfat, gelbe in W. nicht zu schwer l. Krystalle. — Dipikrat, $C_{18}H_{12}N_2(C_6H_5O_7N_3)_2$, gelbe Krystalle aus A.; färbt sich bei ca. 250° orange und schm. gegen 300° unter Zers. — Dijodid, $C_{18}H_{12}N_2J_2$, glänzende, rote Krystalle, zers. sich bei 245°; in Wasser bedeutend schwerer l. als das Jodmethylat des Acridins; dunkelt nach dem Trocknen stark nach (Wassergehalt?). — Erhitzt man das Dijodid auf 245–270°, so bildet sich, unter Entweichen von CH_3J , *Diacridyl*, $N \begin{array}{c} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{array} C \cdot C \begin{array}{c} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{array} N$, fast farblos; F. oberhalb 350°; bildet mit Mineralsäuren gelbe Salzlösungen, aus denen KJ ein rotes Jodid fällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1176–78. 24/4. [16/3.]) JOST.

H. Decker und Georges Dunant, *Notiz über das Vorkommen des Hydroacridins im Steinkohlenteer*. Vff. haben unreines Teeracridin mit einem Überschuß von Dimethylsulfat und dann das quaternäre Salz mit Sodalsg. behandelt; der entstehende, graue Nd. war unl. in verd. HCl. Durch Wasserdampfdest. ließ sich sehr reines *N-Methyldihydroacridin*, F. 96°, isolieren; die Identifizierung geschah u. a. durch das Pikrat vom F. 190°. — Vff. erblicken in diesem Verhalten des Rohacridins einen Hinweis auf das Vorkommen des Dihydroacridins im Steinkohlenteer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1178–79. 24/4. [16/3.]) JOST.

Martin Freund und Paul Oppenheim, *Untersuchungen über das Narcein*. (IV. Mitteilung.) (III.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 194; C. 1907. I. 639.) In vorliegender Arbeit erbringen Vff. weitere Beweise für das Vorhandensein der Gruppierung $-CO \cdot CH_2-$ im Molekül des Narceins und bestätigen die für dieses schon früher (vgl. FREUND u. FRANKFORTER, LIEBIGS Ann. 277. 20; FREUND u. MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 286. 248; C. 93. II. 925; 95. II. 303) aufgestellte Formel I; dieselbe war begründet auf der Synthese des Narceins aus Narkotin; jetzt hat sich gezeigt, daß beim Abbau des Narceins Verb. entstehen, die als Spaltprodd. des Narkotins seit langem bekannt sind. Zunächst gelang es, das Narcein über das Narcindonin (l. c.) und dessen Bromderivat zur Hemipinsäure und zum Hydrokotarninbrommethylat abzubauen. — Im Hinblick darauf, daß das farblose Phenylindandion, mit dem das Narcindonin in Parallele zu stellen ist, intensiv rot gefärbte Salze liefert, wobei es aus der Keto- in die Enolform übergeht, läßt sich einerseits aus der roten Farbe des Narcindonins, andererseits daraus, daß es die stark basische Gruppe $-CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ enthält, die es zur intramolekularen Salzbildung befähigt, schließen; daß ihm die Formel II. eines Enols zukommt, von der sich auch das rote Na-Salz ableitet. Die Salze des Narcindonins mit SS. sind dagegen weiß; es geht also, wenn der N fünfwertig wird, die gefärbte Enol- in die farblose Ketoform über; das Narcindoninjodmethylat ist deshalb weiß, in Alkalien aber mit roter Farbe l. unter B. von Salzen der Enolform, in der es auch ein gefärbtes Esterjodmethylat bildet. Diese Anschauungen werden dadurch bestätigt, daß bei der Behandlung des Narcindoninjodmethylats mit konz. Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin ein stickstofffreier Körper erhalten wird, den Vff. Narcindon (III.) nennen, und der als Diketoderivat farblos ist, mit Alkalien aber unter Enolisierung rotgefärbte Salze liefert. — Bei der Einw. von Br auf Narcindonin

entsteht analog wie beim Phenylindandion, das Bromhydrat des bromierten Narcindons von der Formel IV. Bei dem Vers., die Base mit Alkali in Freiheit zu setzen, lagert sie sich spontan unter intramolekularer Ringschließung zu einem Körper von der Struktur V. um, der aber sofort unter hydrolytischer Spaltung in hemipinsaures Na und Hydrokotarninbrommethylat (VI.) zerfällt; mit Ammoniak verläuft



der Zerfall in zwei Phasen, indem zuerst Spaltung in Hemipinimid und das Bromhydrat einer Base von der Formel VII. eintritt, die durch Ammoniak nicht abgeschieden wird, sondern erst auf Alkalizusatz, wobei sie sich aber sofort unter Ringschließung zu Hydrokotarninbrommethylat umlagert. — Bei der Einw. von

konz. Alkali auf das Brommethylat des Hydrokotarnins resultiert unter Aufspaltung des hydrierten Isochinolincomplexes das N-Methyl-des-hydrokotarnin (VIII).

Das V. des Complexes $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ — im Narcein konnten Vff. noch auf einem anderen Wege, durch Einw. von Äthylnitrit nachweisen. Es liefert dabei nämlich ein Isonitrosonarcein, das in drei Modifikationen, frei, + 1 Mol. W. und 1 Mol. A. erhalten wurde, in denen der A. und das W. so fest gebunden sind, daß man an eine Aufrichtung des O der CO-Gruppe denken kann, entsprechend dem Schema IX., X. und XI. Beim längeren Erhitzen des Isonitrosonarceins auf 115 bis 120° wird es gespalten in Hemipinsäure und eine Base der Formel XII., die als 1-Dimethylaminoäthyl-2-cyan-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzol bezeichnet werden kann, und deren Jodmethylat sich bei einmaligem Aufkochen mit verd. Alkali sehr leicht in Trimethylamin und ein nicht mehr basisches Prod. spalten ließ, das sich mit dem 1-Vinyl-2-cyan-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzol (XIII.) (vgl. ROSEB, LIEBIGS Ann. 254. 338) identisch erwies. Letzteres ließ sich auch direkt neben Hemipinsäure und Dimethylamin aus Isonitrosonarcein erhalten beim schnellen Erhitzen seines Alkoholats oder Hydrats auf ca. 150°. Da die Base XII. für sich erhitzt, beständig ist, so ist dieser Zerfall wohl darauf zurückzuführen, daß das im Isonitrosonarcein vorhandene Carboxyl intramolekular neutralisierend auf die Dimethylaminogruppe eingewirkt hat. — In alkal. Lsg. gibt das Isonitrosonarcein ein Esterjodmethylat, das mit Alkali in Hemipinsäure, Trimethylamin u. das Nitril XVI. zerfällt.

Narceinäthylesterechlorhydrat, B. in 90% ig. Ausbeute aus Narcein durch Veresterung mit 3—5% ig. alkoh. HCl durch Kochen am Rückflußkühler. — *Narcindonin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_7$ (II.), die Darst. erfolgte nach den früheren (l. c.) Angaben, doch wurde es in Form seines Na-Salzes isoliert, das auch bei den weiteren Verss. benutzt wurde. Das freie Narcindonin ist ll. in h., wl. in k. W., ll. in verd. und absol. A. und Methylalkohol, in Chlf. beim Erwärmen, leichter in Eg., fast unl. in Ä. und zwar in allen diesen Medien mit roter Farbe; unl. in Lg. u. Bzl. Es bildet leicht übersättigte Lsgg., doch können die letzten Reste aus Mutterlaugen leicht in Form eines wl. Salzes erhalten werden. Was seine *physiologischen Eigenschaften* betrifft, so ist es nach HEINZ lokal ohne Wrkg.; beim Frosch erzeugt es in Dosen von 0,001 bis 0,01—0,05 keine unmittelbaren Wrkkg. oder nur ganz geringe Narkose, dann aber, nach 24 Stdn., oft bis 7 Tage anhaltende Reflexerregbarkeit u. Reflexkrämpfe; am Warmblüter (Kaninchen) zeigt sich keinerlei ausgeprägte Wrkg., besonders keine morphiumartige; die Substanz scheint vom Magen aus nur sehr langsam resorbiert zu werden. — Verss., die Ketogruppe mit Hydroxylamin etc. nachzuweisen, führten zu keinem Ergebnis; desgleichen ließ sich beim Schütteln des Na-Salzes mit Benzoylchlorid in Ggw. von Alkali keine Umsetzung bewirken. — $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_7\text{Na}$, sehr schmale, quadratische Täfelchen, die weniger intensiv rot gefärbt sind als die freie Base, färbt sich bei ca. 210° gelb bis zur allmählichen Zers. bei ca. 272°; ll. in W., A., l. in Aceton, Eg., unl. in Ä., Chlf. — $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_7\cdot\text{HCl}$, weiße, sehr kleine Stäbchen, F. 255°; zll. in W., zwl. in absol. A.; durch Spuren von Alkali tritt Rotfärbung auf. — $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_7\cdot\text{HJ}$, aus Narcindonin oder dessen Na-Salz in Essigsäure + KJ, krystallisiert wie das Chlorhydrat, F. 246°, in W. u. A. schwerer l. als jenes. — *Narcindoninjodmethylat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_7\text{J}$, weiße, mkr. Plättchen, aus absol. A., F. 217°; zll. in absol. A. u. Eg., schwerer in W.; l. in Alkalien mit roter Farbe, fällt auf Säurezusatz unverändert wieder aus. — *Narcindoninesterjodmethylat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NO}_7\text{J}$, B. aus dem Na-Salz des Narcindonins + überschüssigem Jodmethyl bei 100° im Einschlußrohr; quadratische, gelbrote Plättchen, aus absol. A., F. 207°; unl. in Alkali; ll. in Methylalkohol, l. in A., zwl. in W., fast unl. in Ä. — *Narcindon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (III.), B. aus Narcindoninjodmethylat + gesättigter Natriumäthylatlg. auf dem Wasserbade; fast farblose, sechseckige Täfelchen, aus

wenig Eg., F. 136—137°; in Alkali l. mit roter Farbe, bildet ein öliges Na-Salz; unl. in Ammoniak und Soda; sl. in Eg., A., Methylalkohol; ballt sich in W. zu amorphen Flocken zusammen.

Bromnarcindoninbromhydrat, $C_{23}H_{25}NO_7Br_2$ (IV.), B. aus Narcindoninnatrium in Eg. + 1 Mol.-Gew. Br in Eg. bei kurzem Digerieren auf dem Wasserbade; fast weiße, kleine, übereinander gelagerte Plättchen, aus Eg. + $1\frac{1}{2}$ Mol. Eg., die sich bei 140° bräunen und bei 150° zu einer bräunlichen Fl. zers.; aus W. umkrystallisiert, enthält es Krystallwasser; leichter als in W. u. Eg. l. in A., immer mit gelber Farbe. — Beim Lösen dieser Verb. in verd. NaOH und Einengen bis fast zur Trockne erhält man neben geringen Mengen des N-Methyl-des-hydrokotarnins (s. u.) das Na-Salz der *Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, und das *Brommethylat des Hydrokotarnins*, $C_{13}H_{18}NO_3Br$ (VI.); weiße Nadeln aus Chlf., die sich etwas über 221° zers.; sl. in W., A., ll. in Eg., l. in Chlf. — Beim vorsichtigen Einengen der ammoniakal. Lsg. des Bromnarcindoninbromhydrats scheidet sich *Hemipinimid*, $C_{10}H_8NO_4$ (F. 226°) aus; in dem ammoniakal. Filtrat ist das Bromhydrat der Formel VII. vorhanden; beim Eindampfen desselben nach Zusatz von konz. NaOH auf dem Wasserbade scheidet sich aus dem Chlf.-Auszuge des Rückstandes Hydrokotarninbrommethylat ab. — *Hydrokotarninjodmethylat*, $C_{13}H_{18}NO_3J$, B. aus dem Brommethylat in W. + KJ oder aus Hydrokotarnin, das aus Kotarnin mit Zn und HCl erhalten wurde, + CH_3J ; weiße Nadeln, aus W., Plättchen, aus A., F. 206°; sl. in W. u. A. — *Jodmethylat des N-Methyl-des-hydrokotarnins*, $C_{14}H_{20}NO_3J$ (vgl. VIII.), B. aus dem Brom- oder Chlormethylat des Hydrokotarnins beim Kochen mit NaOH u. Einw. von CH_3J ; weiße Säulen, aus W., F. 193°; ll. in W. und A.

Isonitrosnarcein, $C_{23}H_{25}N_3O_9 + C_2H_6O$ (vgl. I. und XI.), B. aus Narcein in Natriumäthylat + einem sehr großen Überschuß von Äthylnitrit bei $1\frac{1}{2}$ —2-tägigem Stehen in gut verschlossener Flasche bei ca. 0°; nach dem Übersättigen mit Eg. krystallisieren weiße Tafeln aus, F. 178°; aus A. (darin wl.) kommt es unverändert wieder heraus; in Alkali sl. mit gelber Farbe; macht man dann essigsauer, so erhält man das wasserhaltige Isonitrosnarcein, $C_{23}H_{25}N_3O_9 + H_2O$ (vgl. X.), weiße Tafeln, F. 173°. Kocht man dieses mit A., so geht es wieder in die erstere Verb. über; beim Kochen mit W. verwandeln sich beide, ohne daß Lsg. einzutreten braucht, in das freie Isonitrosnarcein, weiße Säulen, F. 196°, wl. in W. u. A., von denen es nicht verändert wird; l. in Alkali mit gelber Farbe; es verhält sich dann genau wie das Alkoholat. In ihren sonstigen Löslichkeitsverhältnissen zeigen die drei Körper keinen Unterschied, wl. in Ä., noch schwerer in Chlf., ll. in Eg., unl. in Bzl. — $C_{23}H_{25}N_3O_9 \cdot HCl$, entsteht aus den drei Körpern in gleicher Weise mit HCl oder direkt bei der Darst. der Isonitrosoverb., wenn man statt mit Essigsäure die alkal. Lsg. mit HCl ansäuert; Säulen, aus W. + etwas HCl, F. 223°; wl. in W. u. A.; l. in Alkali mit gelber Farbe, geht auf Zusatz von Essigsäure in das Hydrat über. — *Jodmethylat des Isonitrosnarceindimethylesters*, $C_{23}H_{21}N_3O_9J$, B. aus Isonitrosnarcein in alkoh.-alkal. Lsg. + überschüssigem CH_3J auf dem Wasserbade, wobei außer Addition von CH_3J Ersatz der H-Atome der Carboxyl- und Oximino-gruppe durch Methyl erfolgt; weiße Nadeln, aus W., F. 247°; unl. in Alkali, zll. in W., swl. in absol. A., ll. in Eg. — Beim Kochen dieses Jodmethylats mit NaOH oder Natriumäthylat erhält man neben Hemipinsäure u. Trimethylamin das *1-Vinyl-2-cyan-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzol*, $C_{11}H_9O_3N$ (XIII.); feine Nadeln, aus A., F. 156°, unl. in HCl, Alkalien und W., ll. in A., sl. in Ä. und Chlf.; über seine B. aus Isonitrosnarcein und dem Jodmethylat von XII. vgl. den theoretischen Teil. — *1-Dimethylaminoäthyl-2-cyan-3-methoxy-4,5-methylendioxybenzol*, $C_{13}H_{16}O_3N_2$ (XII). B. beim Erwärmen des feingepulverten Alkoholats oder Hydrats des Isonitrosnarceins im Trockenschrank bei ca. 115° neben Hemipinsäure; weiße Nadeln, aus Ä., F. 50°; unl. in W., ll. in Ä., A., Eg. — $C_{13}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$, weiße Nadeln, aus W.

(darin zll.), F. 204°; auf Alkalizusatz wird die freie Base als Öl abgeschieden. — *Jodmethylat der Nitrilbase*, $C_{14}H_{10}O_8N_2J$, weiße Nadeln, zers. sich bei 225—226° zu einer braunen, zähflüssigen M.; l. in W. u. A. beim Erwärmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1084—1101. 24/4. [6/3.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physik. Vereins und der Akademie.)

BUSCH.

Physiologische Chemie.

B. Sjollem, *Über die Bedeutung kolloider Manganoxydlösungen bei biochemischen Oxydationen*. Fügt man zu einer Lsg. von $MnSO_4$ oder Manganacetat eine Lsg. von Seignettesalz und versetzt sodann mit H_2O_2 und verd. $NaOH$, so erhält man eine Manganoxydlsg., welche, an der Luft aufbewahrt, ihre dunkelbraune Farbe mehrere Wochen lang beibehält, und welche sich durch ihr Verhalten bei der Dialyse und gegenüber Elektrolyten als eine kolloide Lsg. erweist. Diese Lsg. gibt nun, sowohl in dialysiertem, wie in nicht dialysiertem Zustande, verschiedene für Oxydasen charakteristische Rkk.; insbesondere färbt sie frische Guajachartzinktur, sowie eine Lsg. von salzsaurem p-Phenylendiamin sofort blau. Ebenso verhält sich eine aus $KMnO_4$ durch Zusatz von H_2O_2 und darauf folgende Dialyse gegen W. bereitete kolloide Mn-Lsg. H_2O_2 wird von der braunen Manganilsg. schnell unter Aufbrausen zers.; dagegen wird HJ von derselben nicht oxydiert. — Es dürfte von Interesse sein, insbesondere die in Pflanzen, welche beträchtliche Mengen Mn enthalten, sich abspielenden biochemischen Oxydationen näher zu untersuchen; vielleicht spielt das Mn auch bei Oxydationen im Erdboden eine wichtige Rolle. (Chemisch Weekblad 6. 287—94. 24/4. Utrecht.)

HENLE.

Rikō Majima, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks*. (I. Mitteilung.) *Über Urushiol und Urushioldimethyläther*. Die von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4390; C. 1908. I. 70) beschriebene „*Urushinsäure*“, sowie ihr Methylderivat lassen sich unter hohem Vakuum destillieren. Die Verbb. lassen sich auf diese Weise von hochmolekularen, vielleicht polymeren Beimengungen trennen. Die Destillate scheinen ziemlich einheitlich zu sein und zeigen die Eigenschaften eines zweiwertigen Phenols, bzw. seines Dimethyläthers. Die Verbb. werden als Urushiol, bzw. Urushioldimethyläther bezeichnet (vgl. MIYAMA, Journ. of College of Engineering, Tokyo 4. 89; C. 1908. I. 1938).

Die durch Ausschütteln mit absol. A. aus dem Japanlack gewonnene rohe „*Urushinsäure*“ löst sich in 2 Tln. PAe. Durch Hinzufügen weiterer Mengen dieses Lösungsmittels wird ein unl. Anteil ausgefällt. Das Filtrat dieser Fällung hinterläßt beim Abdampfen des PAe. einen Rückstand, von dem bei der Dest. unter 0,4—0,6 mm Druck ca. 41% sich bei 210—222° abdestillieren lassen, während der Rest, ca. 59%, nicht destillierbar ist. Aus dem Destillat wird durch weitere Rektifikation das *Urushiol*, $C_{30}H_{50}O_2$, als farbloses, dickes Öl erhalten; $D_{20}^{21,5}$ 0,9687, $n_D^{21,5} = 1,52341$; meist ll., l. in viel PAe.; reduziert in A. ammoniakal. Ag-Lsg.; gibt mit Pb Acetat u. $FeCl_3$ Ndd. Wird in alkal. Lsg. an der Luft oxydiert; wird von HNO_3 (D. 1,2) angegriffen. — Beim Erwärmen des durch PAe. gereinigten rohen Urushiois mit CH_2J u. alkoh. Na-Alkoholat auf dem Wasserbade erhält man ein Öl, aus dem durch Dest. unter hohem Vakuum der *Dimethyläther des Urushiois*, $C_{22}H_{34}N_2$, gewonnen wird. Der durch wiederholte Dest. gereinigte Äther ist eine leicht bewegliche Fl., sd. unter 0,4—0,6 mm Druck bei 190—195°; meist ll.; $D_{20}^{21,5}$ 0,9419, $n_D^{21,5} = 1,514$, $n_a^{21,5} = 1,51009$, $n_f^{21,5} = 1,53405$; wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ oder Alkalien nicht gefärbt; wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert; ist beständiger als das Urushiol. Derselbe Äther wird bei der

Methylierung des reinen, destillierten Urushiols erhalten. Jedoch ist für die Darst. des Äthers die erstere Methode vorzuziehen, da beim Destillieren des rohen Urushiols große Verluste durch Polymerisation stattfinden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1418 bis 1423. 24/4. [1/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. van Leersum, *Ist das Alkaloid der Cinchona ein Schutzmittel für die Pflanze?* Zwecks Entscheidung dieser Frage wurden *Helopeltis Bradyi* und die Atlasraupe (*Attacus Atlas*), zwei Insekten, von denen Chinaanpflanzungen häufig befallen werden, in der Weise untersucht, daß man die Tiere durchschnitt, den Inhalt mit HCl extrahierte, alkal. machte, mit Ä. ausschüttelte u. die so erhaltene Substanz auf Alkaloide prüfte. In beiden Fällen ließen sich amorphe Alkaloide nachweisen, in der Atlasraupe außerdem krystallisiertes Cinchonin. Ferner wurden die Faeces der Atlasraupe quantitativ auf Alkaloide untersucht mit dem Resultat, daß 0,34% Gesamtalkaloide in denselben gefunden wurden. Aus einem Vergleich dieser Zahl mit dem Alkaloidgehalt der Blätter der Pflanze muß man schließen, daß ein Teil der Alkaloide von der Raupe zurückgehalten wird. Als Schutzmittel gegen Insekten können die Alkaloide der *Cinchona* demnach nicht betrachtet werden. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 369—76. 17/4. Tjinjroewan.) HENLE.

Osv. Streng, *Studien über das Verhalten des Rinderserums gegenüber den Mikroben. Versuch einer neuen serodiagnostischen Methode.* Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 56° verliert das Rinderserum sein Vermögen zu „konglutinieren“ gegenüber mehreren Mikroben, wie Tuberkel-, Diphtherie-, Pertussisbacillen. Die Zusammenballung kommt aber wieder zum Vorschein, wenn man das beim Erhitzen inaktivierte Alexin durch ein anderes nicht agglutinierendes, alexinhaltiges Serum anderer Tierarten ersetzt. Die Konglutination des Rinderserums verschwindet ferner, wenn man mittels destillierten W. das Alexin zerstört, oder wenn man durch vorhergehende Berührung mit sensibilisierten Blutkörperchen (von Ziegen) das Alexin dem Rinderserum entzieht, sie entsteht aber wieder beim Zusatz von frischem Alexin. Die Zusammenballung der Mikroben ist nicht mit der Agglutination identisch. Die wirksamen Stoffe des Rinderserums, die *Konglutinine*, lassen sich durch Dialyse von den Agglutininen trennen. Die Konglutination verläuft nicht immer parallel mit der Agglutination: Mikroben, die durch Rinderserum stärker agglutiniert werden, werden oft schwächer konglutiniert, und umgekehrt. Die Konglutination, für welche die Ggw. von Sensibilisatoren eine Vorbedingung ist, wirkt wie die Bakteriolyse spezifisch und kann wie diese zu diagnostischen Zwecken benutzt werden. Man verfährt dabei so, daß das zu untersuchende, bei 56° inaktivierte Serum mit Mikroben gemischt, hierzu ein beliebiges Alexin und inaktiviertes Rinderserum zugefügt wird. Nur wenn das zu untersuchende Serum Sensibilisatoren gegenüber den benutzten Mikroben enthält, entsteht eine Konglutination, die oft empfindlicher als die Agglutination zu sein scheint und auch mit gekochten oder durch Formalin abgetöteten Mikroben angestellt werden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50. 47—78. 24/4. Brüssel. Pasteur-Inst.) PROSKAUER.

Henri de Waele, *Proteolase und Antiproteolase in den Kulturen von Mikroorganismen.* Bei verschiedenen Mikroorganismenkulturen pathogener und nicht pathogener Art findet sich neben einer proteolytischen Wrkg. auch ein antiproteolytisches Ferment. Das erstere Ferment hat seinen Sitz speziell im fl. Teil der Kultur, das letztere in den Bakterienkörpern. Dieses ist thermolabil über 65°, also etwas hitzebeständiger als die Proteolase. Die Antiproteolase hebt im allgemeinen die proteolytische Wrkg. auf; nur in den die Gelatine verflüssigenden Kulturen überwiegt die Proteolase in dem Augenblick, wo die peptonisierende Wrkg. ihr

Maximum erreicht; dieser Zeitpunkt ist bei den einzelnen Mikroben aber ein verschiedener. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50. 40—44. 24/4. Gent. Hyg. u. bakteriol. Lab. der Univ.) PROSKAUER.

W. E. Dixon und P. Hamill, *Die Wirkungsweise spezifischer Substanzen mit besonderer Hinsicht auf das Secretin*. Das Secretin übt auf das Pankreasgewebe eine sekretionsfördernde Wrkg. aus, die viel stärker ist, als eine analoge Wrkg. von Cholin, Muscarin und Pilocarpin. Die Vorstufe des Secretins, das Prosecretin, findet sich in der Duodenalschleimhaut. Das Prosecretin ist unl. in W., A. u. Ä., ll. in verd. SS. unter Umwandlung in Secretin. Auf diese Löslichkeitsverhältnisse gründet sich die Darst. einer Secretinlg. aus Duodenalschleimhaut. Geht eine frisch dargestellte, klare, aktive Secretinlg. bei einem Druck von ca. 5 mm durch ein BERKEFELD'sches Filter, so verliert sie ihre Aktivität. Die Aktivität des Secretins wird gemessen durch Beobachtung der Pankreassekretion an verschiedenen mit Chlf. und Urethan anästhetisierten Tieren, speziell Hunden, nach Injektion der zu prüfenden Secretinlg.

Digert eine Secretinlg. mit einer Pankreasemulsion, so wird die Aktivität der Secretinlg. vermindert. Eine bestimmte Menge Pankreas vermag eine bestimmte Menge Secretin zu neutralisieren, bezw. zu vernichten. Diese quantitativen Verhältnisse deuten auf eine chemische Rk. zwischen Pankreasflüssigkeit u. Secretin. Die neutralisierende Wrkg. des Pankreas ist verschieden groß bei verschiedenen Tieren. Sie schwankt auch bei Tieren derselben Art, je nach dem Ernährungs- oder Gesundheitszustand. Hunde, die wiederholt Secretininjektionen erhalten hatten, besaßen ein Pankreas, das fast kein Secretin zu neutralisieren vermochte. — Leber und Speicheldrüse besitzen eine geringe secretinzerstörende Fähigkeit, die aber unvergleichlich geringer ist als die des Pankreas. Werden Extrakte von Pankreas, Leber oder Speicheldrüse injiziert, so üben diese auf die Pankreassekretion einen hemmenden Einfluß aus. Das Hemmungsvermögen dieser Extrakte ist proportional ihrem Neutralisationsvermögen gegenüber einer Secretinlg.

Wenn Secretin zu einer Emulsion von Pankreas und Enterokinase gefügt wird, so steigt die proteolytische Fähigkeit des Pankreasfermentes bis zu einem gewissen Maximum. Ist dieses erreicht, so haben weitere Zugaben von Secretin keinen oder einen schwach hemmenden Einfluß. Die zur Erreichung des Maximums nötigen Secretinmengen sind proportional der Menge des emulgierten Pankreas. Vf. schließt daraus, daß sich das Secretin mit dem in den Zellen des Pankreas gebildeten Protrypsinogen zu Trypsinogen vereinigt. Aus dem Trypsinogen entsteht unter dem Einfluß von Enterokinase Trypsin.

Das Verhalten der im Körper secernierten physiologisch wirksamen Prodd., der Hormone, wie Secretin und Adrenalin, führt Vf. zu einem Studium der physiologischen Wirkungsweise körperfremder Substanzen. Sie untersuchen, ob das Strychnin mit einer Substanz des Rückenmarkes, in ähnlicher Weise wie das Secretin mit dem Protrypsinogen des Pankreas, eine chemische Verb. eingeht. Sie finden keine Veränderung des Strychnins, die nicht durch Absorptionsverhältnisse erklärt werden könnte. Daraus schließen sie, daß Pflanzengifte wie Fermente und Katalysatoren an den chemischen Vorgängen im Organismus in letzter Linie keinen Anteil nehmen. Sie üben bloß einen bestimmten Nervenreiz aus, der das Freiwerden eines Hormons bedingt oder verhindert. (Journ. of Physiol. 38. 314—36. 22/3. Cambridge. Pharmakol. Lab.) GUGGENHEIM.

M. Phisalix, *Natürliche Immunität der Schlangen gegen das Gift der Batracier speziell gegen das Salamandrin*. Verschiedene Schlangen (*Vipera aspis*, *Tropidonotus natrix* und *viperinus*, *Coluber laevis*) besitzen eine Immunität gegen das Sala-

mandrin, die ungefähr der Immunität der Batracier selbst gleichkommt. Die bei der Injektion des Giftes beobachteten Tatsachen lassen schließen, daß das paralytisch wirkende Toxin des Schlangengiftes und -serums, die konvulsiven Wrkkg. des Salamandrins teilweise vernichtet. Es bestände demnach ein physiologischer Antagonismus zwischen dem Schlangengift und dem Salamandergift. Bei *Tropidonotus natrix*, welcher der Salamander als Nahrung dient, ist die Widerstandsfähigkeit gegen das Salamandrin, wahrscheinlich durch Mithridatismus auf das 8—9fache gesteigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 857—60. [29/3.*].)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Diendoné, *Blutalkaliagar, ein Elektivnährboden für Cholera-vibrionen*. Wenn man zu defibriniertem Rinderblut n. Alkalilauge zu gleichen Teilen zusetzt, so bildet sich eine lackfarbige Blutalkalilsg., die im Dampftopf sterilisiert werden kann. 30 Teile davon auf 70 Teile Nähragar, der auf gewöhnliche Weise bereitet und auf den Lackmusneutralpunkt eingestellt ist, liefert einen Nährboden, auf dem die Cholera-vibrionen sehr üppig wachsen, während *B. coli* nicht oder nur sehr schwach gedeiht. Ausstriche von n. Kot zeigten darauf keine Entw. von Bakterien. In fl. Nährböden bietet der Zusatz von Blutalkalilsg. keinen Vorteil bei der Cholera-diagnose. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50. 107—8. 24/4. München.)

PROSKAUER.

Huntemüller, *Der Dieudonnésche Blutalkaliagar*. Vf. bestätigt die Angaben DIEUDONNÉS (vgl. vorstehendes Referat). Die coli-hemmenden und Vibrionen-entw. fördernden Faktoren sind in der zugesetzten Blutalkaliverb. zu suchen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50. 109—10. 24/4. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.)

PROSKAUER.

Demetrius Gasis, *Über eine neue Reaktion der Tuberkelbacillen und eine darauf begründete differentialdiagnostische Färbungsmethode derselben*. Die Tuberkelbacillen verhalten sich gegen SS. und Alkalien amphoter. Die Smegmabacillen sind zum Teil säure- oder alkoholfest, aber nicht alkalifast, die Tuberkelbacillen verhalten sich ebenfalls zum Teil säure- und alkoholfest, sind aber alle alkalifast. Die neue Rk. der Tuberkelbacillen (Alkalifastigkeit) ist nicht der Wachshülle derselben zuzuschreiben, sondern wahrscheinlich auf die darin enthaltenen proteinhaltigen Substanzen, vielleicht die Nucleine, zurückzuführen. Auf diese Rkk. gründet Vf. eine Methode zur Färbung, für die eine alkoh. Eosinsublimatmischung verwendet wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50. 111—28. 24/4. Athen. Lab. des med.-poliklin. Inst. der Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

B. Burri und J. Thöni, *Überführung von normalen, echten Milchsäurebakterien in fadenziehende Rassen*. Normale Stämme echter Milchsäurebakterien vom Typus des *Bacillus casei* ε von FREUDENBEICH können sich in kurzer Zeit in Stämme mit ausgeprägtem Schleimbildungsvermögen umwandeln. Unablässliche, aber nicht unter allen Umständen genügende Bedingung für das Auftreten dieser Umwandlung war bei den Verss. die gleichzeitige Entw. einer Kahlhefe in den Kulturen. Die Eigenschaften der fadenziehend gewordenen Stämme, im besonderen das ungeschwächt sich äußernde Säurebildungsvermögen, weisen nicht auf einen Degenerationsvorgang hin. Ob beim Auftreten von schleimbildenden Parallelförmigen der echten Milchsäurebakterien unter natürlichen Verhältnissen die Mitwirkung von Kahlhefe bezw. von Sproßpilzen nötig ist, oder ob die auf Grund der Mischkulturen geschaffenen besonderen Bedingungen auch durch andere Faktoren bewirkt werden

können, läßt sich vorläufig nicht beurteilen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 23—41. 8/4. 1909. [Nov. 1908.] Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriolog. Anst.)

PROSKAUER.

B. Burri und W. Holliger, *Zur Frage der Beteiligung gasbildender Bakterien beim Aufgehen des Sauerteigs*. Vff. untersuchten einige Sauerteigproben ausländischen Ursprungs, um ihr Verhalten mit den bisherigen in dieser Frage erlangten Ergebnissen, die nach den Verss. verschiedener Vff. auseinandergeben, zu vergleichen. Hauptsächlich handelte es sich dabei um den Nachweis gasbildender Bakterien aus der Coligruppe und besonders um deren quantitatives Verhältnis zur Hefe. Die an den ausländischen Sauerteigen gemachten Befunde stimmten nur annähernd und unvollständig mit den von Vff. bei Sauerteigen schweizerischen Ursprungs erhaltenen Resultaten überein. Häufig traten bei den jetzt vorliegenden Unters. gelbe, aus Kurzstäbchen bestehende Kolonien in den Teigen unmittelbar oder 2—4 Stdn. nach ihrer Herstellung auf. Das Verhältnis der Bakterien zu den Hefen war auch hier derart, daß vor der Gärung die Zahl der ersteren in günstigsten Fällen einige Prozente der Hefezahl betrug, während auf dem Höhepunkt der Gärung die Hefe in Reinkulturen vorhanden oder nur von einer sehr kleinen Zahl von Bakterien begleitet war.

Die gelbe Kolonien bildenden Stäbchen scheinen dem von Vff. früher beschriebenen „gelben“ Gasbildner (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 9. 305; C. 1902. II. 1335), zum Teil auch einem von LEVY unter dem Namen „gelber“ Säurebildner beschriebenen Organismus nahe zu stehen (Arch. f. Hyg. 40. 62; C. 1904. I. 1098). Die von Vff. erhaltenen Befunde deuten darauf hin, daß gewisse Vertreter der „gelben“ Kurzstäbchen bald mit, bald ohne Gasentwicklung auftreten können. An der Lockerung des Teiges können die jetzt isolierten Kolonien von Gasbildnern kaum beteiligt sein.

Wie die Gärung des Mostes, der Maische, die Reifung des Käseweilabes u. des Käses selbst, die Rahmreifung etc. zusammengesetzte Prozesse vorstellen, die nach Verlauf und Endergebnis schwanken, so macht sich auch bei der Sauerteiggärung unter Umständen eine Neigung zum abnormalen Verlauf der beteiligten Einzelvorgänge geltend. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 99—105. 8/4. 1909. [Dez. 1908.] Bern-Liebefeld u. Wettingen.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fischer, *Beitrag zur Autanfrage*. Vf. teilt Verss. mit Autan, dem FLÜGGEschen, LINGNEBerschen App. und dem Kaliumpermanganat-Formalinverfahren mit. Danach stellt das Autan, auch in den neueren Packungen, noch kein so zuverlässiges Präparat dar, als daß es ohne ganz bedeutende Erhöhung der von der Fabrik vorgeschriebenen Mengen benutzt werden dürfte. Zur Schrankdesinfektion ist es geeignet, wenn die vorgeschriebene Menge ebenfalls erhöht wird; hierbei entfaltet es auch eine ganz erhebliche Tiefenwirkung. (Desinfektion 2. 169—95. April. Marburg. Hygien. Abt. des Inst. für Hygiene u. experimentelle Therapie.)

PROSKAUER.

Albert Kaiser, *Über die Wirkung des Formaldehyds auf tuberkulöses Sputum*. Der Formaldehyd, mag man zur Desinfektion Rein- oder Rohlysoform, Formalin oder Autan verwenden, ist nicht imstande, den Tuberkelbacillus im Sputum abzutöten. Bei Desinfektion von Phthisikerwohnungen muß zum mindesten eine gründliche Reinigung mit Bürste und Scheuerlappen mit der Formaldehyddesinfektion einhergehen. Zur Reinigung größerer Sputumverunreinigungen werden nach wie

vor HgCl_2 , Kresolseife oder Lysol herangezogen werden müssen. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 714—16. 22/4. Heilstätten Friedrichsheim u. Luisenheim.) PROSK.

Karl Ernst Boehncke, *Über die Einwirkung einiger sogenannter Präservesalze auf Hackfleisch.* Das Präparat „Borussia“ (Natriumphosphat, Natriumbenzoat, Natriumacetat u. Aluminiumphosphat) erwies sich nur sehr wenig konservierend; die Konservierung durch die Kälte ist eine bessere als mittels dieses Präparates. — Carvin, aus Dinatriumphosphat, Natriumbenzoat und basischem Aluminiumacetat neben Spuren von Fluor bestehend, entfaltet höchstens eine konservierende Wrkg. bei Anwendung doppelt so großer Mengen, als vorgeschrieben, und bei 24-stdg. Einw. — *Hackfleischkonservierungssalz* besteht je zur Hälfte aus Salz und Zucker. Es vermag dem Hackfleisch etwas länger den rötlichen Farbenton zu erhalten; dabei bekommt aber das Fleisch eine wss. Beschaffenheit durch Quellung der einzelnen Fasern infolge der Wrkg. des NaCl . In hoher Dosis zugesetzt, übt es für kurze Zeit entwicklungs-hemmende Wrkg. aus; bis 6 Stdn. übertrifft diese die Einw. der Kälte, doch schon nach 24 Stdn. zeigt letztere sich in ihrer konservierenden Wrkg. dem Präparat gegenüber weit überlegen. Die Verwendung dieses Salzes als Konservierungsmittel für Hackfleisch ist nicht zu empfehlen. (Hygien. Rdsch. 19. 475—86. 15/4. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

B. T. P. Barker und Edward Russell, *Zusammensetzung von Cider.* Nach den in der Literatur vorliegenden Angaben schwankt die Zus. von käuflichem Cider recht beträchtlich, so daß es danach nicht möglich ist, bestimmte Grenzzahlen aufzustellen. Vf. untersuchten deshalb eine größere Zahl einwandfrei hergestellter Cider und fanden dafür folgende Zahlen: D. 1,0—1,026, S. (als Äpfelsäure) = 0,27—0,59%, Tannin = 0,04—0,37%, A. = 2,7—6,69%, Extrakt = 2,412—7,85%, Asche = 0,246—0,414%, Alkalinität = 0,02—0,156%, P_2O_5 = 0,0128—0,0250%.

Die gefundenen Zahlen schwanken also auch innerhalb recht beträchtlicher Grenzen. — Zur Prüfung von Cidern auf Vorhandensein von Äpfelmost empfehlen Vf. folgendes Verf.: 100 ccm der zu untersuchenden Fl. werden auf $\frac{1}{10}$ ihres Vol. eingedampft, in einem Reagensglas mit dem gleichen Vol. Essigäther 5 Minuten geschüttelt und die Essigätherschicht nach guter Trennung auf wenig Kalkwasser gegossen; ein gelber Ring zeigt die Anwesenheit von Äpfelmost an, während derselbe bei Abwesenheit von Äpfelmost farblos ist. Die Rk. wird hervorgerufen durch die Einw. des Kalkwassers auf die in den Äpfeln enthaltenen tannin- und farbstoffhaltigen Substanzen; die Farbe schwankt etwas zwischen Hellgelb und Orange-gelb je nach der Sorte der Apfel. (The Analyst 34. 125—34. April. [3/3.]) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. F. Hillebrand, *Das Vanadiumsulfid Patronit und dessen mineralische Begleitstoffe aus Minasragra in Peru.* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1019; C. 1907. II. 1012.) Bravoit wird ein sehr nickelreicher Pyrit der Zus. 52,31 S, 29,46 Fe, 18,23 Ni nebst Beimengungen von Vanadium, Kobalt, Aluminium etc. genannt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 60. Februar. Ref. GAUBERT.) ETZOLD.

J. Soellner, *Über Rhönit, ein neues ängmatitähnliches Mineral und über das Vorkommen und die Verbreitung desselben in basaltischen Gesteinen.* Vf. entdeckte das gewöhnlich hypidiomorphe, nach dem Augit und Olivin in den Basalten entstandene Mineral in vielen der jüngsten Basalte, u. zwar in der Rhön, dem Sieben-gebirge, am Laacher See, im Odenwald, Kaiserstuhl und Böhmen. Es ergab sich,

daß die bekannten braunen Partikel in der Umgebung der resorbierten Hornblende weiter nichts sind als Rhönit, und daß sich dieser auch als ein Umschmelzungsprod. des Biotits einstellt. Der Rhönit, den Vf. früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 206; C. 1906. I. 1568) für Änigmatit ansah, ist mit diesem isomorph u. in winzigen, nur bis 0,25 mm großen, kurzen Prismen oder dicken bis dünnen Tafeln entwickelt. Seine Farbe ist schwarz oder schwarzbraun, seine triklinen Krystalle sind durchscheinend bis opak, ziemlich vollkommen nach (110) und (1 $\bar{1}$ 0) spaltbar und haben D. ca. 3,58 (jedenfalls höher als 3,56). Der Pleochroismus ist sehr intensiv (dunkel braunrot oder schwarz-braun-grünlichbraun), die sonstigen optischen Eigenschaften siehe im Original. DITTRICH fand die unten angegebene Zus., daraus folgt die Formel: $3(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})\text{O}; 4\text{MgO}, 2\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 6(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 = (\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3\text{Mg}_4\text{Fe}_2^{\text{IV}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Al}_4(\text{Si}, \text{Ti})_{10}\text{O}_{80}$ entsprechend $\text{R}_3^{\text{IV}}\text{R}_2^{\text{III}}(\text{Si}, \text{Ti})_{10}\text{O}_{10}$. Die Art, wie Vf. den Cossyrit, Änigmatit und Rhönit auf dieselben Moleküle zurückführt, ist im Original nachzulesen:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn	MgO	CaO	Ka ₂ O	H ₂ O	Summe
24,42	9,46	17,25	11,69	11,39	Sp.	12,62	12,43	0,67	0,63	100,56.

(N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 24. 475—547.)

ETZOLD.

M. Seebach, *Chemische und mineralogische Studien am Granat*. Vf. fand JANNASCH'S Ansicht, daß außer dem Pyrop auch noch andere Granaten durch das Schmelzen nicht aufgeschlossen werden, d. h. danach mehr oder weniger unl. in HCl bleiben, mehrfach bestätigt und erzielte in solchen Fällen die Aufschließung mit Borsäureanhydrid. 1. *Melanit* von Frascati (nach dem Schmelzen in HCl nicht vollkommen l.). D. des ungeschmolzenen 3,774, des geschmolzenen 3,263. — 2. *Demantoid* von Polewskoi Zawod (Ural) (gleichfalls nach dem Schmelzen mit Rückstand). D. der ungeschmolzenen Substanz 3,801, der geschmolzenen 3,335. — 3. *Pyrop* von Meronitz (Böhmen) (nach dem Schmelzen blieben über 16% in HCl unl.). D. ungeschmolzen 3,679, geschmolzen 3,251. Die Schmelze bildet kein isotropes Glas, sondern ist krystallin, stark licht- und schwach doppeltbrechender Grundmasse, die bei hinreichender Dünne ganz farblos wird, liegen rotbraune

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	Glühverl.
1.	34,47	2,63	5,56	21,31	—	1,99	0,56	32,01	1,66	—	—
2.	35,44	—	1,63	28,80	1,36	0,52	0,29	32,18	0,16	—	—
3.	42,94	—	21,43	1,00	1,97	7,80	0,47	4,42	20,52	—	—
4.	43,29	—	20,87	—	2,50	10,21	0,58	4,62	18,26	—	—
5.	37,34	—	19,39	3,37	—	35,45	1,29	2,42	1,20	Sp.	—
6.	38,11	—	19,56	2,13	—	31,58	1,40	5,11	2,80	—	—
7.	36,74	—	1,51	29,19	—	0,69	0,29	31,41	0,69	—	—
8.	40,75	—	21,62	0,21	—	0,43	1,18	35,52	0,30	—	0,41

Oktäeder mit hohem Brechungsindex, wahrscheinlich Chromit. — 4. *Pyrop* von Colorado River (Arizona) (nach dem Schmelzen mußten über 18% mit Borsäure aufgeschlossen werden). D. ungeschmolzen 3,715, geschmolzen 3,19. Schmelze der des vorigen ähnlich, aber nicht doppeltbrechend. — 5. *Almandin* von Ceylon (zwar leicht schmelzbar, dann aber mit 28% Rückstand in HCl). Im Dünnschliff der Schmelze, die isotrop ist, liegen farnwedelartige Gebilde von wahrscheinlich Magnet-eisen. D. ungeschmolzen 4,04, geschmolzen 3,09. — 6. *Almandin* von Jeypoor (Indien) (nach dem Schmelzen sind ohne die Kieselsäure fast 26% in HCl unl.). D. ungeschmolzen 4,025, geschmolzen 3,24. — 7. *Andradit* von Dognaczka im Banat (geschmolzen in HCl so gut wie vollständig l.). D. ungeschmolzen 3,6, geschmolzen 3,171. — 8. *Grossular* von Xalostoc (Mexiko) (nach dem Schmelzen in HCl voll-

ständig 1.). D. ungeschmolzen 3,506, geschmolzen 2,866. Allgemein ergibt sich, daß durch den Schmelzprozeß abnimmt die D. um 12,5—20%, der Brechungsexponent um 4,2—6,6%. Von jedem Stück wurden zwei Analysen durchgeführt. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 312—15. 6/4. Ref. WEBER.) ETZOLD.

K. D. Glinka, Untersuchungen im Gebiete der Verwitterungsprozesse. Vf. sucht festzustellen, ob und was für ein Unterschied im Charakter der Zerfallprozesse eines und desselben *Silicates* bei der Umwandlung des Gesteins in Schwarzerde (Tschernosem), Laterit, Podzolboden (Bleisand) etc. existiert. Bei der Prüfung der Wirkung der Humusstoffe auf Salze, Mineralien und Gesteine kommt er durch eigene Verss. zu folgendem: 1. Was. Lsg. freier Huminsäure wirkt auf die alkal. Alumosilicate ganz so wie W., d. h. entzieht ihnen das Alkali und die überschüss. Kieselsäure. — 2. Die Alkalisalze der Huminsäure und deren Doppelsalze von Alkalien und alkalischen Erden wirken auf die Alumosilicate in der Weise, daß ein Teil der letzteren in die Lsg. übergeht, und zwischen dem anderen Teil und der Lsg. komplizierte Umwandlungsrrkk. entstehen. — 3. Durch die Alkalisalze der Huminsäure kann der Wasserstoff der s. Alumosilicate und Alumokieselsäuren durch Alkalimetall ersetzt werden. Von den eigenen Unterss. des Vfs. über die natürliche Verwitterung der hauptsächlichsten Alumosilicate sei folgendes wiedergegeben: In den in Tschakwa verwitternden *Augitandesiten* hat das *Magneteisen* Zus. 1, der *Augit* 2, der *Feldspat* (D.¹³ 2,61) (*Anorthoklas*) 3. Der Augit verwittert zu einem an den Cimolit von Bilin erinnernden Prod. Der Anorthoklas verwandelt sich in Kaolinit und gibt als Zwischenprodd. saure Salze. Die Zeolithe im Boden von Tschakwa geben als Verwitterungsprod. Halloisit u. Tonerdehydrate. In den Halloisitgängen fand Vf. ein kristallinisches Mineral mit D. 2, der Formel $(\text{H}_2 \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und der Zus. 4, welches als *Hydrothomsonit* bezeichnet wird. Der *Biotit* (5.) mit D. 3,11 liefert in Südwestrußland silberigen Glimmer (6.) mit D. 2,8, der entweder direkt in ein blättriges Aggregat von Kaolinit (7.) mit sekundärem Quarz zerfällt oder durch grüne, erdige Zwischensubstanzen gleichfalls zu Kaolinit (8.) mit sekundärem Quarz wird. Auch chloritähnliche, weiche Blättchen der Zus. 9 können aus dem Biotit hervorgehen, wie denn Vf. überhaupt geneigt ist, den Chlorit vom Biotit herzuleiten. Der *Almandin* (10.) im Berdiczewbezirk zerfällt analog dem Biotit in ein Gemenge von Kaolinit und sekundärem Quarz, das durch Limonit zementiert wird.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	—	—	—	71,98	23,20	—	4,77	—	—	—	—	99,95
2.	49,56	—	5,70	1,73	5,47	0,60	12,65	20,61	0,46	3,01	—	99,79
3.	65,49	—	20,06	—	—	—	0,19	1,58	5,92	6,71	0,20	100,15
4.	35,38	—	29,27	—	—	—	—	4,24	—	1,17	29,80	99,96
5.	36,63	1,28	17,37	6,75	15,41	1,04	9,73	0,23	8,15	0,94	2,37	99,90
6.	40,93	0,46	19,43	8,92	1,94	—	13,80	0,50	7,52	0,87	5,44	99,81
7.	43,36	—	34,31	3,98	—	—	2,43	—	2,67	0,33	12,76	99,84
8.	46,20	—	37,28	1,44	—	—	0,64	—	1,28	0,21	12,77	99,82
9.	35,68	—	18,76	4,91	6,54	1,78	20,29	—	2,40	0,10	9,62	100,09
10.	36,95	—	19,40	4,26	32,86	—	5,40	1,24	—	—	—	99,91
11.	47,01	—	27,93	—	—	—	—	2,48	—	12,21	10,57	100,30
12.	44,16	—	28,60	2,12	—	—	Sp.	7,45	—	2,05	15,50	99,88
13.	42,44	—	28,47	0,40	—	—	—	11,81	—	3,60	13,05	99,77
14.	47,42	—	25,23	1,07	—	—	—	8,95	—	3,52	13,64	99,83
15.	46,50	—	26,63	—	—	—	—	6,63	—	8,40	11,93	100,09
16.	49,20	—	23,80	—	—	—	—	10,55	—	1,30	15,07	99,92.

Bei der *Verwitterung der Zeolithe* von Zschra-Zkaro werden angeführt: *Natrolith* (11.). Derselbe gehört zur Gruppe des *Galaktits* u. liefert Aggregate haarförmiger Krystalle, die eine Analogie mit dem Spreustein und Zus. 12 haben. Der weiße *Thomsonit* (13.) zerfällt zu Aggregaten dünnster Härchen (14.), die stellenweise watteartige Schollen bilden. Der *Mesolith* (15.) zerfällt in prismatische Nadelchen und geht dann in ein weißes, krystallinisches Pulver (16.) über, das sich dem Laurentit nähert, dabei schieben sich aber noch intermediäre Verb. ein. Durch Mitwirkung von Humussubstanzen nimmt bei den Alumosilicaten der Zerfallprozeß einen wesentlich anderen Verlauf, als bei der Wirkung von H_2O und CO_2 , so daß beim Studium der Verwitterungstypen der Alumosilicate auf die Humushorizonte der Böden besonders aufmerksam gemacht werden muß. Überhaupt kann nach den vom Vf. untersuchten Fällen ein und dasselbe Mineral in der Natur je nach den Bedingungen, in welchen der Zerfall stattfindet, ganz verschieden verwittern. Bei der Biotitverwitterung hat nach Vf. ZSCHIMMER (Inaug.-Diss. Jena 1898; C. 1900. I. 58) nur die Anfangsstadien untersucht. (Travaux de la Soc. des Naturalistes de St. Pétersbourg 24. livr. 5, 1—178; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 283—87. 6/4. Ref. SSUSTSCHINSKY.) ETZOLD.

P. Tschirwinski, *Die Phosphorite aus dem Bezirke der Stadt Rylsk, Gouv. Kursk*. Es werden drei Gruppen unterschieden. 1. Phosphorite in Plättchen oder Inkrustationen u. Adern im Phosphoritsandstein über der Kreide. Dieselben haben Härte 4,5, D.¹⁰ 2,688, ihr in HNO_3 unl. Rückstand nach dem Durchglühen beträgt 2,34, dazu kommen 0,60 Al_2O_3 , 1,35 Fe_2O_3 , 51,77 CaO , 0,04 MgO , 36,21 P_2O_5 , 3,57 CO_2 . Berücksichtigt man nur CaO , MgO , P_2O_5 und CO_2 , so erhält man ungefähr die Formel $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ — 2. Phosphoritgerölle im grünen Sande über der Kreide mit nur 10,87% P_2O_5 . — 3. Phosphoritkonkretionen in der Kreide, Härte an der Oberfläche 5, innen 3,5, D.¹⁰ 2,521. Im Aufschluß mit kohlensaurem Kalinatrium wurden 26,42 CaO , 21,62 P_2O_5 bestimmt. (Annuaire géol. et minéral. de la Russie 8. 249—58; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 296. 6/4. Ref. SSUSTSCHINSKY.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. Müller, *Über Härtebestimmung*. Vf. empfiehlt statt des Ritzens mit einer Spitze die Verwendung eines rasch rotierenden Metallrädchens und definiert die *relative Härte* als eine Zahl, welche umgekehrt proportional ist dem aus einem Krystalle von einer begrenzenden Fläche aus durch ein schnell rotierendes Metallrädchen herausgearbeiteten Volumen. Die Methode hat verschiedene Vorteile, liefert insbesondere gut vergleichbare Werte für verschiedene orientierte Flächen u. wird am Kalkspat und Steinsalz eingehend geprüft. (Ztschr. f. Krystallogr. 46. 310 bis 312. 6/4. Ref. WEBER.) ETZOLD.

F. Foerster, *Elektroanalyse*. Sammelreferat über die Fortschritte, die im Jahre 1908 auf dem Gebiet der Elektroanalyse erzielt wurden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 232—44. 15/4. [1/3.]) SACKUR.

V. Nesmjelow, *Beitrag zur Frage einer gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan durch Anwendung fraktionierter Verbrennung*. Zur Analyse der nach Absorption der übrigen Begleiter des Kohlenoxyds, wie Äthylen, Acetylen usw., bei Gasanalysen am häufigsten verbleibenden Gase, besonders Wasserstoff und Methan, versuchte Vf., dieselben durch fraktionierte Verbrennung mittels Silberoxyd, Palladiumasbest u. Kupferoxyd zu trennen. Unter Anwendung

eines dem HEMPELSchen ähnlichen App. (s. Original), welcher namentlich infolge seiner größeren Wassermenge ein rascheres Temperieren der Gase gestattet, leitete er die Gase durch eine auf 100° erhitze Capillare, welche abwechselnd Schichten von Asbest und *Silberoxyd* enthielt; jedoch gelang es ihm nicht, eine genaue Trennung auf diesem Wege herbeizuführen, da die sich bildende CO_2 teilweise von dem Silberoxyd absorbiert und zweitens, weil das Silberoxyd vom Wasserstoff reduziert wird. — Bei Anwendung von *Palladiumasbest* gelingt eine Best. der CO -Menge nur dann, wenn der Gasstrom nicht zu stark ist und die Schnelligkeit von 1 l pro 60 Minuten nicht überschreitet. Bei größerer Geschwindigkeit erhitzt sich das Palladium stärker; dadurch tritt gleichzeitig das Methan in Rk., und die CO -Best. fällt infolgedessen zu niedrig aus. — Wendet man *Kupferoxyd* an, welches im Sandbade auf 250° erhitzt wird, so verbrennt Wasserstoff u. Kohlenoxyd vollständig, ohne daß Methan dabei in Rk. tritt, durch Ermittlung des gebildeten CO_2 läßt sich das vorhanden gewesene CO berechnen; die Trennung der drei Gase ist eine vollständige, wie Beleganalysen zeigen. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 232—72. April-Mai. Jurgew-Dorpat. Hyg. Inst. der Univ. von E. A. SCHEPILEWSKY.)

DITTRICH.

E. Berl und A. G. Innes, *Kohlenstoffbestimmung in aliphatischen hydroxylhaltigen Substanzen auf nassem Wege*. Die Vff. haben ein Verf. ausgearbeitet, um in kurzer Zeit mit großer Genauigkeit den Gehalt an *Cellulose in Kupferoxydammoniaklsgg.* zu ermitteln. Dieses Verf. empfehlen sie auch zur raschen und genauen Best. des C in aliphatischen hydroxylhaltigen Substanzen. Das Prinzip besteht darin, die Verbrennung zu CO_2 mit Chromsäure und Phosphorsäure durchzuführen und das Gas nach LUNGE u. RITTENER (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1849; C. 1906. II. 1874) volumetrisch zu bestimmen. Die Chromsäure enthält zuweilen organische Verunreinigungen, ebenso die Phosphorsäure des Handels, beide müssen davon frei sein, letztere wird aus P_2O_5 und H_2O selbst hergestellt. — Bei der Verbrennung leicht verbrennlicher Substanzen mit Chromsäure und Schwefelsäure vermag nicht nur Chromsäure, sondern auch Schwefelsäure oxydativ zu wirken unter Entw. von SO_2 ; auch bildet sich bei Anwendung von H_2SO_4 Sauerstoff. Bei Anwendung von Phosphorsäure zeigen sich alle diese Nachteile nicht. Mittels einer Modifikation, Zufügung einiger Tropfen Hg vor der Verbrennung lassen sich auch manche organische Substanzen analysieren, welche mit Chromsäure und Phosphorsäure nicht oder nur unvollständig zu CO_2 verbrannt werden. — Die Methode läßt sich auch auf die Wertbest. von Handelsprodd., wie citronensaures Calcium, Weinstein u. a., mit Vorteil auch zur Verbrennung der feuchten Salze von aliphatischen SS. anwenden, nicht aber auf aromatische Verbb. Bei diesen wird ein zu niedriges Resultat an C erhalten, was auf B. von in Lauge nicht absorbierbarem CO u. von KW-stoffen zurückzuführen sein dürfte. Auch ist die Methode nicht anwendbar auf alle im Vakuum oder mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen.

Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung und der Beleganalysen sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1305—9. 24/4. [27/3.] Techn.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polyt. Zürich.)

BLOCH.

M. Philips, *Die Methoden für Probenahme und Untersuchung der Eisenerze bei der United States Steel Corporation*. Zusammenstellung detaillierter Vorschriften, welche eine von der genannten Gesellschaft eingesetzte Chemikerkommission zwecks einheitlicher Gestaltung des Untersuchungsganges durch Kombination der verschiedenen gebräuchlichen Verff. ausgearbeitet hat. (Stahl u. Eisen 29. 556—59. 14/4.)

HENLE.

L. L. de Koninck, *Über die Ausfällung des gewöhnlich als Kobaltkaliumnitrit betrachteten Fischerschen Salzes.* (Vgl. S. 687.) Eine zur Ausfällung von K geeignete Lsg. von Kobaltnatriumnitrit wird erhalten, wenn man 50 g $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ in 1 l W. und 25 ccm HNO_3 (D. 1,2) löst, alsdann eine Lsg. von 300 g NaNO_2 in 1 l W. herstellt, unter Umschütteln die erste Lsg. in die zweite eingießt u. nach 24—48 Stdn. filtriert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 200—2. April.) HENLE.

Emile Jaboulay, *Bestimmung des Vanadins im Stahl.* Läßt man eine Lsg. von Ferroacetat, die verhältnismäßig geringe Mengen V enthält, bei Luftzutritt kochen, so oxydiert sie sich, und es bildet sich allmählich ein Nd., welcher das gesamte V mitreißt; wenn dieser Punkt erreicht ist, so befindet sich die größte Menge des Fe noch in Lsg. und kann beseitigt werden. Auf Grund dieser Tatsache läßt sich V im Stahl wie folgt bestimmen. Man löst 5 g Stahl in 60 ccm HCl (D. 1,19), wobei gewöhnlich ein schwarzer, V-haltiger Rückstand verbleibt, den man abfiltriert, mit K-Pyrosulfat schmilzt, mit W. aufnimmt und aufbewahrt. Die von dem schwarzen Rückstand befreite Lsg. wird mit NH_3 neutralisiert, 10 ccm Eg. u. 40 g Na-Acetat zugesetzt und 1 Stde. bei Luftzutritt gekocht. Man filtriert den gebildeten Nd. mit Hilfe von Asbest, wäscht ihn mit einer h., 0,5%ig. Lsg. von NH_4 -Acetat, löst ihn in h. konz. HCl , bringt die Lsg. in eine Porzellanschale, setzt 30 ccm H_2SO_4 (1 : 1) hinzu, dampft ein, fügt die obengenannte V-Lsg. hinzu, verd. auf 100 ccm, erwärmt, filtriert, neutralisiert den größten Teil der anwesenden S. mit NH_3 , läßt erkalten und titriert nach LINDEMANN. — Die Anwesenheit von Cr, W oder Mo im Stahl bedingt einige Modifikationen des Verf., bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 142—45. 18/4.) HENLE.

G. Panajotow, *Zur Trennung des Antimons und Zinns.* Die Verss. des Vf. haben ergeben, daß das Sb aus 15%ig. HCl bei gewöhnlicher Temp. durch H_2S quantitativ als Sulfid ausfällt, das Sn aber bei derselben HCl -Konzentration mit H_2S keine Fällung gibt; dieses Löslichkeitsverhältnis läßt sich zur Trennung des Sb u. Sn ausnützen. Während das bei gewöhnlicher Temp. aus der Lsg. des Sb und Sn in 15%ig. HCl gefällte Antimontrisulfid stets kleine Mengen von Zinnsulfid enthält, fällt es bei 50—60° frei von Sn und bildet einen zinnoberroten, dichten u. gut filtrierbaren Nd. Der Nd. wird rasch durch einen bei 110° getrockneten Goochtiiegel filtriert und mit 50 ccm einer mit H_2S gesättigten 15%ig. HCl ausgewaschen. Zur Best. des Sn wird das klare Filtrat mit Ammoniak zum Teil neutralisiert, mit W. verd. u. unter Erwärmen mit H_2S ausgefällt. Der Nd. von Antimontrisulfid wird weiter mit H_2S -gesättigtem W. ausgewaschen, bis der HCl völlig entfernt ist, dann nacheinander noch mit A., einer Mischung von A. + CS_2 , mit CS_2 , mit A. u. mit A. ausgewaschen und bei 110° getrocknet. — Der Vorteil dieser Methode, deren Resultate von dem Gehalt der Lsg. an Sb u. Sn vollständig unabhängig u. ganz zufriedenstellend sind, wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, besteht darin, daß sie sehr einfach und schnell ausführbar ist; sie kann in allen Fällen, wo das Sb als Trioxyd in Lsg. ist, angewendet werden; desgl. auch bei der Trennung des As von Sb und Sn nach NEHR oder LANG u. CARSON (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 32. 45; 46. 605). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1296—99. 24/4. [29/3.] Sofia. Chem. Lab. d. Stadt.) BUSCH.

G. Rühm, *Die Milchleukocytenprobe (Milcheiterprobe) nach Trommsdorff. Kritische Studie nebst eigenen Beiträgen.* Untersucht man nach den Angaben TROMMSDORFFS mit der Leukocytenprobe (Münch. med. Wchschr. 53. 541; C. 1906. I. 1564) die Mischmilch einzelner Kühe, so ist die Probe zur Auffindung mastitisverdächtiger Tiere in einem Bestande geeignet. Bei der Anwendung des Verfahrens sind aber

Täuschungen der verschiedensten Art möglich, insbesondere ist zu betonen, daß Kühe, die am Ende der Lactation stehen, ganz besonders aber solche, die schlecht ausgemolken werden, eine leukocytenreiche Milch liefern können. Es dürfen deshalb niemals auf Grund des positiven Ausfalles der Probe allein milchwirtschaftliche oder gar polizeiliche Maßnahmen getroffen werden, vielmehr ist das durch die Milcheiterprobe verdächtige Tier von einem Tierarzt genau zu untersuchen, die Lactationsperiode festzustellen und nötigenfalls die bakteriologische Kontrolle des Sediments vorzunehmen. Die Leukocytenprobe gibt eben nur den Verdacht auf bestehende Mastitis; sie wäre somit am besten wohl als eine Art Vorprobe zu bezeichnen. Auch bei der Unters. von Sammelmilch kann die Probe wichtige Anhaltspunkte über die eventuelle Herkunft der Milch von eutererkrankten Tieren geben; hier ist jedoch der mkr. Nachweis der spezifischen Form der Mastitiserreger im Sediment unerlässlich.

Die Milchleukocytenprobe verdient vor allen anderen Methoden zur Unters. auf Mastitis den Vorzug. Sie ist viel einfacher und leichter auszuführen, als alle anderen zum Nachweise von Eiter in der Milch vorgeschlagenen Verff., und führt besonders schneller und sicherer als die klinische Unters. zu einem Überblick über den Gesundheitszustand der Euter der Melktiere. Auch ist sie von Laien leicht ausführbar. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 19. 210—17. März; 243—51. April; 271—77. Mai. München.)
PROSKAUER.

Doepner, *Vergleichende Untersuchungen über die gerichtsarztliche Bedeutung einiger Methoden zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blut*. Zum Nachweis von CO im Blute leistet die spektroskopische Unters. mindestens ebensoviel wie die besten der chemischen Niederschlagsmethoden. Die *Wachholz-Sieradzskische Probe* (Z. f. Medizinalbeamte 10. 268) ist für den Praktiker nicht zu empfehlen, da sie weniger empfindlich ist, als die *Tanninprobe von Schulz-Kunkel* (ibid. 8. 529) u. außerdem den mit ihr nicht genauer bekannten Untersucher leicht irreführen kann. Es ist ratsam, auf CO zu untersuchendes Blut nur in vollständig gefüllten und fest verschlossenen Gefäßen zu versenden. — WACHHOLZ und SIERADZKI haben zurzeit nachgewiesen, daß man CO-Blut leichter und sicherer wie sonst durch Schütteln seines CO-Gehaltes berauben könne, wenn man den Blutfarbstoff vor dem Schütteln in Methämoglobin verwandelt, das mit dem CO keine feste Verb. bildet. Durch Reduktion gewinnt man dann aus einer geschüttelten Blutprobe eine Lsg. von reduziertem Hämoglobin; in einer ungeschüttelten Probe verbindet sich dieses sofort mit dem noch vorhandenen CO, so daß man wieder CO-Hämoglobinlsg. bekommt. Auf diese Weise bereitet man sich eine Kontrollblutlsg. und untersucht die fragliche Blutprobe nach KUNKEL-SCHULZ oder nach KATAYAMA. (Z. f. Medizinalbeamte 22. 287—93. 20/4. Königsberg i/Pr. Univ.-Inst. f. gerichtliche Med.)
PROSKAUER.

Otto Hildebrand, *Über Lab und seine Prüfung auf Stärke*. Angaben über die Herst. und Wirksamkeit von Labextrakten und Labpulvern und über die Anforderungen, denen erstere genügen müssen. Als Ausdruck der Stärke von Labextrakten dienen diejenigen Raumteile frischer, normaler, amphoter reagierender Milch, die durch einen Raumteil Labflüssigkeit bei 35° Wärme in 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden. Die Unters. und Prüfung von Labpulvern ist sinngemäß den für Labextrakte gegebenen Anweisungen anzupassen. (Milch-Ztg. 38. 194—95. 24/4.)
RÜHLE.

A. H. Clark, *Eine Mitteilung über die Perjodidprobe bei Alkaloiden*. Vf. machte die Beobachtung, daß mit Ä. gesättigtes, angesäuertes W. mit Jodlag. einen

rotbraunen Nd. erzeugt, der im Aussehen dem durch Alkaloide hervorgebrachten gleicht und sich auf Zusatz von W. wieder löst. Es empfiehlt sich daher, beim Eintreten eines Nd. in äth. Lsgg. durch J, durch Hinzufügen von W. zu prüfen, ob er sich nicht wieder löst. (Amer. Journ. Pharm. 81. 176—77. April. Univ. of Illinois School of Pharmacy.)

HEIDUSCHKA.

H. R. Procter, *Die Genauigkeit der I. V. L. I. C.-Methode bei der Bestimmung der Nichtgerbstoffe.* (Vgl. Vf., Collegium 1908. 169 u. 353; C. 1908. II. 104 u. 1296.) Vf. zeigt gegenüber den Bedenken, die noch von verschiedenen Seiten gegen das Verf. geltend gemacht werden, an Hand zahlreicher Unterss. die außerordentliche Genauigkeit des Verf. und gibt ins einzelste gehende Vorschriften für dessen Ausführung. Zunächst wird das Chromieren und Waschen des Hautpulvers besprochen, sowie das Anstellen des „blinden Versuches“, bei dem der Trockenrückstand aus 100 cem von mit dem Hautpulver geschüttelten W. nach Vorschrift unter 5 mg sein soll, und nachgewiesen, daß diese Forderung sehr wohl zu erfüllen ist. So wurden gefunden bei Verwendung von amerikanischem Hautpulver im Mittel aus 4 Verss. 0,0017 g Rückstand, und von Wiener Hautpulver im Mittel aus 9 Verss. 0,0022 g. Wichtig ist, das Hautpulver, wenn es genügend von Chloriden befreit ist u. die Prüfung mit Kaliumchromat u. AgNO_3 bestanden hat, noch durch weiteres Auswaschen u. Ausdrücken zu reinigen; es empfiehlt sich zu dem Zwecke, den Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. zu 50 cem von 4 auf 2 Tropfen herabzusetzen, wodurch wohl meist ein genügendes Auswaschen erreicht werden dürfte. Auf Grund des gesamten Versuchsmaterials wird gefolgert, daß die Ergebnisse nach dem Schüttelverf. unbedingt von überlegenerer Genauigkeit oder wenigstens Übereinstimmung zu sein scheinen als die nach dem alten Filterverf., wie auch nach PAESSLERS Verf. mit schwach chromiertem Hautpulver erhaltenen Werte. (Collegium 1909. 137—43. 17/4. [18/3.]

RÜHLE.

J. Sans, *Farbenreaktion des Kolophoniums.* Erwärmt man in einem Reagensglas 1—2 cem neutrales Methylsulfat mit einer geringen Menge Kolophonium oder Kolophonium enthaltenden Harzen gelinde, so erhält man anfangs eine rosa, später eine violette Färbung, welche bei stärkerem Erwärmen verschwindet; auch neutrales Äthylsulfat gibt dieselbe Rk. Dadurch läßt sich Kolophonium in Seifen leicht nachweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 140—41. 15/4. Bordeaux. Chem. Lab. f. Harzindustrie an d. Faculté des sciences d. Univ.)

DITTRICH.

Technische Chemie.

Borrmann, *Der Kolonnenapparat von Kubierschky.* Ein gewaschenes und gekühltes u. hierdurch spezifisch schwerer gewordenes Gas wird in einem geschlossenen Waschturm nicht gleichmäßig aufsteigen, sondern das Bestreben haben, teilweise immer wieder abwärts zu sinken. Dieser Tatsache ist bei den bisherigen, nach dem Gegenstromprinzip konstruierten Gaswäschern, Skrubbern etc. zu wenig Beachtung geschenkt worden, wodurch deren Leistungsfähigkeit mehr oder weniger beeinträchtigt wird. Der Kolonnenapp. von KUBIERSCHKY (D.R.P. 194567; C. 1908. I. 903) ist unter voller Berücksichtigung dieser Tatsache konstruiert; seine Wirksamkeit u. Verwendbarkeit wird an Hand mehrerer Abbildungen eingehend besprochen. (Vgl. KUBIERSCHKY, Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 212; C. 1908. I. 2115.) (Chem.-Ztg. 33. 426—27. 20/4. 437—39. 22/4. Essen-W.)

RÜHLE.

Robert Moodie, *Windsichtmaschine „Selektor“*. Die Maschine ist für die verschiedensten Materialien verwendbar und liefert feinste *Mehle* ohne Anwendung von Sieben und Geweben. Zu beziehen von Gebr. PFEIFFER, Kaiserslautern. (Chem.-Ztg. 33. 419. 17/4.) HÖHN.

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, *Ein Beitrag zur Brikettierungsfrage*. In den Höchster Farbwerken entfallen täglich bedeutende Mengen *eisenreicher Anilindrückstände* und ausgelaugter Kiesabbrände, die bisher in rohem Zustand ihrem Erzwert gemäß nicht verkauft werden konnten, weil sie sich in größeren Mengen nur schwierig verhütten ließen. Beide wurden nach dem neuen Verfahren des Vfs. (DRP. 191 020, 197 284; C. 1908. I. 78. 1591) in Briketts umgeformt, was gut gelang und ausgezeichnete Resultate ergab. Unliebsame Nebenbestandteile, wie S u. PbO, werden durch das Brikettierungsverf. in beträchtlichem Maße aus den Erzen entfernt. (Stahl u. Eisen 29. 551—52. 14/4. Wiesbaden.) HENLE.

Julius Grünwald, *Neuere Untersuchungen über das Beizen*. (Vgl. S. 797.) Besprechung der beim Glühen u. Beizen von *Eisen und Stahl* sich abspielenden Vorgänge. (Stahl u. Eisen 29. 537—43. 14/4. Lafeschotte.) HENLE.

Victor Samter, *Zur Chemie der Lötmittel*. Besprechung des Lötens von Cu mit HCl, ZnCl₂ oder NH₄Cl als Flußmittel. HCl ist, entgegen der herrschenden Ansicht, dem Cu gegenüber ein recht unschädliches Flußmittel. Die Einw. des ZnCl₂ auf Cu ist, von Nachwirkungen, die bei sorgfältigem Arbeiten nicht eintreten können, abgesehen, eine ganz minimale. NH₄Cl-Lsgg. greifen Cu stark an. Vf. warnt indes davor, aus seinen Ausführungen zu weit gehende Folgerungen zu ziehen, da infolge Fehlens einer vollkommenen Theorie nur der praktische Erfolg über den Wert der verschiedenen Mittel entscheidet. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 729—31. 16/4. [2/3.] Berlin.) RÜHLE.

C. Diegel, *Das Schweißen und Hartlöten*. Besprechung der gebräuchlichsten Schweißverfahren. Von besonderem Interesse sind die autogene und die Wassergasschweißung. Erstere geschieht entweder mit Sauerstoff und Wasserstoff oder mit Sauerstoff und Acetylen; neuestens wird auch mit Sauerstoff und Leuchtgas geschweißt. Die Gase müssen derart gemischt werden, daß die Flamme reduzierend wirkt; man nimmt auf 1 Raumteil O 4 Teile H oder 0,6 Teile Acetylen. Bei der Wassergasschweißung sind auf 1 Raumteil Wassergas 2½, Teile Luft zu verwenden, wobei die Flamme reduzierend wirkt. Beim Hartlöten muß ein Flußmittel zum Verschlacken der sich bildenden Oxyde verwendet werden; gut bewährt hat sich das Flußmittel „Pertinax“. Als Lot dient meist eine Legierung aus Cu u. Zn. Mit steigendem Gehalte an Zn wächst die Leichtflüssigkeit, vermindert sich aber die Zähigkeit. Ein Zusatz von 4—10% Ag macht das Lot leichtflüssig und zähe. (Chem.-Ztg. 33. 427—28. 20/4. Berlin. A.-G. JULIUS PINTSCH.) RÜHLE.

G. Winterfeld, *Über Denaturierung von Baumwollsaatöl*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 28—31. April. — C. 1909. I. 596.) HAHN.

Ernst Täuber, *Nochmals „Thioindigo und Indigo als Malfarben“*. Vf. bestätigt im Gegensatz zu EIBNER (S. 1364) seine früheren Angaben, daß mit Lein- oder Mohnöl angeriebener, synthetischer oder natürlicher *Indigo* in Mischung mit Ocker, Blei- oder Zinkweiß am Licht nach einigen Tagen ausbleicht. Ein grundsätzlicher oder auch nur praktisch erheblicher Unterschied zwischen Indigo und *Thioindigo*

besteht in dieser Beziehung nicht. Auf 10 g Öbleiweiß oder Ölzinkeweiß wurden 0,002—0,02 g des betreffenden Farbstoffs angewandt. Der rein synthetische Indigo erwies sich nicht nur als viel farbkräftiger, sondern auch als merklich beständiger als Naturindigo oder auf Tonerde gefällter künstlicher Indigo. — Im Luftbad bei 40—60° vollzieht sich die Bleichung, die bei Zimmertemp. einige Wochen erfordert, schon im Lauf von 1—2 Stdn. bei völliger Dunkelheit. Hierbei ist *Thioindigo-scharlach*, obwohl viel resistenter als Indigo und Thioindigo, gleichfalls nicht ganz unempfindlich gegen trocknende fette Öle.

Die Unbeständigkeit der Farbstoffe in Öl dürfte ausschließlich durch den Grad der Löslichkeit in diesem bestimmt werden. Wahrscheinlich geht die Lösungsfähigkeit des Öles in dem Maße zurück, wie seine Oxydation und Polymerisation fortschreitet, so daß mit dem Erstarren des Öles auch seine zerstörende Wrkg. bei mäßigen Temp. aufhört. — *Indigocarmin* (vgl. LANG, Chem.-Ztg. 32. 1082) hat als Malerfarbe Verwendung gefunden. Vf. fand, daß die Ölempfindlichkeit sowohl des Indigos, wie des Thioindigos durch Umwandlung in die Alkalisalze ihrer Sulfosäuren anscheinend völlig beseitigt wird, wohl wegen der Ölunlöslichkeit der sulfosauren Salze. Möglicherweise lassen sich aus Thioindigo und seinen Verwandten dadurch wertvolle Malerfarben herstellen, daß man die Sulfosäuren der Farbstoffe bei Ggw. oder Abwesenheit von Substraten in öl- oder wasserunlösliche Metallsalze umwandelt. (Chem.-Ztg. 33. 417—18. 17/4.)

HÖHN.

Franz Erban, *Die neueren Oxydationsmittel und deren Anwendung in der Textilindustrie*. Es wird die Verwendung von Na-Bromat, K-Bromat, Ferricyanalkalium, Metallsuperoxyden, Persulfaten, Perboraten und aromatischen Nitrosulfosäuren in den verschiedenen Zweigen der Textilindustrie besprochen. (Färber-Ztg. 20. 121—26. 15/4. Wien.)

HENLE.

E. Ristenpart, *Der gegenwärtige Stand der Abziehmethode für die Ermittlung der Seidenbeschwerung*. Vf. hält die Verwendung von Glycerin-Kalilauge zum Abziehen der Beschwerung von beschwerter Seide (HEERMANN, S. 1204) nicht für zweckmäßig, und vermag insbesondere nicht einzusehen, weshalb man die scharfe Wrkg. der Lauge auf der einen Seite durch Zusatz von Glycerin mildern, auf der anderen Seite durch Erhöhung der Temp. steigern soll. (Färber-Ztg. 20. 126—28. 15/4.)

HENLE.

R. Geipert, *Die Vorteile der nassen Vergasung in Vertikalretorten*. Gegenüber den Ausführungen von TERHAERST und TRAUTWEIN (S. 1278) muß daran festgehalten werden, daß sowohl theoretische Überlegungen wie praktische Erfahrungen eine überlegene Wirtschaftlichkeit der Wassergaserzeugung in Vertikalretorten beweisen. Ein besonderer Vorteil des Verf. besteht darin, daß die Eigenwärme des Koks nutzbar gemacht werden kann, und daß es möglich ist, schon vor Beendigung der Kohlenvergasung Wassergas herzustellen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 365 bis 367. 24/4.)

HENLE.

C. Richard Böhm, *Der Ramieglühkörper*. Angaben über die Entwicklung der Fabrikation u. über die Ursachen der Überlegenheit über den Baumwollglühkörper. (Chem.-Ztg. 33. 447. 24/4.)

RÜHLE.