

Apparate.

Edwin Dowzard, *Eine Druckluftwaschflasche*. Zum Betrieb der Waschflasche von 2—3 l Inhalt mit dreh- und verschiebbarer Spitze *F* (Fig. 66), ist nur wenig Druckluft nötig. Beim Anschalten der Luftleitung am Horizontalteil des T-Rohres *A* entweicht die Luft durch den horizontalen Teil *C* u. das äußere Gummirohr bei dem Loch *H* von etwa 6 mm Durchmesser. Verschließt man jedoch *H*, etwa mit dem Daumen, so drückt die Luft durch das vertikale Rohr von *A* und treibt die Fl. durch *B* u. das innere enge Gummirohr bei der Spitze *F* hinaus. Das Rohr *H* ist durch Anhängen mittels des Kupferdrahtes *J* gestützt und drehbar gemacht. (Amer. Journ. Pharm. 81. 174—76. April. Analyt. Dep. PARKE, DAVIS & Co. Detroit.)

BLOCH.

Waslaw Iwanowski, *Über eine Vorrichtung für umgekehrte Filtration und deren Anwendung in der Weender Rohfaserbestimmung*. (Journ. f. Landw. 57. 1—4. — C. 1909. I. 969.)

BLOCH.

Emile Gobbi, *Metallisches Filter mit regelmäßigen und verschiedenen, auch ultramikroskopischen Dimensionen entsprechenden Zwischenräumen*. Das Filter besteht aus einem Nickelband von $\frac{1}{10}$ mm Dicke u. $\frac{15}{10}$ mm Breite. Das Band, von einigen Hundert m Länge, ist spiralförmig in Zylinderform aufgerollt und kann mittels einer Schraube mehr oder weniger angezogen werden, so daß die Zwischenräume zwischen den Spiralen beliebig eng eingestellt werden können. Das Filter kann sterilisiert werden und hält bei genügender Enge der Kanäle Farbstoffe, Mikroben und Kolloide zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1126—28. [26/4.*])

LÖB.

Wl. Kistiakowski, *Ein Wechselstrom lieferndes galvanisches Element*. Taucht man 2 gut gereinigte Eisenelektroden in 2 äquivalent n. Schwefelsäure, die an Kaliumbichromat bei 18° gesättigt ist, so erhält man ein galvanisches Element, das Wechselstrom liefert. Mit Hilfe eines Demonstrationsvoltameters erhält man Ausschläge von $\pm 0,4$ Volt. Die Erscheinung ist eng verknüpft mit den periodischen Verhältnissen, die OSTWALD bei der Auflösung des Chroms beobachtet hat, doch verlaufen die periodischen Schwankungen beim Eisen regelmäßiger als beim Cr. Auch die Stromstärke bei der Betätigung des Elementes ist größer als bei der Auflösung des Cr. Mit Blechen von 28 qcm Oberfläche wurden Stromstärken von

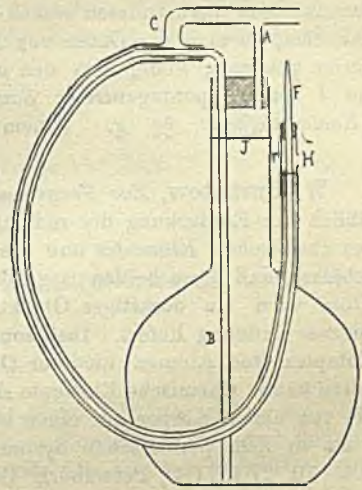


Fig. 66.

0,15 Amp. erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 268. 1/5. [24/3.] St. Petersburg. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. J. T. Hanssen, *Reform der chemischen und physikalischen Rechnungen*. Vgl. Chem. News 97. 301; C. 1908. II. 372. Selbst G. HINRICHS hat nunmehr angenommen, daß H : O nicht wie 1 : 16, sondern wie 1,00781 : 16 ist; $0,00781 = \frac{1}{128}$ ist das Atomgewicht π des Pantogens. Dieses *Pantogen*, das alle leeren Räume zwischen den Atomen anfüllt, muß bei den Rechnungen berücksichtigt werden. Ein Liter Pantogen wiegt bei 0° und 760 mm unter 45° Breite (am Meeresspiegel) 0,697 mg ($\frac{1}{128}$ des Gewichts von 1 l Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen). Ein l jedes Gases enthält diese Menge Pantogen. Zieht man das Gewicht von dem Litergewicht der Elemente ab, so ergibt sich, daß die Atomgewichte fast genau in ganzzahligen Verhältnissen stehen (16, 1,00007—1,0003, 14—14,002, 11,9977—12, je nachdem, ob man die Daten von RAYLEIGH, MORLEY oder anderen zugrunde legt). Unter gewissen, wenig von den obengenannten abweichenden Bedingungen wiegt ein l reiner, pantogenfreier Sauerstoff $\frac{3}{8}$ g, Wasserstoff $\frac{1}{8}$ g, Stickstoff $\frac{1}{8}$ g, „Kohlenstoffgas“ $\frac{9}{8}$ g. (Chem. News 99. 229. 14/5. [30/3.] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Kurbatow, *Zur Frage nach dem Begriff des Elementes*. (Vgl. S. 887.) Anlässlich der Entdeckung der radioaktiven Umwandlungen unterzieht Vf. die Begriffe des chemischen *Elementes* und des *Atomes* einer kritischen Prüfung u. kommt zum Schlusse, daß diese beiden Begriffe folgendermaßen zu definieren sind: Unter einem Atom wird ein derartiges Objekt verstanden, das bei weiterer Teilung Objekte anderer Ordnung liefert. Insbesondere unter einem Atom eines Elementes wird ein Komplex von Atomen niederer Ordnung verstanden, das in freie Elektronen zerfallen kann. Chemische Elemente sind Komplexe zusammenhängender Eigenschaften, die von einem Körper auf einen anderen übertragbar sind, u. denen ein bestimmter Platz in dem periodischen System zukommt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 304—10. 27/4. [1/4.] Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

M. Le Blanc und D. Reichinstein, *Zwitterelemente*. III. (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 11. 813; 12. 649; C. 1906. I. 2; II. 1100). LE BLANC hatte früher festgestellt, daß einige Elemente, z. B. Schwefel, Selen u. Tellur, Zwitterelemente sind, d. h. sowohl als Anionen-, wie als Kationenbildner fungieren können. Diese Verss. wurden auf einige andere Elemente ausgedehnt. Es wird die Stromspannungskurve in H_2SO_4 und KOH aufgenommen, 1. an Platinelektroden, 2. an Pt-Elektroden, die mit dem zu untersuchenden Element umgeben waren. Traten in diesen beiden Zellen Abweichungen auf, so konnte auf eine Ionenbildung seitens des betreffenden Elementes geschlossen werden. Es ergab sich, daß Jod Anionen und Kationen bilden kann. Ist Jod Anode, so geht es mit der Wertigkeit 5 in Lsg., bildet also Ionen JO_3' . Die in Lsg. gehenden Anionen haben die Formel Jx' , der Zahlenwert von x ist etwa 1,5. Bei Arsen geht die kathodische und die anodische Auflösung bei nahezu dem gleichen Potential vor sich. As besitzt also eine ausgeprägte Zwitternatur. Seine Wertigkeit ist in beiden Fällen die gleiche, nämlich 3. Ähnlich wie Arsen verhält sich Antimon. Beim Phosphor dagegen konnten keine Andeutungen einer elektromotorischen Wirksamkeit erhalten werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 261—64. 1/5. [22/3.] Physik. Chem. Lab. der Univ. Leipzig.) SACKUR.

P. von Weimarn, *Ultramikroskopische Untersuchungen krystallinischer Flüssigkeiten*. Vorläufige Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 28—33. Physik. Teil. 91—96. — C. 1909. I. 331 u. 487.) V. ZAWIDZKI.

Arthur Müller, *Kolloidchemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 80—92. 1/5.) BLOCH.

P. Vaillant, *Über die Verdampfung wässeriger Lösungen*. Vf. setzt seine früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 582. 811; C. 1908. I. 1510. 1824) fort. Ist b der Wert, den p bei 760 mm u. für den Fall, daß $F' - f$, der Tensionsabfall, gleich 1 ist, annimmt, b' der Wert, den p' bei 760 mm für f gleich 1 besitzt, so ist:

$$p = b \frac{760}{H} (F' - f), \quad p' = b' \frac{760}{H} f,$$

wobei H den Barometerdruck während des Vers. bedeutet. Wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit nur von $F' - f$ und nicht von der Natur der gel. Körper abhängt, muß $b = b'$ sein, und es folgt:

$$P = p + p' = b \frac{760}{H} F'.$$

Nach dem Gesetz von BABO ist für eine Temp. zwischen 0° u. t° der Lsg.:

$$F' = F'_0 \frac{F}{F_0},$$

wobei F'_0 die Tension der Lsg. bei 0° , F_0 u. F die Tensionen des reinen W. bei 0° und t° sind, und es ergibt sich:

$$b = \frac{P \cdot H \cdot F_0}{760 \cdot F'_0 \cdot F}.$$

Vf. bestimmt die Werte von b für KOH, NaOH, H_3PO_4 , KBr, KJ, NaCl, $NaNO_3$, LiCl, CaCl₂ und Glycerin in verschiedenen Konzentrationen und findet die theoretisch verlangte Konstanz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1099—1102. [26/4.*].) LÖB.

I. Traube, *Kohäsionskräfte und elektrische Kräfte*. Beitrag zum Problem der Berührungselektrizität. Die VAN DER WAALSsche Gleichung ist, wie ältere u. noch unveröffentlichte neuere Arbeiten des Vfs. zeigen, auch auf den festen Zustand anwendbar. Der Vf. stellt in einer Tabelle für 28 feste Elemente und Verbb. das

Atom- bzw. Molekularvolumen bei 0° , den Binnendruck $\frac{\alpha}{v^2}$, die Verdampfungswärmen $\frac{\alpha}{v}$, den kubischen Ausdehnungskoeffizienten u. die Größe $\frac{\alpha}{v^{1/2}}$ zusammen.

Letztere Größe (mit 10^{10} multipliziert) steigt von 125 Ergs (Na) über K, In, Zn, Cd usw. zu den Platinmetallen an u. erreicht die größten Werte für Gaskohle (976) und Diamant (2840). Die Reihenfolge entspricht deutlich der der Spannungsreihe: Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten u. die denselben umgekehrt proportionalen Verdampfungswärmen gehen der *elektrischen Spannungsreihe* ungefähr parallel, die

Übereinstimmung der Kontaktelektrizitätsgrößen mit den *Kohäsionsgrößen* $\frac{\alpha}{v^{1/2}}$

ist überraschend gut. $\frac{\alpha}{v^{1/2}}$ ist die Anziehung, welche ein Quadratcentimeter Oberfläche von innen her erfährt. Danach wäre die Potentialdifferenz beim Aufein-

anderlegen zweier verschiedener Metallplatten der Oberflächenspannungsdifferenz proportional. Das Problem der Berührungselektrizität findet seine Lösung auf elektrokapillarem Wege. Wie bei den Affinitätskräften, die mit der Spannungsreihe eng zusammenhängen, muß man also auch bei den Kohäsionskräften die elektrischen Kräfte als die primären ansehen.

Kleinste Mengen von C, Si etc. erhöhen bei Metallen den Binnendruck u. die damit zusammenhängenden Größen sehr stark, ebenso die Kontaktpotentialdifferenz (vgl. weiches Eisen u. harten Stahl!). Bei den *Passivitätserscheinungen* handelt es sich um Oberflächenänderungen durch Verunreinigungen oder Strukturänderungen, die die Oberflächenspannung ebenso wie die Potentialdifferenz stark beeinflussen. Die *Härte* der Metalle geht dem *Binnendruck* parallel, dementsprechend sind gehärtete Metalle den betr. weichen gegenüber elektronegativer. Die Dielektrika sind um so elektropositiver, je härter sie sind.

Auch die Reibungs-, Thermo-, Piezo- u. Pyroelektrizität sind mit den Kohäsionskräften, Binnendruck etc. eng verknüpft. Mit abnehmender Temp. werden die Unterschiede der Binnendrucke u. Covolumina der Metalle immer kleiner, ebenso die der Potentialdifferenzen. Änderung der Oberflächenbeschaffenheit ändert auch die Potentialdifferenz. Die Stellung von Legierungen in der Spannungsreihe hängt eng mit den betreffenden Teilen zusammen, diese aber mit den Ausdehnungskoeffizienten, Oberflächenkräften etc. Die Beziehungen zwischen Potentialdifferenzen u. Oberflächenkräften bestehen auch bei der Berührung von Metallen und Fl. Also muß außer der Oberflächenspannung des Metalles auch die der Lsg. u. des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden. Der „Haftdruck“ (vgl. S. 243) ist aber bisher bei diesen Überlegungen vernachlässigt worden.

Nach GOUY ordnen sich die Anionen in ihrem Einfluß auf das Maximum der Oberflächenspannung im LIPPMANNschen Elektrometer in derselben Reihenfolge wie nach den Haftdrücken. Dieselbe Reihenfolge ergibt sich aus HITTORFs Beobachtungen über die Passivität des Chroms. Die Reihenfolge der Ionen in bezug auf die EMK. in Diffusionsketten stimmt völlig mit der Reihe der Haftdrücke. Der osmotische Druck in der NERNSTschen Formel für die EMK. der Diffusionsketten ist durch den für das Ion charakteristischeren Haftdruck zu ersetzen. Die neue Anschauungsweise wird an einem Beispiel: $Zn \rightarrow ZnSO_4$ erläutert. Entscheidend für das elektrochemische Verhalten einer Metallelektrode ist die Gleichung:

$$\frac{a}{v} \gtrless Q \quad (= \text{Bildungswärme}).$$

Ist $\frac{a}{v} > Q$, wie bei Edelmetallen u. Kohle, so scheiden sich die gel. Körper ab, bei den anderen Metallen gilt das Gegenteil. Der Begriff der *Lösungstension* mit seinen unwahrscheinlichen Größen ist entbehrlich. Mit Hilfe der Größen $\frac{a}{v}$ kann man weit mehr ausrichten, z. B. auch die Bildungswärmen der Verb. aus dem freien Atomzustand berechnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1594—1602. 8/5. [8/3,*].) W. A. ROTH-Greifswald.

E. M. Wellisch, *Die Beweglichkeiten der Ionen, die von Röntgenstrahlen in Gasen und Dämpfen erzeugt werden.* (Vgl. S. 1376.) Der Vf. hat nach LANGEVINS Nullmethode die *Geschwindigkeiten* der positiven u. negativen Ionen, die in Gasen und Dämpfen durch Röntgenstrahlen erzeugt werden, bei normalen Temp. u. verschiedenen Drucken, sowie unter verschiedenen elektrischen Intensitäten bestimmt. Bei konstantem Druck änderte sich die Geschwindigkeit mit der elektrischen Intensität. Die *Ionenbeweglichkeit* (k) ergab sich umgekehrt proportional dem Druck (p).

Nahezu gesättigte Dämpfe zeigen Abweichungen von dieser Regel. Zwischen den Werten für die Beweglichkeiten des positiven und negativen Ions besteht bei den Dämpfen im allgemeinen nur ein geringer Unterschied. Zwischen Beweglichkeit u. Mol.-Gew. scheinen keine direkten Beziehungen zu existieren. — Die theoretische Behandlung dieser Fragen vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie muß im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 165—66. 6/5. [21/1.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.)

BUGGE.

John Trowbridge, *Dopplereffekt in positiven Strahlen*. (Philos. Magazine [6] 17. 520—24. April. — C. 1909. I. 1303.)

SACKUR.

L. Tschugajew und W. Pokrowski, *Zur Theorie des Spinthariskops*. Die Szintillationen der SIDOTSchen Blende in dem Spinthariskop von CROOKES unter der Einw. der α -Strahlen des Radiums versuchte BECQUEREL (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 629; C. 1904. I. 6) durch die Annahme zu erklären, daß die Zinksulfidkrystalle unter dem Anprall der α -Teilchen zertrümmert werden und infolgedessen aufflackern. Zur Prüfung dieser Annahme hatten Vf. entsprechende Verss. mit Substanzen, wie Uranylinitrat, Benzoi- β -naphthylamin, salicylsaures Cocain, valeriansaures Chinin, Anilinchlorhydrat, Cinchonamin u. Camarin angestellt, die bekanntlich die Erscheinungen der Triboluminescenz in hohem Grade aufweisen, aber es gelang ihnen in keinem einzigen Falle, die flackernde Luminescenz dieser Stoffe zu beobachten. Die BECQUERELSche Annahme fand also von dieser Seite keine Bestätigung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 298—301. 27/4. [1/4.] Moskau. Techn. Hochsch.)

V. ZAWIDZKI.

H. v. Wartenberg, *Thermochemie*. Bericht über die Veröffentlichungen von Oktober 1908 bis April 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 59—64. 1/5.)

BLOCH.

Anorganische Chemie.

W. F. G. Swann, *Die spezifischen Wärmen von Luft und Kohlensäure bei Atmosphärendruck, nach der kontinuierlichen elektrischen Methode bei 20° und bei 100°*. Ein stetiger Gastrom passierte das von einem Mantel umgebene Calorimetergefäß; die Erwärmung geschah durch einen elektrischen Strom, der durch eine Pt-Spirale von 1 Ohm Widerstand ging. Die Temperaturerhöhung wurde durch 2 Pt-Differenzialthermometer (12 Ohm) gemessen. Die Temp., bei der das Gas in das Calorimeter eintrat, war konstant. Im Maximum gingen 0,5 l Gas in der Sekunde durch den App. Ein automatischer Druckregulator sorgte für Konstanz des durchfließenden Gasstroms. Die Resultate sind folgende: für Luft 0,24173 g-Cal. bei 20°, 0,243 01 g-Cal. bei 100°; für Kohlendioxyd, 0,20202 g-Cal. bei 20°, 0,221 21 g-Cal. bei 100° (korr.).

Die Werte sind wahrscheinlich genau auf 1‰. — Die Ergebnisse werden verglichen mit den Werten, die sich durch theoretische Überlegungen aus JOLYS Messungen spezifischer Wärmen bei konstantem Vol. ableiten lassen. Für Luft beträgt die Übereinstimmung ca. 1‰, für CO, 1%. Die vom Vf. erhaltenen Werte sind um etwa 2% höher als die von REGNAULT u. a. gefundenen. Es wird erklärt, weshalb REGNAULTS Werte zu niedrig sein müssen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 147—49. 6/5. 1909. [10/12.* 1908.]

BUGGE.

M. C. Schuyten, *Über die Reaktionsfähigkeit der Halogene Cl, Br, J in bezug auf die Salze im allgemeinen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 32. 619; C. 1908. II. 1010.) Vf.

hat eine große Anzahl von Sulfaten und Nitraten in der früher angegebenen Weise in wss. Lsg. mit Halogen behandelt. Dabei findet vielfach eine Substitution oder ein dieser ähnlicher Vorgang statt. Die Ergebnisse, die meist positiv (+) waren, sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt (* bedeutet Nd.):

H ₂ SO ₄	Pb	Ag	Hg'	Hg''	Cu	Bi	Cd	Al	Cr	Zn	Mn	Fe'	Fe''	Co	Ni	Ba	Sr	Ca	Mg	K	Na	NH ₄
Cl	+	—*	—*	+			+	+	—	—*	+*	+*		+*	+	—	—	+	+?	+	+	+
Br	+	—*	—*	+			+	+	+	+	+*	+*		+*	+	—	—	+	+	+	+	+
J	+	—*	—*	+			+	+	+	+	+	+*		+	+	—	—	+	+	+	+	+
HNO ₃																						
Cl	+	+	+*	—	+	—	+	+	+	+	+			+	+*	+	+	+	+	+	+	+
Br	+*	+	+*	—	+	—	+	+	+	+	+*			+	+*	+	+	+	+	+	+	+
J	+	+	+*	—	+	—	+	+	—	+	+			—	+	+	+	+	—	+?	+	+

Die in dieser Tabelle wiedergegebenen Resultate mit Chlorwasser sind nicht so genau wie die mit Br und J ermittelten, da Spuren von Cl neben Chloriden schwer nachzuweisen sind. — Wird W. ohne jeden Zusatz mit Spuren von J oder Br im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbade wie oben behandelt, bis alles freie Halogen verschwunden ist, so geht das Halogen eine Bindung ein, wahrscheinlich durch B. einer Halogenwasserstoffsäure. Tatsächlich hat auch die Einw. der drei Halogenwasserstoffsäuren auf die meisten der angeführten Salze unter denselben Bedingungen wie die Halogene allein, Zers. hervorgerufen. Um festzustellen, ob hier eine Substitution oder nur einfach eine Addition vorliegt, wie bei Me₃'SO₄·2HJ, wurde MnSO₄ mit W. destilliert und das Destillat in BaCl₂ aufgefangen. (Bei einer gewissen Konzentration destilliert freie Schwefelsäure mit Wasserdämpfen über.) Ein Nd. trat erst auf, wenn man unter Zusatz von etwas HCl destillierte. Mit reiner HJ-Lsg. ging die Dest. rascher vor sich, d. h. es brauchte dabei keine so große Konzentration wie bei HCl erreicht zu werden, um H₂SO₄ in der Vorlage festzustellen. Wenn also eine Substitution im Sinne der Gleichung:



vorliegt, so bleibt trotzdem eine direkte Einw. des Halogens nicht ausgeschlossen, da auch trocknes, krystallwasserfreies MnSO₄ im zugeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf Wasserbadtemp. angegriffen wird. — Salze, deren Säure schwächer als die Halogenwasserstoffsäuren sind, müssen naturgemäß mit dem freien Halogen in Ggw. von W. ebenfalls substitutionsartig reagieren; so nimmt gel. saures Natriumphosphat auf dem Wasserbade die Halogene sehr begierig auf. (Chem.-Ztg. 33. 480. 4/5. Antwerpen.)

BUSCH.

Alan A. C. Swinton, *Eine weitere Bemerkung zur Umwandlung von Diamant in Kohle durch Kathodenstrahlen in hohem Vakuum.* (Vergl. PARSONS, SWINTON Proc. Royal Soc. London. Serie A. 80. 184—85; C. 1908. I. 1446.) Der Vf. untersucht, ob Diamanten Neon, Krypton oder ein anderes seltenes Gas enthalten, das bei der Umwandlung des Diamanten in Kohle in Freiheit gesetzt werden würde. Die Prüfung der Spektren des Gasrestes vor und nach der Umwandlung ergab ein negatives Resultat. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 176. 6/5. [4/2.*])

BUGGE.

John Lothian, *Über die Krystallisation in Gemischen, welche Magnesiumsulfat und Ammoniumbromid oder Kaliumbromid enthalten.* Lsgg. von Magnesiumsulfat und Ammoniumbromid in bestimmten Anteilen geben Krystalle von Ammoniummagnesiumsulfat, Mg(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O u. MgBr₂. Ersteres löst sich in 4,032 Tln. W. von 60° F. (15° C.), die Löslichkeit steigt stark mit der Temp. — Mit Kaliumbromid bilden sich in wss. Lsgg. nach mehrtägigem Stehen, schneller unterhalb

60° F. $MgBr_2$ und große Krystalle von *Kaliummagnesiumsulfat*, $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Dieses Salz löst sich in 3,28 Tln. W. von 60° F. (15° C.); es ist viel leichter löslich als K_2SO_4 . Beide Salze sind isomorph und krystallisieren in monoklinen Prismen. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 292—93. 27/2. [17/2.*] Edinburg.) BLOCH.

R. J. Strutt, *Das Entweichen von Helium aus radioaktiven Mineralien*. (Vgl. S. 212.) Der Vf. hat versucht, das Entweichen von Helium aus Uran- und Thor-mineralien experimentell zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde gewöhnlich 1 kg Erz in eine Flasche gebracht, die evakuiert werden konnte. Nach 1 Tag wurde etwas Sauerstoff in die Flasche gelassen u. mit dem entwickelten He wieder herausgepumpt. Der O wurde mittels P absorbiert und aus dem Gasrückstand das He durch Holzkohle isoliert. Die erhaltenen Versuchszahlen müssen im Original eingesehen werden. Bei den im Laboratorium herrschenden Bedingungen ist der Betrag des entweichenden He aus Mineralien (Monazit, Thorianit etc.) stets viel größer, als es die Erzeugung von He durch radioaktive Umwandlung erwarten läßt. Man muß daher annehmen, daß die natürlichen Bedingungen im Innern der Erde einer Zurückhaltung des He günstiger sind, denn sonst wäre die heute beobachtete Anhäufung von He nicht möglich. Die Tatsache, daß versteinerte Knochen und andere Materialien nicht immer die nach ihrem geologischen Alter und ihrer Radioaktivität zu erwartende Menge He enthalten, wird jetzt verständlicher. Möglicherweise spielt bei der Abgabe von He die Verwitterung der Krystallflächen eine Rolle. (Proc. Royal. Soc. London. Serie A. 82. 166—69. 6/5. [21/1.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

H. Stanley Allen, *Die photoelektrische Ermüdung des Zinks*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 78. 483; C. 1907. I. 699.) Der Vf. untersucht, ob bei Verwendung einer Quecksilberdampf Lampe von HERAEUS, die bedeutend mehr ultraviolette Strahlen als die Nernstlampe aussendet, für die *photoelektrische Ermüdung* des Zinks dieselben Resultate erhalten werden. Die Methode ist früher beschrieben; nur war diesmal die Untersuchungszelle (Zn-Platte und positiv geladenes Drahtnetz) nicht in einem Messinggefäß, sondern in freier Luft. Die mit poliertem Zn angestellten Verss. ergaben bei Hg-Lampenbestrahlung dasselbe Resultat wie bei Bestrahlung mit Nernstlampe. Auch mit amalgamiertem Zn zeigten sich nur geringe Unterschiede in der photoelektrischen Ermüdung der Platte, wenn sie mit Hg-Licht bestrahlt wurde. Die Abnahme der photoelektrischen Aktivität der Zn-Platte kann als die Summe zweier Exponentialausdrücke dargestellt werden. Die Konstanten der Veränderung ändern sich nur wenig, wenn die Strahlungsquelle anderen Charakter und andere Intensität zeigt, aber der Wert des photoelektrischen Stromes ändert sich bedeutend. — Die Verss. sollen mit anderen Metallen fortgesetzt werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 160—64. 6/5. [21/1.*] London. KINGS Coll.) BUGGE.

Julius Meyer, *Die Löslichkeit des Ammoniummetavanadats*. Der Vf. hat die Löslichkeit des *Ammoniummetavanadats*, NH_4VO_3 , bei verschiedenen Temp. in reinem W. wie in Lsgg. von Ammoniumsalzen und Ammoniak untersucht. Zur Analyse der gesättigten Lsg. wurde diese eingedampft, das gel. Salz durch Glühen in Vanadiumpentoxyd verwandelt und gewogen. Die Löslichkeitskurve zeigt einen Knickpunkt bei etwa 40°. Ammoniumsalze erniedrigen die Löslichkeit stark, NH_3 ruft eine Erhöhung hervor. Die gesättigte Lsg. besitzt einen Siedepunkt von 102,3° unter Atmosphärendruck. — Die Lsgg. des Metavanadats sind ein kompliziertes Gemisch von verschiedenen kondensierten Vanadinsäuren und Alkali. Aus diesem Grunde schlugen die Verss., die Löslichkeitsbeeinflussungen rechnerisch darzustellen, fehl. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 266—68. 1/5. [12/3.]) SACKUR.

Marcel Delépine, *Über Komplexsalze. III. Ammoniakalische Iridodisulfate.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 359—65. — C. 1909. I. 1149.) BLOCH.

Organische Chemie.

Johannes Schröder, *Das Verhalten des Äthyläthers beim Durchgange eines elektrischen Stromes.* Schlecht leitende Fl. folgen im allgemeinen dem OHMSchen Gesetz nicht; nach älteren Beobachtungen ist das Leitvermögen solcher Fl. eine schlecht definierte und kaum reproduzierbare Größe. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse hat der Vf. sorgfältige Verss. mit Äthyläther angestellt. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 1000 Volt, deren Spannung mittels des Stadtstromes auf 1440 Volt gesteigert werden konnte. Die Stromstärke wurde mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen. Bei den ersten Verss. wurden die Elektroden zur Entfernung der okkludierten Gase im Vakuum hohen Spannungen ausgesetzt. Nach Einschaltung einer Spannung von 1000 Volt sank die Stromstärke nach einigen Stunden auf einen konstanten Wert von $3,2 \cdot 10^{-8}$ Amp. Im stromlosen Zustande nahm die Leitfähigkeit zu, sank aber nach Einschaltung der Spannung auf den gleichen Endwert. Die Stromstärken bei verschiedenen Spannungen folgten nicht dem OHMSchen Gesetz, die Stromstärke stieg steiler an, als zu erwarten war. Bei Einschaltung wesentlich höherer Spannung (hergestellt durch Gleichrichtung von hochgespanntem Wechselstrom mittels einer Ventilröhre) sank die Spannung schließlich auf einen niedrigeren Endwert als bei den kleineren Spannungen. Bei Erhöhung der Temp. sank die Stromstärke auffallenderweise, bei Umkehrung der Stromrichtung stieg sie zunächst stark an, sank aber schließlich auf den Wert, der vor der Umkehrung bestanden hatte. Hochgespannter Wechselstrom erhöht das Leitvermögen ganz beträchtlich. Alle diese Verss. machen es wahrscheinlich, daß unter dem Einfluß hoher Spannungen Ionen bildende Stoffe aus den Elektroden herausgetrieben werden, die das Leitvermögen des Ä. erhöhen.

Wurden die Elektroden gut ausgeglüht, so waren die Erscheinungen andere; bei hohen Spannungen trat Sättigungsstrom auf, der um so kleiner war, je länger der Strom die Lsg. u. die Elektroden passiert hatte, gleichzeitig wurde der Temperaturkoeffizient positiv. Aus der Leitfähigkeit bei unendlich kleiner Spannung wurde die Dissoziationskonstante (Dissoziationsgeschwindigkeit, Wiedervereinigungsgeschwindigkeit) des reinen Ä. zu $1,55 \cdot 10^{-28}$ berechnet. Die entsprechende Zahl für reines W. ist nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER $0,6 \cdot 10^{-20}$.

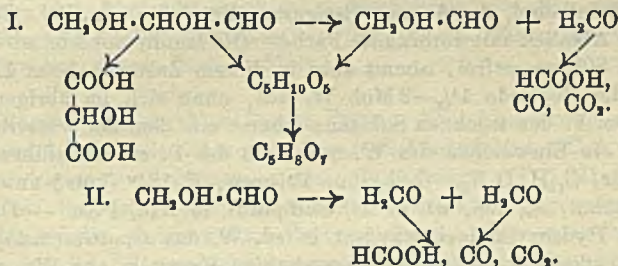
Wurden die ausgeglühten Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen, so konnten die im ersten Teil der Abhandlung mitgeteilten Resultate reproduziert werden. (Ann. der Physik [4] 29. 125—52. 22/4. [7/2.] Greifswald. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Alex. McKenzie und Hermann August Müller, *Studien über asymmetrische Synthese.* Teil VII. *Der Einfluß der d-Amylgruppe.* (Teil VI: Journ. Chem. Soc. London 91. 1215; C. 1907. II. 972.) Verss. über a. Synthese mit Hilfe der Brenztraubensäure-l-menthyl- u. l-bornylester (Journ. Chem. Soc. London 89. 688; C. 1906. II. 53) hatten ergeben, daß die a. Synthese bei dem Ester des stärker drehenden l-Menthols günstiger verläuft als bei dem des l-Borneols. Hiermit stimmt das Verhalten des Brenztraubensäure-d-amylesters vollkommen überein, denn der Ester des nur wenig drehenden d-Amylkohols liefert bei der *Einw. von Grignardschen Verb.* oder bei der *Reduktion* nur sehr schwach drehende Prodd.; ebenso verhält sich der Ester der Benzoylameisensäure. — Brenztraubensäure-d-amylester, $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot$

$\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, aus Brenztraubensäure u. d-Amylalkohol in Ggw. von H_2SO_4 , farbloses Öl, Kp_{10} 81—82°, D_{15} 0,9724, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +4,7^\circ$. Die durch Einw. von Phenyl- oder α -Naphthylmagnesiumbromid erhaltenen Prodd. liefern bei der Hydrolyse inaktive Säuren; dagegen zeigt die mittels Äthylmagnesiumbromid dargestellte *Methyläthylglykolsäure* schwache Rechtsdrehung. Die Reduktion des Esters durch Al-Amalgam in feuchtem Ä. führt zu einer schwach rechtsdrehenden *Milchsäure*. — *Benzoylameisensäure-d-amylolester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, farbloses Öl, Kp_{15} 163°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +4,1^\circ$, liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid und Hydrolyse des Prod. *r-Atrrolactinsäure* neben sehr wenig *d-Säure*; dasselbe beobachtet man bei den aus dem Ester dargestellten *Phenyläthyl- u. Phenyl- α -naphthylglykolsäuren*.

Die 3-Nitrophthalsäure bei der Isolierung des d-Amylalkohols aus dem Fuselöl durch Gallussäure zu ersetzen, gelang nicht, da die beiden Gallussäureester durch Krystallisation nicht zu trennende Mischkrystalle bilden. — *Gallussäureisoamylolester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, aus wasserfreier Gallussäure und reinem Isoamylalkohol mittels HCl dargestellt, farblose Nadeln aus W., F. 145—146°, swl. in W., wl. in Bzl., PAe., Chlf., sl. in A., Ä. — *Gallussäure-d-amylolester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Nadeln aus Bzl. oder Chlf., F. 108—109°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +4,0^\circ$ (c = 10 in Aceton). (Journ. Chem. Soc. London 95. 544—48. April. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Walther Löb und Georg Pulvermacher, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltung*. 4. Mitteilung. *Die Elektrolyse des Glycerins und des Glykols*. Nachdem die Spaltung des Traubenzuckers in Formaldehyd und Pentose durch elektrolytische Oxydation an einer Pb-Anode (S. 1807) durchgeführt war, lag es nahe, niedere Zucker in gleicher Weise zu untersuchen. Auch *l-Arabinose* liefert *Formaldehyd*. Da Glycerin und Glykol zunächst die entsprechenden Aldehyde liefern, boten sie ein geeignetes Ausgangsmaterial. In beiden Fällen tritt, außer der typischen Spaltung, in saurer Lsg. eine Synthese ein, u. zwar liefert Glycerin außer Formaldehyd eine *Pentose*, Glykol wahrscheinlich geringe Mengen einer *Hexose*. Die Zucker konnten als Osazone isoliert u. durch charakteristische Rkk. identifiziert werden. Daneben entstehen durch Oxydation SS. aus dem Ausgangsmaterial u. den Reaktionsprodd. — Die Vff. geben für die beobachteten Vorgänge folgende Deutungen:

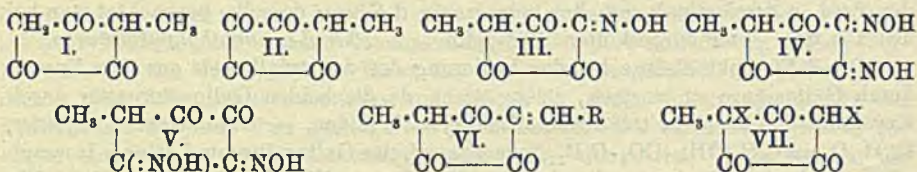


Sie führen also die B. einer Pentose aus dem Glycerin auf Rk. zwischen dem *Glycerinaldehyd* u. dem *Glykolaldehyd* in statu nascendi zurück. In welcher Weise die Synthese aus dem Glykol verläuft, ließ sich nicht aufklären. Glycerin verhält sich bei der Behandlung mit PbO_2 und k. verd. H_2SO_4 qualitativ, wie bei der Elektrolyse, und liefert gleichfalls Pentose.

Die Arbeit enthält ausführliche experimentelle Angaben über die einzelnen Verss. (Biochem. Ztschr. 17. 343—55. 7/5. [23/3.] Biochem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses. Berlin.) LÖB.

Otto Diels und Alex Böcking, *Über Versuche zur Darstellung eines Methylcyclopentantetrons*. Die Vff. haben, von dem von DIELS, SIELISCH und MÜLLER

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1328; C. 1906. I. 1655) beschriebenen *1-Methylcyclopentantrion* (I.) ausgehend, das Methylcyclopentantetron (II.) darzustellen versucht. Die genannte Triketoverb. läßt sich in das *Isonitrosomethylcyclopentantrion* (III.) überführen. Ein endgültiger Beweis für die Anwesenheit einer NOH-Gruppe konnte nicht erbracht werden, da die Verb. weder mit Phenylisocyanat, noch mit Dimethylsulfat oder Benzolsulfochlorid reagiert. Dagegen gibt sie mit Dimethylanilin ein Salz. Mit Hydroxylamin entsteht aus der Isonitroverb. ein Dioxim von der Zus. IV. oder V. Dieses liefert nämlich mit Stickstofftetroxyd ein unbeständiges Öl, das



sich selbst bei dem Vers., es unter sehr niederem Druck zu destillieren, unter starker Wärmeentw. zers. Diese Eigenschaften stimmen mit denen eines Glyoximperoxyds überein, das nur entstehen kann, wenn sich die beiden NOH-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden. Für die weitere Synthese konnten weder die Isonitroverb., noch das Dioxim verwendet werden. — Das Methylcyclopentantrion gibt mit Aldehyden Verb. von der Zus. VI. Es wurde versucht, diese Verb. in die Ozonide überzuführen, um aus ihnen durch Spaltung mit W. das obige Tetraketon zu gewinnen. Diese Verss. waren aber erfolglos, da diese Verb. gegen Ozon nicht beständig sind. — Ebenso ergebnislos verlief der Vers., die Tetraketoverb. aus den Dihalogenverb. des Methylcyclopentantrions durch Einw. von Ag_2O zu gewinnen. Letzteren kommt hiernach und noch aus anderen Gründen wahrscheinlich die Konstitution der Formel VII. ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) zu.

Aus 5-Methylcyclopentantrion (1,3,4) in absol. A. wird durch Äthylnitrit in Ggw. von Acetylchlorid das *3-Isonitroso-1-methylcyclopentan-2,4,5-trion* (II) erhalten; hellgelbe, spitze, wasserhaltige Prismen aus h. W.; bräunt sich gegen 130° , zers. sich bei 172° ; verkohlt bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° allmählich vollkommen; sl. in h. W., Methylalkohol, A., Aceton, Essigester, Eg., wl. in Ä., Bzl., Chlf.; fast unl. in PAe.; l. in Alkalien mit rotbrauner Farbe. Die Isonitroverb. wird im Vakuum über P_2O_5 bei 80° wasserfrei, nimmt aber in diesem Zustande beim Liegen an der Luft mit großer Begierde $1\frac{1}{2}$ –2 Mol. W. auf, ohne sich im übrigen dadurch zu verändern. Der F. der trocknen Substanz stimmt mit dem der wasserhaltigen überein, was auf ein Einweichen des W. unterhalb des F. zurückzuführen ist. — *Dimethylanilinsalz*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbgrüne Prismen, F. 124° (korr.) unter Zers., l. in W., Methylalkohol, A., Eg., wl. in Ä., Chlf., unl. in Bzl., PAe. — Die Isonitroverb. gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat in sd. W. das *Isonitrosomethylcyclopentantrionoxim* (IV. oder V.): hellgelbe, wasserhaltige Krystalle aus W., zers. sich bei 164° (korr.); ll. in h. W., Methylalkohol, A., Eg., wl. in w. A. und Aceton, fast unl. in Chlf., Bzl., PAe.; verliert sein Krystallwasser erst nach ca. 48-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 80° . Die wasserfreie Substanz zieht begierig W. aus der Luft an. — Das *Furylidemethylcyclopentantrion*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ (Formel VI, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$), wird aus dem Methylcyclopentantrion in NaOH durch Furfurol dargestellt; rotgelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 199° (korr.) unter Zers.; ll. in sd. Methylalkohol, A., Eg., swl. in W., Chlf., Ä., unl. in PAe. — Gibt man zu dem Methylcyclopentantrion eine Lsg. von Cl in Chlf., so erhält man das *Dichlormethylcyclopentantrion* (VII.); Krystalle aus Bzl.; F. 149° (korr.), sl. in k. W., A., Ä., etwas weniger l. in Bzl. und Chlf., unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1576–83. 8/5. [26/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

Bruno Emmert, *Über die Elektrolyse von Trialkylphenylammoniumjodiden.*

Bei der Elektrolyse von wss. Lsgg. quartärer Ammoniumsalze vom Typus $C_6H_5 \cdot N(Alk)_3 \cdot J$ an Bleikathoden hat Vf. *Benzol* und *Trialkylamine* in Ausbeuten bis zu 77% der Theorie erhalten, während sich bei rein aliphatischen Ammoniumjodiden, wie auch beim Arbeiten an Platinkathoden die gleiche Rk. nicht nachweisen ließ. Für das Zustandekommen dieser Rk. ist also einerseits das Vorhandensein eines aromatischen Restes und dann auch eine hohe kathodische Überspannung erforderlich (vielleicht spielen auch intermediär sich bildende Bleiverbb. eine Rolle). Dafür, daß die Rk. primär Kationen der Form $C_6H_5 \cdot N(Alk)_3$ entstehen läßt, die sich dann mit atomaren, durch Entladung von H-Ionen an der Kathode gebildetem H vereinigen, und nicht etwa in der direkten Reduktion undissoziierter Moleküle des Ammoniumjodids besteht, spricht die Tatsache, daß sie ausbleibt, wenn an Stelle von W. als Lösungsmittel 20%ige H_2SO_4 oder NaOH verwendet wird. — Die Elektrolyse wurde in dem von TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2223. 2226; C. 1900. II. 411. 426) beschriebenen App. für größere Substanzmengen durchgeführt; der Raum zwischen Kathode und Tonzelle wurde mit einem ringförmigen Stopfen, durch welchen das Thermometer und ein Gasableitungsrohr führten, verschlossen; im Kathodenraum befand sich eine Lsg. von 40 g des Ammoniumjodids in 200 ccm W., während der Anodenraum 10%ige Sodalsg. enthielt. Elektrolysiert wurde 2½ Stdn. mit einem Strom von 30 Amp.; die Temp. im Kathodenraum schwankte bei Wasserkühlung zwischen 30 und 40°. Die entweichenden Gase strichen durch 3 mit HCl beschickte PÉLIGOTsche Röhren, dann durch Waschflaschen mit gekühltem A. Nach beendigter Elektrolyse waren in der alkalisch reagierenden Kathodenfl. keine nennenswerte Mengen Amin oder Bzl. mehr enthalten; durch Ausäthern konnten ihr nur höchstens 0,2 g einer Base entzogen werden, die wahrscheinlich ein Dialkylanilin war. Die Kathoden überzogen sich während der Rk. mit einer Schicht von Bleischwamm, obwohl sie vor jedem Vers. mit Seesand abgerieben u. nicht präpariert wurden. — Aus (40 g) *Trimethylphenylammoniumjodid* wurden so 11,5 g *Trimethylamin* u. 9 g *Benzol*, aus dem *Dimethyläthylphenylammoniumjodid* 11 g *Dimethyläthylamin* und 7,4 g Bzl. gewonnen. Das *Methyläthylphenylammoniumjodid* lieferte etwa 68% der Theorie an *Methyldiäthylamin* und Bzl., das *Methyläthylpropylphenylammoniumjodid* Bzl. und 47,5% der erwarteten Menge *Methyläthylpropylamin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1507—10. 8/5. [3/4.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

George Barger und Arthur James Ewins, *Die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die Methylenäther von Brenzcatechinderivaten.* Teil IV. *Derivate der Dioxyphenyllessigsäure, -glykolsäure und -glyoxylsäure.* (Teil III: S. 526.) Ausgehend von der 3,4-Methylenedioxymandelsäure, die aus Piperonalcyanhydrin gewonnen wurde, wurden einige weitere Derivate des Äthylbrenzcatechins dargestellt, unter denen das 3,4-Dioxymandelsäuremethyramid wegen der Beziehung zum Adrenalin hervorzuheben ist, von dem es jedoch durch seine große Löslichkeit und physiologische Inaktivität unterschieden ist; die Reduktion zum Adrenalin gelang nicht. Ähnlich wie in früher beobachteten Fällen beschränkt sich die Einw. von PCl_5 oder Thionylchlorid auf Methylenedioxymandelsäure bei hoher Temp. nicht auf die Chlorierung der Methylen- u. Oxygruppen, sondern es tritt auch eine teilweise Umwandlung in Dichlormethylenedioxyphenyldichloracetylchlorid ein, aus dem Derivate der Dioxyphenylglyoxylsäure erhalten wurden.

Experimentelles. 3,4-Methylenedioxyphenyloxyacetiminoäthylätherchlorhydrat, $C_{11}H_{14}O_2NCl = CH_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OC_2H_5) : NH \cdot HCl$, aus Piperonalcyanhydrin (aus der Natriumdisulfitverb. des Piperonals u. KCN in wenig W. dargestellt) und etwas mehr als 1 Mol. A. beim Sättigen der äth. Lsg. mit HCl unterhalb 10°,

krystallische M., F. 118—119° (Zers.), liefert beim Erwärmen mit W. *3,4-Methylen-dioxymandelsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5 = CH_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2C_2H_5$, weiße Nadeln aus Xylol, F. 72°, Kp.₈ 179—181°, Kp.₁₅ 197°. — *3,4-Methylen-dioxymandelsäure*, $CH_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, aus 10 g ihres Äthylesters bei 3-stdg. Kochen mit 10 g KOH in 100 ccm 90%ig. A. u. Ansäuern der konz. wss. Lsg. des entstandenen Salzes, farblose hexagonale Tafeln aus verd. A., F. 162°, swl. in Bzl. — *3,4-Methylen-dioxymandelsäureamid*, $C_9H_9O_4N = CH_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Äthylester und konz. wss. NH_3 , rhombische Tafeln aus einem Gemisch von Essigester u. A., F. 140°, ll. in h. W.; konnte nicht reduziert werden. — *3,4-Methylen-dioxyphenylglyoxylsäure*, $CH_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$, aus Methylen-dioxymandelsäure in geringer Menge bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sd. alkal. Lsg. oder aus ihrem Methylenamid durch Hydrolyse mit NaOH, gelbe Nadeln aus Bzl. mit Krystallbenzol, welche nach Vertreiben des letzteren bei 148° schm. — *3,4-Methylen-dioxyphenylglyoxylsäuremethylamid*, $C_{10}H_9O_4N = CH_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NHCH_3$, aus molekularen Mengen Piperonylchlorid und Methylisocyanid bei 90° in 15 Min., gelbliche Blättchen aus sehr verd. Sodalslg., F. 112°.

3,4-Dichlormethylen-dioxyphenylchloroacetylchlorid, $C_9H_4O_5Cl_4 = CCl_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Cl$, aus 5 g Methylen-dioxymandelsäure und 21,5 g PCl_5 bei 5-stdg. Erhitzen auf 180°, farblose Fl., Kp.₁₀ 167°, liefert bei kurzem Kochen mit Ameisensäure *3,4-Carbonyldioxyphenylchloroessigsäure*, $C_9H_5O_5Cl = CO\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$, Prismen aus Ameisensäure, F. 144°. — *3,4-Carbonyldioxyphenylchloroacetylchlorid*, $C_9H_4O_4Cl_2 = CO\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COCl$, aus 1,5 g *3,4-Carbonyldioxyphenylchloroessigsäure* bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 15 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade, Kp.₉ 185—186°. — *3,4-Dioxymandelsäure*, $C_8H_8O_5 = C_6H_5(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, aus Carbonyldioxyphenylchloroessigsäure beim Erwärmen in wss. Aceton in Ggw. von gepulvertem Marmor, sehr unbeständiges, weißes, amorphes Pulver aus A. durch Bzl. gefällt, sl. in W., A., Aceton, Ä., Essigester, unl. in sd. Bzl., Xylol; wird im Licht und an der Luft dunkel; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. sofort; gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Grünfärbung. — *3,4-Dichlormethylen-dioxyphenylchloroessigsäureäthylester*, $C_{11}H_9O_4Cl_2 = CCl_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$, aus 20 g Methylen-dioxymandelsäureäthylester und 55,8 g PCl_5 bei 160° in 3 Stdn., Fl., Kp.₁₀ 184—187°, liefert bei der Einw. von Ameisensäure *3,4-Carbonyldioxyphenylchloroessigsäureäthylester*, $C_{11}H_9O_5Cl = CO\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$, aus *3,4-Carbonyldioxyphenylchloroessigsäure* bei 2—3-stdg. Kochen in wss. Aceton in Ggw. der berechneten Menge Marmor, weiße Krystalle aus Xylol, F. 152—153°, sl. in W.

3,4-Dichlormethylen-dioxyphenyldichloroacetylchlorid, $C_9H_4O_5Cl_5 = CCl_2\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot Cl$, aus 5 g Methylen-dioxyphenylglyoxylsäure und 21,6 g PCl_5 bei 160° in 3 Stdn., Fl., Kp.₈ 185—187°; liefert bei kurzem Kochen mit Ameisensäure *3,4-Carbonyldioxyphenyldichloroessigsäure*, $C_9H_4O_5Cl_2 = CO\langle(O)_2\rangle C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$, Krystalle aus Bzl., F. 152—153°; entsteht auch bei Einw. feuchter Luft auf die Prodd. der Einw. von Thionylchlorid oder PCl_5 auf Methylen-dioxymandelsäureester bei 200°. — *3,4-Dioxyphenylglyoxylsäure*, $C_8H_6O_6 = C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, aus *3,4-Carbonyldioxyphenyldichloroessigsäure* beim Kochen mit W., gelbe Nadeln mit H_2O aus einem Gemisch von Essigester und PAe., F. 159°; verliert H_2O bei 100°, ll. in W.; die durch $FeCl_3$ hervorgerufene grüne Färbung wird durch Alkali rot. (Journ. Chem. Soc. London 95. 552—60. April. London. S. E. Herne Hill. The Wellcome Physiol. Research Lab.)

FRANZ.

Einar Billmann, *Über die isomeren Zimtsäuren*. (II. Mitteilung; Fortsetz. von S. 529.) Die Abhandlung enthält, unter ausführlicher Schilderung der Versuchsbedingungen, eine Reihe von experimentellen Beobachtungen, durch welche die

früheren Angaben des Vfs., wie auch die von LIEBERMANN (S. 1326) bestätigt und ergänzt werden. — Für die Richtigkeit der Auffassung, daß es sich bei der *Allozimtsäure* (vom F. 68°) und den *beiden Isozimtsäuren* (mit den FF. 42° und 58°) — für diese SS. schlägt Vf. jetzt den gemeinsamen Namen „*Allozimtsäuren*“ vor — um Trimorphie handelt, sind neue Anhaltspunkte gewonnen worden; andererseits ergaben sich aber auch zwischen den SS. vom F. 58° und 68° Unterschiede, die vielleicht eine andere Erklärung fordern. — Falls wirklich lediglich Trimorphie, und keine Isomerie, vorliegt, müssen die drei Allosäuren eine identische Schmelze ergeben, und die in dieser vorliegende fl. Form muß allen 3 SS. gemeinsam sein. Zu welcher festen Modifikation diese Schmelze spontan erstarrt, wird dann in erster Linie von der Temp. abhängen, bei welcher das Erstarren eintritt, da sich bei einer gegebenen Temp. natürlich nicht eine Säureform bilden kann, deren F. unterhalb dieser Temp. liegt. Andererseits wird schnelles Erstarren das Entstehen nur einer Modifikation, langsames Erstarren aber die B. von Gemischen begünstigen, die dann bei der Best. des F. den F. der stabilsten, d. h. der am höchsten schm. Allosäure zeigen müssen. — So wird die S. vom F. 68° durch Erhitzen im Dampftrockenschrank in eine Schmelze übergeführt, die bei rascher Abkühlung im Kältegemisch und bei Benutzung nur kleiner Substanzmengen einheitlich zur S. vom F. 42° erstarrt. Diese S. gewinnt man in meßbaren Krystallen durch Aufnehmen in h. W. und Impfen der sich beim Abkühlen bildenden Emulsion mit Krystallen von F. 42°; die Krystalle haben sich nach 3 Monate langem Aufbewahren in einem mit Wattestopfen verschlossenen Glase nicht verändert. — Größere Mengen der S. vom F. 68° zeigten nach dem Erstarren der Schmelze gewöhnlich wieder den F. 68°, während sich die Umwandlung der S. vom F. 58° in die Allosäure vom F. 42° auch mit erheblicheren Quantitäten auf diesem Wege leicht erreichen ließ.

Die Überführung der S. vom F. 68° in die bei 58° schm. Modifikation gelingt, wenn man genügend lange in mit Watte verschlossenen Kölbchen auf 98° erwärmt und dann noch warm in höchstens 10 Tln. Bzn. vom Kp. 60—70° oder in Hexan vom Kp. 67—68° löst; beim Abfiltrieren der Krystalle muß man jedoch für zuvor sterilisierte Materialien und Geräte sorgen und auch in einem Raume arbeiten, der von Keimen der S. vom F. 68° frei ist, denn die schon früher erwähnte Infektion der Laboratoriumsräume durch diese Keime hat sich inzwischen immer wieder als reale Erscheinung zu erkennen gegeben. — Aus verdünnteren Bzn.-Lsgg., die sich durch teilweises Verdampfen an den SS. vom F. 58° und 68° übersättigt haben, krystallisiert zunächst die erstere aus, weil sie augenscheinlich schwerer l. ist; schließlich geht aber die gesamte S. vom F. 58° in die höherschm. Verb. über. — Auch durch spontane Krystallisation von verd. Bzn.-Lsgg. kann S. vom F. 68° erhalten werden; doch ist dies nicht so sicher, wie das Krystallisieren der S. vom F. 58° aus den konzentrierteren Fl. — In einem Falle schied die verdampfende Bzn.-Lsg. der S. vom F. 68° nicht die bei 58°, sondern die bei 42° fl. werdende Allosäure aus. — Sicher erhält man die S. vom F. 58° auch dann, wenn man die Bzn.-Lsg. der S. vom F. 68° mit einem Krystall der tiefer schm. S. impft; in diesem Falle ist also kein voraufgehendes Schmelzen der S. vom F. 68° erforderlich. — Andererseits kann man durch Impfen einer Bzn.-Lsg. der S. vom F. 58° auch die S. vom F. 68° erzielen; bei etwas höherer Konzentration entstand jedoch aus der Bzn.-Lsg. der S. vom F. 68° unerwarteter Weise die S. vom F. 42°, wodurch der Beweis erbracht ist, daß diese S. in der Bzn.-Lsg. nicht immer so instabil ist, wie früher angenommen wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1443—50. 8;5. [13/4.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.)

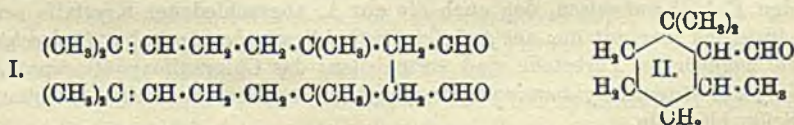
STELZNER.

A. Skita, *Über die Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen und Aldehyden.* (Nach Verss. mit J. von Bergen und E. Schoßberger.) Die Ester der Cyclo-

hexanoncarbonsäuren lassen sich, wie später berichtet werden soll, durch Reduktion über Ni nach SABATIER direkt zu Estern von Naphthencarbonensäuren reduzieren. Diese Cyclohexanoncarbonsäuren waren schwer zugänglich, da eine direkte Reduktion der leicht erhältlichen Cyclohexenone bisher nur ausnahmsweise möglich war (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4167; C. 1907. II. 2047), meistens sich aber bei Anwendung von milden Reduktionsmitteln dimolekulare Diketone bildeten. Dagegen wurden, wie Vf. kürzlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2938; C. 1908. II. 1515) gezeigt hat, sowohl die aliphatischen, wie auch die alicyclischen α,β -ungesättigten Ketone bei der Reduktion nach SABATIER ausschließlich monomolekular reduziert. — In vorliegender Arbeit hat Vf. Verss. angestellt, bei denen die Reduktion unter Anwendung von Palladium als Katalysator ausgeführt wurde (vgl. PAAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2282; C. 1908. II. 678 und früher). Diese Methode konnte durch die Beobachtung vereinfacht werden, daß die Reduktion auch in schwach saurer Lsg. eintritt, besonders wenn man an Stelle von Protalbin- oder Lysalbinsäure als Schutzkolloid das leicht zugängliche Gummi arabicum anwendet. Die zu reduzierende Substanz wurde in alkoh. Lsg. mit einer wss. Auflösung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum derartig gemischt, daß eine klare Lsg. entstand; in diese Lsg., die während der Reduktion in einem geschlossenen Gefäß geschüttelt wurde, wurde aus einer graduierten Glasflasche von ca. 10 l Inhalt H eingepreßt, wobei zuerst die Reduktion des Palladiumchlorürs stattfand, worauf die pechschwarze Fl. eine intensive Wasserstoffaufnahme zeigte. Zunächst wurde auf den H der Druck einer $2\frac{1}{2}$ m hohen Wassersäule ausgeübt, der ca. $\frac{1}{4}$ Atmosphäre Überdruck entsprach. Dabei wurden die in Frage stehenden Ketone unter Aufhebung der Doppelbindung reduziert, ohne daß dimolekulare Zwischenprod. entstanden, oder die Ketone weiter reduziert wurden, und zwar zu 80—90% der Theorie entsprechend der Menge des absorbierten H. Auf diese Weise wurde z. B. *Isophoron* direkt zum *Dihydroisophoron* reduziert. Bei der Vergrößerung des Überdruckes des H auf eine Atmosphäre gelang eine restlose Aufhebung der Doppelbindung in kurzer Zeit. Zu diesem Zweck wurde der H unter den Druck der strömenden Wasserleitung gestellt, welcher durch einen Regulator, der wesentlich darin bestand, daß das aus der Leitung in den Gasbehälter einströmende W. vor seinem Abgang den Widerstand einer in Verbindung mit dem Gasbehälter stehenden Quecksilbersäule zu überwinden hatte, beliebig eingestellt werden konnte. — Auf diese Weise wurde der *Hagemannsche Ester* (*Methyl-1-cyclohexen-1-on-3-carbonester-6* (Kp.₁₅ 142°) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2943; C. 1908. II. 1516) zu 94% zum *Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonsäureester-6*, C₁₀H₁₆O₂, reduziert; Kp.₁₅ 127—129°; *Oxim*, B. aus dem Keton + salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger Sodalsg. in wss.-alkoh. Lsg. bei 70—80°. — Analog wurde aus dem *Dimethyl-1,3-cyclohexen-3-on-5-carbonsäureester-2* (Kp.₇ 139—141°) der *Dimethyl-1,3-cyclohexanon-5-carbonsäureester-2*, C₁₁H₁₈O₂, erhalten, Kp.₁₁ 133—135°; das *Oxim*, C₁₁H₁₉O₃N, sd. selbst im Vakuum nicht ohne Zers. — Bei der Reduktion des *Isophoroncarbonsäureesters* oder *Trimethyl-1,1,3-cyclohexen-3-on-5-carbonesters-2* (Kp.₁₁ 148—149°) wurden die schon früher (l. c.) beobachteten beiden stereoisomeren Modifikationen des *Dihydroisophoroncarbonesters* erhalten, die diesmal aber durch Absaugen des festen von dem fl. Teil nach starkem Abkühlen getrennt wurden; Krystalle aus Ä., F. 43—44°; Kp.₉ 125—126° und eine Fl., die auch bei niederer Temp. nicht fest wurde, Kp.₁₁ 136—138°; den festen Teil bezeichnet Vf. als *cis*-Form, den fl. als *trans*-Form. — Merkwürdig ist bei diesen Rkk., daß sie bei der Aufhebung der α,β -Doppelbindung stehen blieben, wonach meist ein Ausfallen des Pd aus der Lsg. eintrat. Um zu prüfen, ob diese Gelbildung der Anwesenheit der bei dieser Rk. aus Palladiumchlorür entstehenden HCl zuzuschreiben ist, wurden die gesättigten Ketone ebenfalls bei Ggw. von Pd mit H behandelt; es fand jedoch keine weitere

H-Aufnahme statt. — Anders verhielt sich das *Phoron*, das glatt 6 H-Atome addierte unter B. von *Diisobutylcarbinol*.

Bei der Reduktion des *Citrals* (vgl. auch ENKLAAR, Chemisch Weekblad 4. 322; C. 1907. II. 56; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2083; C. 1908. II. 320) unter Anwendung von Pd als Katalysator, wurden etwas mehr als 2 Atome H absorbiert. Aus der reduzierten Fl. wurde ein leicht bewegliches Öl der Zus. $C_{10}H_{18}O$, Kp_{15} 106—108°, isoliert, das Aldehydrkk. zeigte und auch ein Semicarbazon lieferte; die zweite Fraktion bildete eine wasserhelle, weniger leicht bewegliche Fl. der Zus. $C_{10}H_{20}O$, Kp_{15} 116—118°, die keine Aldehydrk. zeigte. Diese Resultate sprechen im ersten Fall für die Anwesenheit von *Citronellal*, im zweiten für *Citronellol*, so daß bei der Reduktion des Citrals unter Erhaltung der 6,7-Doppelbindung zuerst die Aufhebung der α,β -Doppelbindung eintritt, darauf die Reduktion des Aldehyds zum primären Alkohol. Diese beiden Verbb. wurden in einer Menge von je $\frac{1}{2}$ des Reduktionsprod. erhalten. Die dritte Fraktion ergab ein konstant sd. Destillat, Kp_{15} 139—140°, farblose Krystalle, aus Weingeist, F. 57°, das fuchsinschweifige S. rötete, ammoniakal. Ag-Lsg. reduzierte und ein festes Semicarbazon gab, wodurch es als ein Aldehyd charakterisiert wurde; aus der Mol.-Gew.-Best. ergab sich, daß ein *dimolekularer Aldehyd*, $C_{20}H_{34}O_2$, vorliegt, den Vf. für das Aldehydanalogon derjenigen dimolekularen Diketone hält, die HARRIES unter Anwendung gelinder Reduktionsmittel aus den α,β -ungesättigten Ketonen unter Aufhebung der Doppelbindung erhielt, und der wahrscheinlich der Formel I. entspricht.



Das β -*Cyclocitral* (*Cyclogeraniumaldehyd*) (Kp_{15} 95—100°) ergab als einziges Reduktionsprod. den *Trimethyl-1,1,3-hexahydrobenzaldehyd-2*, $C_{10}H_{18}O$ (II.), Kp_{10} 58 bis 60°; gibt ein festes Semicarbazon und auch mit Ag-Salzen u. fuchsinschweifiger S. Aldehydrkk.; sein Geruch erinnert entfernt an Menthon. — Aromatische KW-Stoffe, wie z. B. Pseudocumol, ließen sich auf diese Art bisher nicht hydrieren; wohl aber negativ substituierte Substanzen, wie ungesättigte Carbonsäuren oder Nitrile. So wurde z. B. durch die Reduktion von *Acetonitril* das *Äthylamin* erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1627—36. 8/5. [27/4.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.)
BUSCH.

Emil Votoček und Cyrill Krauz, *Über eine neue Art von Isomerie in der Reihe des Oxy- und Alkyloxymalachitgrüns*. Oxy- u. Alkyloxyderivate des Malachitgrüns haben VOTOČEK u. JELÍNEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 406; C. 1907. I. 725) einerseits durch *Kondensation von Oxy-, bezw. Alkyloxyaldehyden mit Dimethylanilin* und andererseits durch *Einwirkung von p,p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol* (= *Michlersches Hydrol*, im folgenden kurz mit „Hydrol“ bezeichnet) auf *Phenole, bezw. Phenoläther* erhalten; hierbei war in einigen Fällen ein anormaler Verlauf der Rkk. beobachtet worden, der jetzt aufgeklärt wurde.

Erhitzt man den β -*Naphtholaldehyd* mit *Dimethylanilin*, rauchender HCl und so viel A., daß die Lsg. sich klärt, 20 Stdn. zunächst auf dem Wasserbade, dann bei 120°, so erhält man bei 169—170° schm. Blättchen, die sich als *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylmethan*, d. h. als *Leukobase des Methylviolett*s, $CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$, erweisen. Der regelwidrige Verlauf der Kondensation erklärt sich durch eine unter Abspaltung von *Ameisensäure* verlaufende Zers. des Aldehyds, worauf die S. dann auf das Dimethylanilin einwirkt. — Die Richtigkeit dieser Auffassung

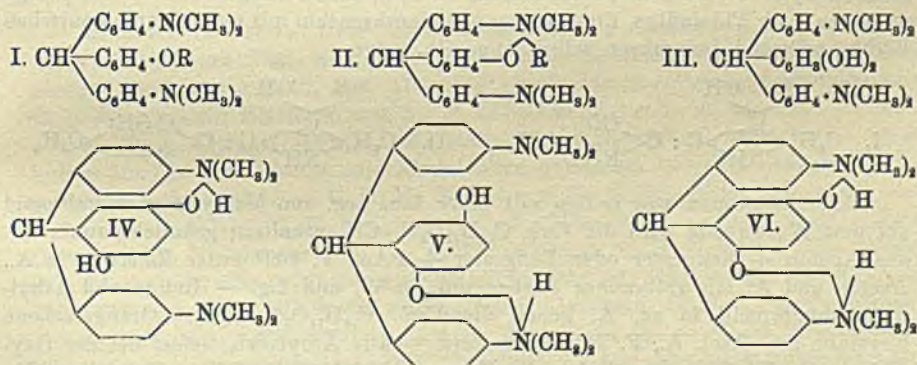
ergab sich daraus, daß beim Erhitzen von *Protocatechu-*, *Resorcyll-*, *Pyrogallol-* und β -*Naphtholaldehyd* über den F. im Luftstrom tatsächlich kleine Mengen Ameisensäure entstanden; als die S. dann mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ oder konz. HCl 12 Stdn. auf 120° erwärmt wurde, resultierte *p,p'*-*Tetramethyldiaminobenzhydrol*, bezw. bei Anwendung überschüssiger Säure *p,p'*-*Tetramethyldiaminodiphenylmethan*; auch fertiges Hydrol ließ sich mittels Ameisensäure + $ZnCl_2$ bei 120° zur Leukoverb. reduzieren. — Normal verlief die *Kondensation des Dimethylanilins mit Protocatechu-, Resorcyll- u. Pyrogallolaldehyd* unter Zusatz von rauchender HCl . Die aus ersterem erhaltene Leukobase vom F. 165° ist das *3,4-Dioxy-4',4''-tetramethyldiaminotriphenylmethan*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, das auch aus dem Hydrol u. Brenzcatechin entsteht; der sich bei der Oxydation mit Chloranil bildende Farbstoff färbt Seide schön violett. — Das Prod. aus Resorcyllaldehyd + Dimethylanilin schm. bei 204 bis 205° und erwies sich identisch mit der Verb. aus Hydrol u. Resorcin; es stellt demnach das *2,4-Dioxy-4',4''-tetramethyldiaminotriphenylmethan* dar. Mit Chloranil erzielt man eine violette, Seide schmutzigblau anfärbende Lag. — Das *2,3,4-Trioxy-4',4''-tetramethyldiaminotriphenylmethan*, $C_{28}H_{26}O_8N_2$, aus Pyrogallolaldehyd und Dimethylanilin hat den F. $170-172^\circ$; die Oxydation ergab eine schmutzigviolette, Seide schmutzigblau anfärbende Fl. — Nicht normal verlief dagegen die *Kondensation des Gentisinaldehyds*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CHO$, mit *Dimethylanilin*, da die durch Erhitzen mit rauchender HCl und etwas A. auf 120° gewonnene Leukobase (C_6H_5 enthaltende Krystalle aus Bzl., die bei 130° schm., dann wieder erstarren und nunmehr den F. 165° aufweisen, den auch die aus A. abgechiedenen Krystalle zeigen) nicht identisch war mit der aus *p,p'*-*Tetramethyldiaminobenzhydrol* u. *Hydrochinon*; auch die zugehörigen Farbstoffe sind verschieden: das Chloraniloxydationsprod. des *2,5-Dioxy-4',4''-tetramethyldiaminotriphenylmethans* aus Gentisinaldehyd ist blau und färbt Seide blaugrün.

Methoxyderivate des Malachitgrüns. Die *o-Methoxyleukobase*, die aus *Salicylaldehydmethyläther*, *Dimethylanilin* und etwas A. in Ggw. von rauch. HCl durch 16-stdg. Erhitzen auf 120° gewonnen wurde, zeigte nach 9-mal wiederholtem Umlösen aus A. den F. 155° , war aber mit der bei derselben Temp. fl. werdenden Verb. aus dem Hydrol und Anisol nicht identisch, da das Gemisch bereits bei 118° schm. u. der bei der Oxydation der Aldehydleukobase sich bildende Farbstoff sich gegen Alkalien beständig erwies, während der Farbstoff aus Anisol hierbei seine Farbe von Grün in Violett veränderte. — Eine mit der ersterwähnten identische Methoxyleukobase resultierte dagegen durch Methylieren des Kondensationsprod. aus *Salicylaldehyd* und *Dimethylanilin* mittels Dimethylsulfat. — Aus *m-Methoxybenzaldehyd* und *Dimethylanilin* wurde das bereits von NOELTING und GERLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2051; C. 1906. H. 244) beschriebene *m-Methoxy-p',p''-tetramethyldiaminotriphenylmethan* erhalten; auch diese Leukobase ist von der aus dem Hydrol und *m-Anisol* darstellbaren verschieden. — Dasselbe gilt für die *p-Methoxyderivate*; das Prod. aus *p-Methoxybenzaldehyd* und *Dimethylanilin* zeigte den F. 106° u. gab mit Chloranil einen grünen, gegen Alkalien beständigen Farbstoff. — Das *p-Oxy-p',p''-tetramethyldiaminotriphenylmethan* aus Phenol u. MICHLER'schem Hydrol ließ sich durch 4-stdg. Erhitzen mit Dimethylsulfat, KOH u. Methylalkohol im Rohr auf 100° methylieren; das sich bildende Prod. war identisch mit dem aus Anisol und dem Hydrol. Aus A. krystallisiert, schm. es bei 155° ; aus Bzl. schied es sich mit 1 Mol. C_6H_6 ab, wurde bei $120-125^\circ$ fl. u. erstarrte dann wieder, um nunmehr erst bei 155° zu schm. — Die gleiche Leukobase, welcher ein blaugrüner, mit Alkalien violett werdender Farbstoff entspricht, entstand ferner, als die Verb. aus *p-Oxybenzaldehyd* und *Dimethylanilin* methyliert wurde.

Äthoxyderivate des Malachitgrüns. Die *Kondensation des o-Äthoxybenzaldehyds mit Dimethylanilin* wurde durch 12-stdg. Erhitzen mit konz. HCl und

etwas A. auf 130° erreicht; das *o*-Äthoxy-*p,p'*-tetramethyldiaminotriphenylmethan schm. bei 119°, ist in AA. und Aceton sl., in Bzl. schwerer und in Lg. swl.; mit Chloranil oder Bleioxyd gibt es einen grünen, gegen Alkalien beständigen Farbstoff. — Die analoge *m*-Verb., C₃₆H₃₀ON₂, aus *m*-Äthoxybenzaldehyd schm. nach dem Umlösen aus A. bei 120°. — Das aus *p*-Äthoxybenzaldehyd und Dimethylanilin darstellbare *p*-Äthoxy-*p,p'*-tetramethyldiaminotriphenylmethan, das bei 125° fl. wird und mit Chloranil einen grünen, alkalibeständigen Farbstoff liefert, ist wiederum verschieden von dem Kondensationsprod. des MICHLERSchem Hydrols mit Phenetol, welches den F. 165° besitzt und bei der Oxydation einen grünen Farbstoff ergibt, dessen Nuance durch Alkalien in Rot verwandelt wird. — Die letzterwähnte Leukobase ließ sich auch durch Äthylieren des Prod. aus Phenol und Hydrol herstellen.

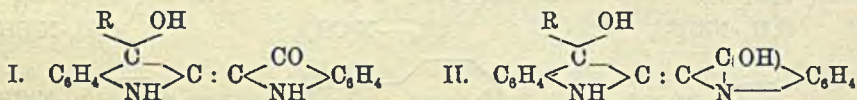
Es sind demnach bei den Methoxy- und Äthoxyderivaten des Leukomalachitgrüns je 4 verschiedene Isomere bekannt, während die Theorie bei Verwendung der für diese Basen bisher gebräuchlichen Formeln nur 3 voraussehen läßt. Die überzählige Verb. konnte nun dadurch zu erklären sein, daß in je einem Fall die (CH₃)₂N-Gruppe des Dimethylanilins nicht, wie man bisher stets angenommen hat, in die *p*-Stellung zum zentralen C-Atom getreten war; diese Vermutung ließ sich jedoch durch Spalten der Oxy- und Alkyloxymalachitgrüne mittels rauch. HCl bei 140° als unzutreffend erweisen. Hierbei entstanden aus dem Farbstoff aus der Leukobase aus Anisaldehyd + Dimethylanilin, unter Entw. von Methylchlorid, Phenol und *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzophenon, welch letzteres durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure zum bei 91° schm. *p,p'*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan reduziert werden konnte. Ein analoges Verhalten bei der HCl-Spaltung zeigten auch die Oxydationsprodd. der Leukobasen aus Dimethylanilin und Salicylaldehyd, bezw. *m*-Oxybenzaldehyd. — Es bleibt demnach nur noch die Möglichkeit offen, daß von den Leukobasen der Alkyloxymalachitgrüne nur drei die normale Formel I. besitzen, während die vierte eine betainartige Formel II. aufweist. Vff. glauben,



daß ersteres Symbol für die Verbb. aus den Alkyloxybenzaldehyden und Dimethylanilin, letzteres aber für die Prodd. aus den Phenoläthern und *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol zutrifft, und zwar aus dem Grunde, weil die nach ersterem Verf. dargestellten Leukobasen sich durch etwa 1-stdg. Erhitzen mit rauch. HCl auf 120° in die anderen umlagern lassen, während andererseits die Prodd. von Phenoläthern + Hydrol durch Erwärmen mit 3%ig. NaOH unter Druck nicht in die normalen Leukobasen zurück zu verwandeln sind. — Analog nehmen Vff. dann auch nur für das 2,5-Dioxy-4',4''-tetramethyldiaminotriphenylmethan aus dem Hydrol und Hydrochinon die Formel III. an, während sie für das aus diesem durch Erhitzen mit HCl unter Druck darstellbare Prod., welches sich identisch erwies mit dem

aus Gentsinaldehyd und Dimethylanilin, die Auswahl zwischen den drei betainartigen Formeln IV.—VI. noch offen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1602—11. 8/5. [13/2.] Prag. Chem. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Franz Sachs und Hans Kantorowicz. *Über die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf Küpenfarbstoffe. I. Indigo.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2767; C. 1908. II. 1169) an der arsenigen S. gezeigt haben, lassen sich Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln praktisch unl. sind, mit GRIGNARD'schen Lsgg. umsetzen, wenn man sie in feingepulvertem Zustande in die Lsgg. der metallorganischen Verbb. einträgt. Dieses Verf. ist bei einer Reihe von Küpenfarbstoffen erfolgreich angewandt worden. — Trägt man den in Ä. unl. Indigo in die äth. Lsg. eines Organomagnesiumhalogenids ein, so erfolgt momentan Lsg. mit intensiv braungelber Farbe unter mäßiger Wärmeentw. Bei der Verarbeitung der Reaktionsfl. nach dem gewöhnlichen Verf. erhält man z. B. aus Indigo u. Phenylmagnesiumbromid zwei Substanzen: eine in alkoh. Alkalien l. orangefarbene Verb. und eine in NH_3 l., farblose S. In der Zus. unterscheidet sich der farbige Körper vom Indigo durch den Mehrgehalt von C_6H_5 ; die S. enthält außerdem noch ein O-Atom (oder 1 Mol. W.) mehr. Die Konstitution beider Substanzen hat sich noch nicht definitiv ermitteln lassen. Die gefärbten Reaktionsprodd. enthalten die Komponenten in dem Verhältnis 1:1. Für sie kommen u. a. die Formeln I. u. II. in Betracht. Ferner ist festgestellt: 1. das Vorhandensein mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe durch die Löslichkeit in alkoh. Alkalien u. Fällbarkeit aus dieser Lsg. durch CO_2 , 2. das Vorhandensein einer Doppelbindung durch KMnO_4 , 3. die B. einer Diäthylverb. bei der Alkylierung mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Mit diesen Tatsachen stimmt die Formel II. gut überein. Verss. zur Spaltung des Moleküls haben zu keinem Resultat geführt. — Die in geringerer Menge entstehenden farblosen Nebenprodd. besitzen den Charakter von SS. und sind meist in Form ihrer Ag-Salze analysiert. Über ihre Konstitution ist noch nichts festgestellt. — Wie Indigo reagieren auch Thioindigo, Flavanthren u. Indanthrenazin mit magnesiumorganischen Verbb., während Indanthren selbst keine Rk. zeigt.



Beim Erwärmen von Indigo mit einer äth. Lsg. von Methylmagnesiumbromid auf dem Wasserbade wird die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ erhalten; grünlichbrauner Nd. aus Aceton + Essigester oder Essigester + PAe., F. 209° unter Zers.; l. in A., Aceton und Ä. mit rotbrauner Farbe; unl. in W. und Lg. — Indigo und Äthylmagnesiumbromid in sd. Ä. geben die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Orangefarbene Krystalle aus absol. A., F. 245° unter Zers. — Die Äthylverb. liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 in Pyridinlsg. die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$. Hellgelber Nd., F. 111°, unl. in W., sonst ll. — Beim Kochen der Äthylverb. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. alkoh. KOH entsteht die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dunkelgrüner Nd. aus A. durch W. + wenig H_2SO_4 ; F. 95,5°. — Aus Indigo und Propylmagnesiumbromid wird die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ erhalten. Gelbe Krystalle aus absol. A., F. 222°. — Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, mittels Isobutylmagnesiumbromid dargestellt. Krystalle aus absol. A., F. 220°. — Indigo wird mit einer äth. Lsg. von Isoamylmagnesiumbromid gekocht, der Rückstand der äth. Lsg. mit Eis u. Essigsäure zers. und die Fällung mit W., A. und wenig KOH extrahiert. Beim Einleiten von CO_2 in die erhaltene Lsg. fällt eine Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ aus; rote Krystalle aus absol. A., F. 211°. Aus ihrem Filtrat wird durch Essigsäure die farblose Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ vom F. 143°

(Krystalle aus Chlf.) erhalten. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$. F. 207° unter Aufschäumen. — Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in $\ddot{\text{A}}$. auf Indigo entsteht ein Reaktionsprod., das nach dem Abblasen des Diphenyls, in der gleichen Weise wie das Isoamylderivat behandelt, eine *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ gibt; rote Krystalle aus Aceton; F. 231°. — Aus dem Filtrat der roten *Verb.* wird eine *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ erhalten; weißes, staubförmiges Pulver aus Chlf., F. 228°; ll. in A., $\ddot{\text{A}}$., Aceton, l. in w. Bzl. u. Chlf. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2$. — Die S. entsteht auch aus dem roten Körper bei längerem Kochen mit A. und Kalilauge. — Beim Lösen des roten Phenylkörpers in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. wird eine *Verb.* $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$ als grüner Nd. erhalten. Sie ist unl. in $\ddot{\text{A}}$., Aceton etc., l. in A. und Eg., ll. in Pyridin, l. in Alkalien bei Zusatz von A. mit gelber Farbe. In ihr liegt das schwefelsaure Salz einer Base $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ vor. — Bei der Oxydation der roten Phenylverb. mit KMnO_4 in Pyridin entsteht die gelbe *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$; sie schm. nach dem Umfällen aus Eg. bei 169°; unl. in Lg., wl. in $\ddot{\text{A}}$., sonst ll.; unl. in KOH und NH_3 . Wird diese *Verb.* in A. gelöst, W. hinzugegeben und die kolloidale Lsg. mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, so zeigt der ausfallende Körper den F. 198°. — Die rote Phenylverb. gibt mit alkoh. KOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ die *Verbindung* $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; gelber Nd., schmilzt, aus A. durch W. gefällt, bei 104°; wl. in A., sonst ll. — Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid in $\ddot{\text{A}}$. auf Indigo entsteht die *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; Krystalle aus Aceton, F. 182°; wl. in Bzl. und Chlf., sonst ll. — Indigo und p-Tolylmagnesiumbromid geben 1. einen orangegelben Körper und 2. aus dessen Filtrat eine schwach gelbgefärbte pulverige *Verb.* Letzterer ist in A., $\ddot{\text{A}}$. und Aceton ll., in der Wärme in Chlf. l. Durch seine Löslichkeit in NH_3 und Fällbarkeit mit S. aus dieser Lsg. wird sein Säurecharakter bewiesen. Er gibt ein Ag-Salz. Die rotgelbe *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ wird beim Umkrystallisieren aus A. und aus Aceton leuchtend gelb, schm. bei 239° (Zers.); ist fast unl. in $\ddot{\text{A}}$., wl. in Methylalkohol, l. in A., Aceton, Bzl. und Chlf. in der Wärme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1565—76. 8/5. [27/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHEMIDT.

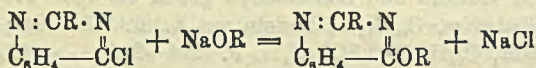
Heinrich Proske, *Über Kondensation von γ -Picolin, α, α' -Lutidin und α, γ, α' -Kollidin mit Zimt- und Anisaldehyd.* Beim Erhitzen von γ -Picolin mit Zimtaldehyd und etwas ZnCl_2 auf 170—180° wird das 4, γ -Pyridyl-1-phenylbutadien, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$, erhalten; Blättchen aus A., F. 137—138°, l. in A., $\ddot{\text{A}}$. und wss. γ -Picolin, unl. in W. — $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{HAuCl}_4$. Krystalle aus alkoh. HCl, F. 168—169°. — Molekulare Mengen α, α' -Lutidin und Zimtaldehyd geben bei 160—170° das 4, α' -Methyl- γ -pyridyl-1-phenylbutadien, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$; Nadeln aus A., F. 103—104°; unl. in W., sonst meist ll. — *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. F. 214—215°. — $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Citronengelbe Nadeln aus verd. A., F. 173—174°. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Braunrote Flocken, F. 170—171°. — α, α', γ -Kollidin gibt mit Zimtaldehyd und ZnCl_2 bei 160—170° das 4, α', γ -Dimethyl- α -pyridyl-1-phenylbutadien, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$; schwach rötlich gefärbtes Öl, Kp.₃₁ 238—245°; ll. in A. u. $\ddot{\text{A}}$.; unl. in W. — $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Flocken aus verd. salzsaurem A., F. 135—136°. — Aus salzsaurem γ -Picolin, Anisaldehyd u. ZnCl_2 wird bei 160—170° das p-Methoxy- γ -stilbazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$, erhalten; Nadeln aus $\ddot{\text{A}}$. oder A.; sintert bei 91°; schm. bei 99—100°; l. außer in W. — $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HgCl}_2$. Hellgelbe Flocken aus W., F. 186—187°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HCl}$. Gelbe Nadeln aus W., F. 178—179°. — HNO_3 -Salz. Flocken aus h. W., F. 148 bis 149°. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Hellbraune Nadeln, F. 201—203°.

α, α' -Lutidin gibt mit Anisaldehyd und ZnCl_2 bei 160—170° das p-Methoxy- α -methyl- α -stilbazol, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$; Blättchen aus Bzl. und Amylalkohol; F. 181—182°, fast unl. in A. und Methylalkohol; ll. in Lg., CS_2 und Chlf. — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HCl}$. Citronengelbe Nadeln, sintert bei 208°; schm. bei 214—215° unter Zers. — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{HNO}_3$. Hellgelbe Nadeln, F. 130—131°. — *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Hellgelbe

Flocken, F. 175—176°. — HJ-Salz. Gelbe Nadeln, F. 216—217°. — H_2SO_4 -Salz. Orangefarbene Nadeln. F. 209—210°. — $C_{15}H_{15}ON \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Citronengelbe Flocken, sintert von 197° an, schm. bei 209—210°. — $C_{15}H_{15}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbrötliche Nadeln, sintert bei 165°; schm. bei 170—171°. — $(C_{15}H_{15}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, F. 204°. — Beim Erhitzen des Methoxymethylstilbazols mit HJ und P auf 150—160° wird das *Dihydro-p-methoxy- α' -methyl- α -stilbazol*, $C_{15}H_{17}ON$, erhalten; Krystalle aus A., F. 90—91°. — HCl-Salz. Gelbe Flocken, F. 278—279°. — Erhitzt man Methoxymethylstilbazol mit Anisaldehyd und $ZnCl_2$ auf 160—170° und fügt zu der alkoh. Lsg. der Schmelze HCl u. W., so erhält man das *salzsaure α, α' -Bis-p-methoxystyrylpyridin*, $C_{33}H_{21}O_2N \cdot HCl$; goldgelbe Krystalle aus A., F. 148 bis 149°. — $(C_{33}H_{21}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelb; F. 242—243°. — $C_{33}H_{21}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Gelbe Krystalle aus W., F. 236—237°. — $C_{33}H_{21}O_2N \cdot HNO_3$. Gelbe Blättchen. F. 148—149°. — Aus γ -Kollidin, Anisaldehyd und $ZnCl_2$ wird bei 160—170° das *p-Methoxy- α' - γ -dimethyl- α -stilbazol*, $C_{16}H_{17}ON$, erhalten; gelb gefärbtes Öl, Kp_{20} 230 bis 235°; ll. in A. und Ä., unl. in W. — $C_{16}H_{17}ON \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Citronengelbe Flocken aus W., F. 190°. — $(C_{16}H_{17}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Citronengelbe Nadeln, F. 176 bis 177°. — $C_{16}H_{17}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ockergelbe Flocken; F. 175—176°. — Neben der eben beschriebenen Verb. entsteht bei der Kondensation von Kollidin mit Anisaldehyd das *γ -Methyl- α, α' -bis-p-methoxystyrylpyridin*, $C_4H_{23}O_2N$, Krystalle aus Ä., F. 132—133°, ll. in Ä., fast unl. in k. A. — $C_4H_{23}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Citronengelbe Flocken aus A., sintert von 177°, schm. bei 192°. — $(C_4H_{23}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Flocken, F. 178—179°. — $C_4H_{23}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Flocken, F. 150—151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1450—57. 8/5. [14/4.])

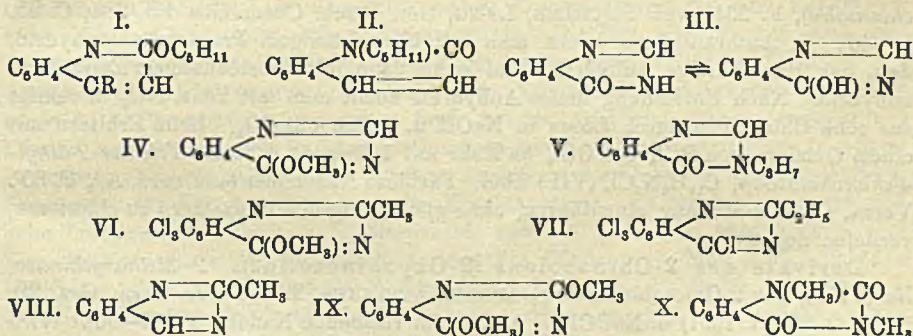
SCHMIDT.

Marston Taylor Bogert und Clarence Earl May, *Untersuchungen über Chinazoline*. 21. Mitteilung. *Über gewisse Chinazolinsauerstoffäther vom Typus —N:C(OR)— und die isomeren —NR·CO-Verbindungen*. (20. Mitteilung: BOGERT, KLABER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 807; C. 1908. II. 179.) BOGERT u. SEIL (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 517; C. 1907. II. 255) haben die Darst. reiner —NR·CO-Verbb. aus Nitrochinazolinen beschrieben. Die vorliegende Abhandlung betrifft Versuche zur Darst. der reinen isomeren Sauerstoffäther. Als Ausgangsmaterial wurden zunächst statt der Nitroderivate die einfachsten Chinazoline gewählt. Reine Sauerstoffäther wurden aus Chlorchinazolinen durch Einw. von Alkoholaten entsprechend der Gleichung:



gewonnen. Die isomeren —NR·CO-Verbb. wurden aus den 4-Chinazolonen (4-Oxychinazolinen) mit Alkali u. Alkylhaloid dargestellt oder nach verschiedenen früher beschriebenen Methoden erhalten. Nach Erkenntnis der Eigenschaften der reinen —C(OR):N- und —CO·NR-Isomeren konnte der Verlauf der Alkylierung von 4-Chinazolonen (4-Oxychinazolinen) durch Alkali und Alkylhaloid genauer studiert und annähernd die Mengen der gebildeten O- und N-Äther bestimmt werden. Die Trennung der RO- u. RN-Isomeren geschah meist durch Dest. mit Wasserdampf, da die RO-Verbb. mit Wasserdampf leicht flüchtig sind, während die RN-Verbb. nicht in merkbarem Grade übergehen. Bei Einw. von CH_3J , C_2H_5J , n. C_3H_7J u. n. C_4H_9J entstehen fast ausschließlich NR-Verbb. u. nur Spuren der O-Äther. Die RN-Verbb. sind farblose, geruchlose, feste Körper, ll. in W., höher schmelzend, als die RO-Isomeren und durch konz. HCl nicht verseifbar. Die RO-Verbb. sind Öle, oder niedrig schm. feste Körper, meist angenehm riechend, weniger in W., aber leichter in HCl l., als die RN-Isomeren u. durch Mineralsäuren leicht zu den entsprechen-

den Oxychinazolinen (4-Chinazolonen) verseifbar. Einige der einfacheren O-Äther sind bei gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar. Von den beschriebenen Chinazolinen sind neu: 3-n.-Propyl- und 3-n.-Butyl-4-oxychinazolin, 1,3-Diäthyl-2,4-dioxychinazolin, 1-(oder 3-)n.-Propyl-2,4-dioxychinazolin, Bz.-Trichlor-2-methyl-4-methoxychinazolin, 2,4-Diäthoxychinazolin, 2,4-Di-n.-propyloxychinazolin, 2-Methoxychinazolin und 2-Äthoxychinazolin.



Experimentelles. I. Chinolingroupe. α -Chlorchinolin und NaOC_2H_5 geben α -Äthoxychinolin, während bei Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf das Na-Salz des Carbostyrils (α -Oxychinolin \rightleftharpoons α -Chinolon) entsprechend den Angaben von FRIEDLÄNDER und OSTERMAIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1917; 15. 335) annähernd gleiche Mengen O- u. N-Äther entstehen. Der O-Äther gibt eine HgCl_2 -Doppelverb., F. 136—138°. Aus α -Chlorchinolin und Natriumisoamylat entstehen ca. 80% O-Äther u. ca. 20% N-Äther. Auch $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$ u. Natriumcarbostyril geben sowohl O- als auch N-Derivat, während aus Silbercarbostyril sehr wenig RN-Verb. entsteht. 2-Isoamyl-oxychinolin (I., R = H), wird durch HCl leicht zum Carbostyril verseift. Die rohe HgCl_2 -Verb. schm. bei 120—130° und ist in W. schwerer l., als die isomere RN-Verb. 1-Isoamyl-2-chinolon (II.). HgCl_2 -Verb., lange Nadeln, F. 89 bis 90°, löst sich leicht in verd. HCl, ohne verseift zu werden. 2-Isoamyl-oxylepudin (I., R = CH_3), aus α -Oxylepudin und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$, F. 120—140°, Kp. ca. 360°. Wird beim Kochen mit HCl schnell zu α -Oxylepudin verseift.

II. Chinazolingroupe. 1. Derivate des 4-Chinazolons (4-Oxychinazolins). Bei gewissen Bkk., bei denen eine Verseifung von 4-Chlorchinazolin eintritt, wurde eine aus W. in gelblichen Warzen krystallisierende Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$ erhalten, die ziemlich unregelmäßig bei 208—212° schm., beim Erhitzen im Rohr auf 250—265° zum größten Teil in gewöhnliches 4-Chinazolon (III.) (farblose Nadeln, aus W., F. 215,5—216,5° korr., vgl. HAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 1048; C. 1903. I. 174) übergeht. Da es in W. bedeutend leichter l. ist, als gewöhnliches 4-Chinazolon, stellt es wahrscheinlich das labile 4-Oxychinazolin dar. 4-Methoxychinazolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$ (IV.), entsteht bei Einw. von NaOCH_3 auf 4-Chlorchinazolin in absol. Methylalkohol. Rosetten farbloser Nadeln, F. 35,4°. 4-Äthoxychinazolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$, erst im Kältegemisch erstarrendes Öl, F. 42—44°. — 4-n.-Propyloxychinazolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$, farbloses Öl, Kp. 257—260°. Wird durch HCl zu 4-Chinazolon verseift. 4-n.-Butyloxychinazolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$, Öl, Kp. 263—265°. — 3-n.-Propyl-4-chinazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2$ (V.), dargestellt durch Einw. von n.-Propyljodid auf eine mit der ber. Menge Na versetzte Lsg. von 4-Chinazolon in A., farblose Nadeln (aus W.), F. 82°. Wird durch konz. HCl nicht verseift. — 3-n.-Butyl-4-chinazolon, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 73°. Bleibt bei 1½ stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 110—120° unverändert.

Derivate des 2-Methyl- und des 2-Äthyl-4-chinazolons (2-Methyl-

und 2-Äthyl-4-oxychinazolins). *Bz-Trichlor-2-methyl-4-methoxychinazolin*, $C_{10}H_7ON_2Cl_3$ (VI.). Aus *Bz-Trichlor-2-methyl-4-chlorchinazolin* (DEHOFF, Journ. f. prakt. Ch. [2] 42. 352) beim Erhitzen mit methylalkoh. $NaOCH_3$ auf 110° . Seidenglänzende Nadelchen, F. $87-88^\circ$. Bei 15 Min. langem Erwärmen mit konz. HCl geht es in das entsprechende Chinazolon über. Das *Äthoxyderivat*, F. $75-76^\circ$, ist schon von DEHOFF (l. c.) beschrieben worden. — *2-Äthyl-4-chinazolon (2-Äthyl-4-oxychinazolin)*, F. 234° (vgl. BISCHLER, LANG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 284; C. 95. I. 646). B. Anthranilsäure kocht man mit überschüssigem Propionsäureanhydrid, dest. das überschüssige Anhydrid ab u. kocht dann mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Nach Entfernung dieses Anhydrids kocht man mit konz. NH_3 u. reinigt das rohe Chinazolon durch Lösen in $NaOH$ u. Fällen mit CO_2 . Beim Erhitzen mit einem Gemisch von PCl_5 u. $POCl_3$ im Rohr auf 165° geht es in *Bz-Trichlor-2-äthyl-4-chlorchinazolin*, $C_{10}H_5N_2Cl_4$ (VII.) über. Farblose Nadelchen (aus verd. A.), F. 80° . Vers., Cl in 4-Stellung einzuführen, ohne gleichzeitig den Benzolkern zu chlorieren, verliefen negativ.

Derivate des 2-Chinazolons (2-Oxychinazolins). *2-Methoxychinazolin* (VIII.), aus 2-Chlorchinazolin (GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1313; C. 96. II. 1051) u. $NaOCH_3$. Angenehm riechende Nadeln, F. $55-56^\circ$. Wird bei $1\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf $110-120^\circ$ zum Chinazolon verseift. — *2-Äthoxychinazolin*, $C_{10}H_{10}ON_2$, gelbes, im Eisschrank zu kubischen Krystallen erstarrendes Öl.

Derivate des Benzoylenharnstoffs (2,4-Dioxychinazolins). *2,4-Dimethoxychinazolin* (IX.) ist schon von ABT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 149) beschrieben worden. Ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, F. 67° . — *2,4-Diäthoxychinazolin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, angenehm riechende, seidenglänzende Nadeln, F. $50-51^\circ$. Wird bei 5 Min. langem, gelindem Kochen mit konz. HCl zu Benzoylenharnstoff verseift. — *2,4-Di-n-propyloxychinazolin*, $C_8H_4N_2(OC_2H_5)_2$, lange Nadeln (aus W.), F. $40-41^\circ$. — *1,3-Dimethylbenzoylenharnstoff* (X.), aus Benzoylenharnstoff, alkoh. $NaOH$ u. CH_3J (ABT l. c.). Farblose Nadeln, F. $163-165^\circ$ (ABT gibt F. 151° an). Wird durch konz. HCl nicht verseift. — *1,3-Diäthylbenzoylenharnstoff*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadelchen (aus A.), F. $105-106^\circ$. — *1-(oder 3)-n-Propylbenzoylenharnstoff*, $C_{11}H_{13}O_2N_2$. Bei Einw. von n. Propyljodid u. alkoh. $NaOH$ auf Benzoylenharnstoff entsteht immer, auch bei Ggw. von überschüssigem C_2H_5J , das Monopropylderivat. Krystallflocken (aus $NaOH$ durch CO_2 gefällt), F. 171° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 507-13. April. HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ., Organ. Lab.) ALEXANDER.

P. A. Levene, *Über die Hefenucleinsäure*. Der Hefenucleinsäure kommt am besten die empirische Formel $C_{88}H_{50}N_{15}P_4O_{39}$ zu; sie ist in ihrer Zus. mit der Triticonucleinsäure wahrscheinlich identisch. Adenin, Guanin, Cytosin und Uracil kommen darin im äquimolekularen Verhältnis vor. Die Substanz enthält nur eine Pentose. Es läßt sich bei der alkal. Hydrolyse Phosphorsäure abtrennen, ohne eine reduzierende Substanz zu erhalten. Bei der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 ist eine Substanz zu gewinnen, die scheinbar einen Komplex Phosphorsäure—Pentose—Uracil darstellt. (Biochem. Ztschr. 17. 120-31. 23/4. [20/2.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for med. Research.) RONA.

Physiologische Chemie.

Hans Vageler, *Untersuchungen über das Vorkommen von Phosphatiden in vegetabilischen und tierischen Stoffen*. Nach einer Übersicht über die Eigenschaften, Darst., Best. u. Vorkommen des *Lecithins* schildert Vf. ein von ihm ausgearbeitetes

Verf. der *Lecithinbestimmung*. Dies besteht in folgendem. Das Material wird fein zerschnitten, resp. gemahlen, 2 Stdn. mit 800 g 94%igem A. am Rückflußkühler in einem vorher tarierten Kolben erwärmt, das Gewicht nochmals kontrolliert, dann filtriert u. nochmals mit 800 g A. 8 Stdn. erwärmt. Beide Filtrate werden vereinigt, auf ca. 50° angewärmt und 400 g zur Destillation abgewogen. Im Destillationsrückstand erfolgt die Best. der Phosphorsäure in der Weise, daß der Destillationsrückstand in NaOH gel. in den SCHOTTschen Kolben übergespült und mit 50 ccm konz. H₂SO₄ 4 Stdn. lang aufgeschlossen wurde. Die Lsg. wird darauf stark verdünnt, schwach ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht und schließlich mit Ammoniummolybdat versetzt. Die Unters. von Pflanzenstoffen zeigt, daß der Gehalt an in A. l. Phosphatiden besonders hoch in den frischen, grünen Organen der Pflanze, namentlich auch in frischen Gemüsen ist; der Gehalt der Blüten tritt demgegenüber ziemlich zurück. Ein starkes Ansteigen des Gehaltes an Phosphatiden findet statt zur Zeit der Blüte und des Fruchtansatzes. Es ergab sich ferner, daß beim Trocknen sich die in A. l. Phosphatide zum Teil zersetzen; ebenso findet eine Zers. statt am Ende der Vegetationsperiode der Pflanzen. — Man muß wohl den Lecithinen eine beschleunigende Wrkg. bei der Diosmose der Stoffe, speziell vielleicht der Eiweißstoffe, durch die Plasmahaut zuschreiben. Zur Zeit der lebhaftesten Wachstumsvorgänge in der Pflanze steigt auch die Menge der Phosphatide. Was die Unters. tierischer Stoffe anlangt, so wurden in verschiedenen Milcharten (auf die Milchtrockensubstanz berechnet) folgende P-Werte in % gefunden (die Zahlen in Klammer geben den Fettgehalt in % auf die frische Milch berechnet): Kuhmilch 0,05223 (3,4), 0,05534 (3,2), zentrifugierte Kuhmilch 0,0504 (0,2), Ziegenmilch 0,05019 (4), Eselsmilch 0,04998, Schafsmilch 0,05857 (7,5). Nur ganz kurze Zeit auf 100° erhitzte Milch hatte 0,0448% Phosphor. Der Lecithin-, resp. Phosphatidgehalt der Milch ist umso höher, je schneller das Junge sich entwickelt. Frauenmilch enthielt 0,027% P in organischer Bindung. — Tilsiterkäse enthielt 23,33% und 0,02096% Phosphor. Jedenfalls erleidet der organisch gebundene Phosphor während der Reifung des Käses tiefgreifende Umwandlungen. — Forellenrogen enthielt 0,4153% P, Hechtrogen 0,4434 %, d. h. 10,83%, bezw. 11,67% Lecithin. — Pferdefleisch enthielt 0,1700%, Rindfleisch 0,1383% Phosphor. — Aus der Gesamtheit der Unters. ergibt sich, daß die Phosphatide sich untrennbar mit den Lebensvorgängen in den Pflanzen verbunden haben. Der Gehalt an Phosphatiden steigt bis zur Zeit des Fruchtansatzes, nimmt ab zur Zeit der Reife. Ein analoges Verhalten darf man wohl auch für tierische Stoffe annehmen. Mit Fett hat Lecithin oder die Phosphatide überhaupt wahrscheinlich nichts zu tun. Über die wahrscheinliche Rolle der Phosphatide vergl. Original. (Biochem. Ztschr. 17. 189—219. 23/4. [14/3.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.)

RONA.

B. Kobert, *Über die Einwirkung von Enzymen auf Alkaloide, Glucoside und Ester*. Nach einer sehr allgemein gehaltenen Übersicht über Enzymwrkkgg. geht Vf. auf eigene Verss. über, welche er in Gemeinschaft mit Higuchi, hauptsächlich mit Zellenbrei der menschlichen *Placenta* angestellt hat. Es gelang, bei Ggw. von Toluol Salol u. Tannigen, ferner Amygdalin, Arbutin, Salicin u. Helicin zu spalten. Dagegen blieben eine Anzahl anderer *Glucoside*, sowie *Alkaloide* völlig unangegriffen. (Sitzungsberichte und Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock 1909. April. 18 Seiten. Sep. v. Vf.)

MEISENHEIMER.

Raffaele Paladino, *Über die Fette im Hühnerrei*. Der Fettanteil des Eies besteht aus einer Mischung von festem und fl. Fett. Das feste Fett herrscht vor, es zeigt hellgelbe Farbe. Das fl. Fett ist dunkelorange gelb, ölig; im Spektroskop zeigt es einen breiten Streifen, der das Grün, das Blau und das Violett absorbiert.

— An der Zus. sowohl des festen, als auch des fl. Fettes beteiligen sich die Olein-, die Palmitin- und die Stearinsäure, außerdem in erheblicher Menge Phosphorsäure; ferner sind Schwefel und Eisen zugegen. Es sind auch flüchtige SS. (darunter Ameisensäure) darin enthalten. Das Lipochrom des untersuchten Fettes ließ sich aus Chlf. in gelben Nadeln krystallisiert erhalten. (Biochem. Ztschr. 17. 356—60. 7/5. [28/3.] Neapel. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Weil und H. Braun, *Sind in den Organzellen Antikörper nachweisbar?* Aus den mitgeteilten Verss. muß der Schluß gezogen werden, daß die im Serum vorkommenden *Antikörper* und *Schutzstoffe*, wenn sie überhaupt in den Organzellen vorhanden sind, unwirksam und wasserunlöslich sein müßten. (Biochem. Ztschr. 17. 337—42. 7/5. [27/3.] Prag. Hygien. Inst. der deutsch. Univ.) RONA.

M. Ascoli und G. Izar, *Über die Wirkung anorganischer Kolloide auf die Autolyse. 6. Mitteilung.* G. Izar, *Wirkungsdifferenzen zwischen den verschiedenen Hydrosolen.* (Vgl. S. 203.) Aus den Verss. geht hervor, daß zwischen den verschiedenen *Hydrosolen* bezüglich ihrer Wrkg. auf die *Autolyse* bedeutende Unterschiede nachweisbar sind. Im großen und ganzen sind die Elemente mit niedrigem Atomgewichte stark wirksam, diejenigen mit höherem Atomgewicht weniger wirksam; wenn auch nicht unerhebliche Abweichungen von dieser Regel bestehen. Außerdem scheint ein Teil der Kolloide nur eine befördernde Wrkg., die übrigen zuerst eine befördernde u. später, wenn die zugesetzte Hydrosolmenge eine gewisse Grenze überschreitet, eine hemmende Wrkg. zu entfalten. — Auch auf die verschiedenen Endprodd. der Autolyse üben die Kolloide gänzlich verschiedene Wrkg. aus. Die B. der Monoaminosäuren wird von allen Hydrosolen in mehr oder weniger gleicher Weise beeinflußt wie die Gesamtautolyse. Die Spaltung der Nucleine wird durch viel niedrigere Hydrosoldosen befördert als diejenigen, die eine merkbare Steigerung der Gesamtautolyse hervorrufen. Der befördernden Wrkg. folgt bei hohen Dosen (die für die einzelnen Hydrosole verschieden ist) eine hemmende Wrkg. Auch die Prozesse, mit welcher die nach der Autolyse vorgefundenen Albumosenmengen in Beziehung stehen, werden von der Ggw. der metallischen Hydrosole in sehr verschiedener Weise beeinflußt. (Biochem. Ztschr. 17. 361—94. 7/5. [28/3.] Pavia. Inst. für spez. Pathol. inn. Krankh. d. Univ.) RONA.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. 12. Mitteilung.* Richard Zimmermann, *Beiträge zur Funktion der Milz als Organ des Eisenstoffwechsels.* (11. Mitteilung vgl. S. 1898.) Die Resultate der Unters. sind die folgenden. Entmilzte Hunde scheiden auch 10 u. 11 Monate nach der Entmilzung mehr Eisen aus als normale Hunde; eine Kompensation dieser Stoffwechselstörung tritt also auch nach so langer Zeit nicht ein. — Die subcutane Injektion von Eisen steigert in so geringer, bezw. allmählicher Weise die Ausscheidung von Eisen, daß der an und für sich bestehende Unterschied in der Eisenausscheidung zwischen einem normalen u. einem entmilzten Hunde nicht weiter beeinflußt wird. Durch Pyrodin bewirkter Blutkörperchenzerfall steigert beim normalen u. entmilzten Hunde die Ausscheidung von Eisen; bei letzterem ist die Steigerung der Ausscheidung etwas größer. — Experimentell durch ungenügende oder fehlende Eiweißernährung bewirkter Zerfall von Körpersubstanz verursacht sowohl beim normalen, wie beim entmilzten Tiere eine starke Vermehrung der Eisenausscheidung; diese ist beim entmilzten Tiere aber unvergleichlich größer als beim normalen. (Biochem. Ztschr. 17. 297—336. 7/5. [5/3.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

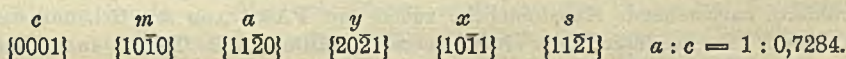
Karl Grube, *Untersuchungen zur Phlorrhizinwirkung*. Die Verss. des Vf. zeigen, daß bei gleichzeitiger Durchleitung von Glucose und *Phlorrhizin* durch die Leber keine Zunahme des *Glykogens* stattfindet, wie es nach früheren Verss. des Vf. nach Glucose allein der Fall ist. Möglicherweise wird die Leberzelle durch das *Phlorrhizin* nicht gehindert, *Glykogen* zu bilden, aber es findet eine so energische *Hydrolyse* gleichzeitig statt, daß die Neubildung dadurch verdeckt wird. Ferner wird gezeigt, daß das in der Leber vorhandene *Glykogen* unter der Einw. des *Phlorrhizins* an Menge abnimmt. Ob diese Abnahme in einer Umwandlung in Zucker besteht, ist wohl wahrscheinlich, aber durch die vorliegenden Verss. noch nicht bewiesen. Nach den Verss. steht jedenfalls fest, daß das *Phlorrhizin* direkt auf die Leberzellen einzuwirken vermag. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 128. 118—24. Bonn. Physiol. Lab.)

RONA.

G. Patein, *Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Bluteserums des Menschen nach Kohlenoxydvergiftung*. Außer der Wrkg. auf das *Hämoglobin* beobachtet Vf. einige andere Veränderungen des Blutes nach *CO*-Vergiftung. Die Sera sind rot gefärbt, die Menge des *Globulins* ist vermindert, die *Koagulations-*temperatur erhöht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 417—22. 1/5.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

Aurelio Serra, *Studien über die sardinischen Mineralien: Mimetesit vom Kupfer-vorkommen Bena(d)e Padru (Ozieri)*. Im Anschluß an die Unterss. von LOVISATO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 43; C. 1904. II. 843) hat Vf. weiße Krystalle von *Mimetesit* analysiert u. dabei 9,02% PbCl_2 , 67,83 PbO , 22,89 As_2O_5 und 0,29 P_2O_5 gefunden, d. h. Zahlen entsprechend der Formel $3[\text{Pb}_3(\text{As}_2\text{O}_4)_2]\text{PbCl}_2$. In der gelben, von LOVISATO und RIMATORI untersuchten Art sind 9,55 PbCl_2 , 67,29 PbO und 23,16 $\text{As}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$ enthalten. Die weißen *Mimetesit*krystalle zeigen einen prismatischen Habitus von folgender Verbindungsform:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 361—63. 4/4. Sassari. Mineralogisches Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Arsandaux, *Über die Zusammensetzung des Bauxits*. Vf. konnte durch 15 Analysen französischer, an SiO_2 u. TiO_2 armer Bauxite dartun, daß an Al_2O_3 eine bestimmte Menge H_2O gebunden ist, daß letztere also unabhängig von den variablen Eisenbeimengungen ist. Es wurde dabei der in konz. HCl durch 1-stdg. Kochen auf dem Wasserbad l. Teil getrennt von dem in H_2SO_4 l. Rest analysiert. Jener Teil enthält das gesamte Eisen, eine meist ganz unbedeutende Menge Aluminium, bisweilen auch Spuren von *Ti* und *Si*. Der in HCl unl. Teil enthält das gesamte Aluminium und das praktisch in Betracht kommende TiO_2 und SiO_2 , auch erhält man aus ihm das an Al_2O_3 gebundene W., kann also dann das an Fe_2O_3 gebundene durch Rechnung ermitteln. Die oft vorhandenen sehr geringen Mengen von CaO und MgO wurden vernachlässigt. Aus den Analysenresultaten ergibt sich: 1. Das Aluminium liegt in dem festen Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:85, \text{H}_2\text{O}:15$ auf 100) vor, wobei die Eisenbeimengungen ohne Einfluß sind; 2. das Eisenoxyd ist nahezu wasserfrei, darauf kann man aus dem geringen Verlust bei 250° , sowie aus den roten, rotbraunen und rotvioletten, also nicht ockerartigen Farbtönen schließen; 3. das Titanoxyd liegt wahrscheinlich als *Metatitansäure* vor (unl. in konz. HCl , l.

in H_2SO_4 , auch ist der W.-Gehalt der Metatitansäure [18,4 auf 100] wohl vereinbar mit demjenigen des im unl. Teil ermittelten); 4. das Silicium ist zweifellos als Verb. mit Tonerdehydrat, und zwar wahrscheinlich als $Si_2O_5 \cdot Al_2H_4$ ($H_2O = 14$ auf 100) zugegen, seine reichliche Anwesenheit führt Übergänge zu echten Tongesteinen herbei. Bemerkenswert ist, daß in den Bauxiten die amorphe Tonerde in derselben Verb. vorliegt wie im Diaspor und mit ganz oder fast wasserfreiem Eisenoxyd vermenget ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 936—38. [5/4.*]) ETZOLD.

H. Backlund, *Krystalline Gesteine von der Nordküste Sibiriens. I. Die Diabase der Kusjkin-Insel.* Die gefundenen Diabase sind olivinhalting u. quarzhaltig. Wegen eines relativ großen Gehaltes an Al_2O_3 vergleicht Vf. sie mit gewissen basischen Vertretern der Reihe Charnockit-Mangerit-Anorthosit. (Bull. Acad. St. Pétersbourg. 1909. 515—16. 15/4. [18/3.]) FRÖHLICH.

F. Grandjean, *Optische Eigenschaften und Entstehung der Feldspatneubildungen in den Sedimenten des Pariser Beckens.* Bisher wurde der neugebildete Feldspat im Grobkalk, Erbsenkalk, der Kreide von Meudon etc. als Orthoklas angesprochen, die optische Unters. ergab aber, daß er zum Mikroklin zu ziehen ist. Die Kreide von Meudon enthält globigerinenähnliche Foraminiferen. Entfernt man den Kalk aus deren Kalkschalen, so behält ein Mosaik von Quarzkörnchen die Form derselben bei u. in diesem Mosaik sieht man Feldspat genau von der Beschaffenheit desjenigen, den die Kreide als Neubildung enthält. Der Feldspat war also am Grunde des Kreidemeeres vorhanden, schied sich rasch ab u. hörte auf zu wachsen, sobald er eingebettet war, denn man sieht an den Feldspateinlagerungen in den Foraminiferenschalen keine Spur von einem weiteren Wachstum. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß auch am Grund der heutigen Meere sich Feldspat bildet, wofür unsere wissenschaftlichen Expeditionen leicht würden Beweise beibringen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 723—25. [15/4.*]) ETZOLD.

Holde, *Über den Fettgehalt von brennbaren Biolithen (Kaustobiolithen).* Der Vf. extrahierte nachstehende Kaustobiolithe zuerst mit PÄe., dann mit Bzl. und dann mit Toluol. Bei weiterer Einw. eines geeigneten Mittels, z. B. Toluol, unter Druck können den Biolithen noch weitere Wachs- u. Harzmengen entzogen werden. In einigen der ausgezogenen Wachse schien das Chlorophyll der Pflanzen, welche das Ausgangsmaterial für die Verwesung gegeben haben, der grünen Farbe nach zu urteilen, noch erhalten. Die ausgezogenen Wachse waren in dem letzten Extrakte wesentlich härter als in den ersten, fast kolophoniumartig. Durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln scheint eine gewisse Trennung verschiedener Extraktstoffgruppen zu erfolgen. Bei einem Torf erreichten die Extraktmengen Höhen (bis 7,7%), die eine technische Ausnutzung in Erwägung ziehen lassen.

	% Asche	% Petroläther	% Benzol	% Toluol	% Gesamtextrakt
1.	5,16 u. 21,28	2,34 u. 2,44	2,80 u. 1,06	0,64 u. 1,62	5,78 u. 5,12
2.	2,43	0,82	1,33	1,27	3,42
3.	0,88	0,91	1,30	0,67	2,88
4.	1,14	3,95	1,95	1,77	7,67
5.	1,62	1,42	0,45	0,71	2,58
6.	5,81	0,09	0,09	0,07	0,25

1. Faulschlamm von Ahlbeck. 2. Sapropelit von Maracaibo. 3. Weißmoortorf von Bützfluthmoor. 4. Reifer Sphagnetumtorf von Bützfluthmoor. 5. Sehr reifer Flachmoortorf von Aussee. 6. Dopplerit von Aussee.

(Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 23—24.) BLOCH.

Grossmann, *Quantitative Analyse der in den Lavas der letzten Ausbrüche des Peléegebirges und Vesuvus okkludierten Gase*. Die Analyse führte zu folgenden Werten. I. = Andesit vom Dôme, II. = Bimsstein vom 2. Juli, III. = Lava von Boscotrecase, IV. = Lapilli von Ottajano:

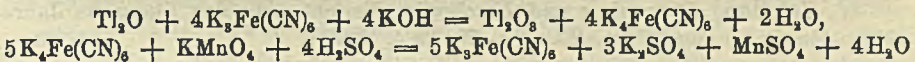
	Pelée 1902		Vesuv 1906	
	I.	II.	III.	IV.
Gasvolumen pro 100 g Gestein . . .	8	2,5	66	65 ccm
CO ₂	82,09	78,01	24,6	58,1
O			1,5	2,1
N	5,42	6,61	9,2	17,6
H	5,02	2,12	50,6	2,41
CO	7,46	11,11	11,1	17,2
CH ₄			2,6	
Rest		2,12	1,5	1,4.

Spuren von Helium fanden sich im Bimsstein des Peléegebirges, Argon im Leucitphrit des Lavastromes von Boscotrecase; in den Lapillis von Ottajano fehlten seltene Gase. — Die Lapilli dürften, wie auch LACROIX annimmt, nicht vom April 1906 stammen, sondern älteres Material des Vulkans vorstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 991—92. [13/4.])

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Philip E. Browning und Howard E. Palmer, *Volumetrische und gravimetrische Bestimmung von Thallium in alkalischer Lösung durch Kaliumferricyanid*. Die früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 71; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 83; C. 1908. II. 905) beschriebene Methode zur Best. von Ce, die auf der Oxydation mit Ferricyanid in alkal. Lsg. und Titration des entstandenen Ferrocyanids in saurer Lsg. mit Permanganat beruht, läßt sich auch zur Best. von Tl anwenden. — Bei der Ausführung wurde zu einer auf 100 ccm verd. Lsg. von Thallonitrat Kaliumferricyanidlag. im Überschuß gegeben, KOH zugefügt, vom braunen Thallihydroxyd durch Asbest abfiltriert, ausgewaschen, das Filtrat mit H₂SO₄ angesäuert, mit KMnO₄ titriert und das Tl nach den Gleichungen:



berechnet. Für die Permanganatmenge, die verbraucht wird, um den bei den Best. verbrauchten Ferricyanidmengen die erste rötliche Färbung zu erteilen, ist eine Korrektur, selten mehr als 0,1 ccm Permanganat, nötig. — Auch zur gravimetrischen Best. des Tl läßt sich diese Methode anwenden, indem der in einem Platinfiltertiegel auf Asbest befindliche Thallihydroxydniederschlag über einer kleinen Flamme bei ca. 200° bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurde; bei großen Mengen empfiehlt es sich, ihn vorher mit h. W. auszuwaschen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 379—80. Mai; Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 218—20. 14/5. [1/3.] New Haven U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)

BUSCH.

J. Hertkorn, *Beitrag zur Prüfung von Honig*. Die Streitfrage, ob die FIEHESche (vgl. RIECHEN u. FIEHE, Chem.-Ztg. 32. 1090; C. 1908. II. 2042) Rk. eine Unterscheidung zwischen Natur- und Kunsthonig ermöglicht, ist entstanden, weil die meisten Autoren den Werdegang des Natur- und Kunsthonigs beim Imker und Kunsthonigfabrikanten bis zur verkaufsfähigen Ware in der Praxis nicht kennen.

Zwischen den einzelnen Honigsorten bestehen oft derartige Unterschiede im Aussehen, Geruch, Geschmack, Konsistenz und besonders in der chemischen Zus., daß Farberkk. wie die FIEHESche schon an sich verfehlt sein müssen. (Chem.-Ztg. 33. 481. 4/5.) RÜHLE.

Adalbert Stein, *Vergleichende Versuche einiger Methoden zur Untersuchung des Fettes in der Milch*. Geprüft wurde das SOXHLETSche Verf. (Behandeln der mit KOH versetzten Milch mit Ä. und Best. der D. der äth. Lsg.), die GERBERSche Acidbutyrometrie, sowie das gewichtsanalytische Verf. von LIEBERMANN-SZEKELY (Behandeln der mit KOH versetzten Milch mit PAe. und A., Abpipettieren eines beliebigen Teiles der Lsg., Verdunsten und Wägen. Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 1893); die Ausführung der Verff. wird beschrieben. Die Verss. wurden mit frischer und konservierter (2 Tropfen Formaldehyd auf $\frac{1}{4}$ l Milch) Milch angestellt. Es ergab sich, daß für die große Praxis das GERBERSche Verf. viel geeigneter ist als die beiden anderen Verff.; es ist nicht nur an und für sich richtiger, sondern auch handlicher, leichter und schneller auszuführen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 209—17. Mai. Prag. Chem.-techn. Lab. ADALBERT STEIN.) RÜHLE.

Matthiessen, *Milchfettbestimmung mittels Fahrrades*. Anleitung zum Ausschleudern der Butyrometer beim Arbeiten nach der GERBERSchen Acidbutyrometrie unter Verwendung von Fahrradbüchsen (DRGM. Nr. 357418), die am Hinterrade befestigt werden. (Milch-Ztg. 38. 205—6. 1/5. Bremervörde.) RÜHLE.

N. Waterman, *Über den Nachweis von Nebennierenprodukten in Blut und Harn*. II. Mitteilung. Vf. versucht einen *Nachweis des Adrenalins* auf immunitätstheoretischem Wege. Er benutzt dazu ein durch Einspritzen von Pferdenebennierenextrakt an Kaninchen erzeugtes Antinebennierenserum. Durch dieses Antinebennierenserum werden Nebennierenlsg. von verschiedenen Tierspezies präcipitiert. Das Eintreten der Präcipitation ist demnach ein Reagens auf Nebennierenextrakt. Ferner ist man imstande, mittels der Komplementbindungsmethoden an Blutserum Nebennierenprodd. nachzuweisen u. dieselben relativ quantitativ zu bestimmen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 128. 48—66. 1/5.) GUGGENHEIM.

W. Fahrion, *Fettanalyse und Fettchemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 769—78. 23/4. [2/3.]) BLOCH.

W. Normann, *Die Reaktionsprüfung konsistenter Maschinenfette*. Behufs qualitativer Prüfung knetet man 2—3 g des Fettes in einem Porzellanschälchen mit 1—2 ccm gerösteter wss. alkoh. Phenolphthaleinlsg. innig zusammen. Bei Ggw. von freier S. ist die aus dem Fett wieder herausgedrückte Phenolphthaleinlsg. entfärbt. Tritt keine Entfärbung ein, so wiederholt man den Vers. bei einer neuen Probe des Fettes mit farbloser Phenolphthaleinlsg. Eintretende Rotfärbung der Lsg., bzw. des Fettes zeigt einen Überschuß von Alkali, bzw. Erdalkali an. Man kann auch zu gleichem Zwecke eine Lsg. von Alkaliblau in verd. etwa 50%ig. A. anwenden, deren Farbe man durch vorsichtigen Alkalizusatz auf einen violetten Übergangston gebracht hat. Ein Farbumschlag nach Blau zeigt dann freie S., nach Rot freie Base an; zu beachten ist dabei, daß die neutrale Alkaliblaulsg. auch durch die Kohlensäure der Luft leicht gebläut wird. Die so nachgewiesene S. kann bei typischen Maschinenfetten als freie Fettsäure ohne weiteres angesprochen werden, bei Wagenfetten mit viel Harz, Teeröl, Braunkohlenöl können hierfür auch Harzsäuren oder phenolartige Verbb. in Betracht kommen. Zur quantitativen Best.

der freien Fettsäuren ändert Vf. die MARCUSSENSche Vorschrift (vgl. HOLDE, Schmiermittel, 1905, S. 211) in der Weise ab, daß er das Fett in etwa 100 ccm von Bzn., Kp. über 100°, Toluol, Xylol, Butylalkohol oder ähnlichem A., unter Zusatz von 10—20 ccm absol. A., auf direktem Feuer oder im Wasserbade löst und nach 1—2stdg. Absitzen im Wasserbade vom Bodensatz durch ein Faltenfilter abgießt. Ein Nachspülen des Gefäßes und des Bodensatzes ist in der Regel unnötig. Man darf aber nicht die Fettslg. h. titrieren, wie MARCUSSEN angibt, da Maschinenfette mit viel unverseiftem Fett beim Titrieren in der Wärme leicht angegriffen werden und dann zu hohe Säurezahlen liefern würden. Im übrigen verfährt man nach MARCUSSEN. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 99—100. Mai.)

ROTH-Cöthen.

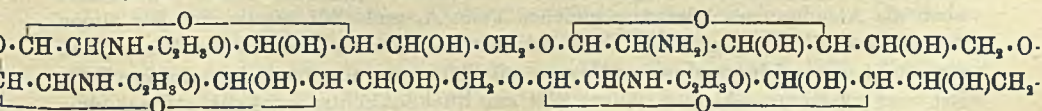
M. Cleß, *Über Malzanalysen.* (Vgl. NIETSCHMANN, S. 1611.) Vf. weist auf Wichtigkeit der Einhaltung genau gleicher Bedingungen bei der *Malzanalyse* hin. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 208—9. 1/5. Arnstädter Malzfabrik H. u. S. WINDESHEIM.)

MEISENHEIMER.

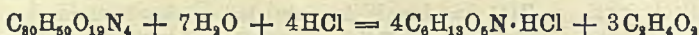
James Colquhoun Irvine, *Eine polarimetrische Methode zur Identifizierung von Chitin.* Chitin sehr verschiedener Herkunft zeigt in konz. HCl nahezu konstante Linksdrehung; aus einer größeren Versuchsreihe ergibt sich als Durchschnittswert $[\alpha]_D^{30} = -14,1^\circ$ ($c = 1,75$ in HCl von D. 1,160). Lsgg. höherer Konzentrationen sind nicht zu empfehlen, da das Auflösen des Chitins dann längere Zeit beansprucht, das Drehungsvermögen sich aber mit der Zeit ändert. Bei gewöhnlicher Temp. nur langsam, bei 40—45° in 8—10 Stdn., tritt nämlich eine „Inversion“ ein, deren Ende für alle Proben bei durchschnittlich $[\alpha]_D^{30} = +56^\circ$ liegt. Offenbar ist diese Inversion durch die Hydrolyse des Chitins zu *Glucosaminchlorhydrat* bedingt, die bei 40—45° quantitativ unter Vermeidung der B. gefärbter Substanzen durchgeführt werden kann. Fügt man zu 15 ccm dieser Lsgg. von Glucosaminchlorhydrat 10 ccm einer 5%ig. KNO_3 -Lsg., so erhält man *Chitoselsgg.*, deren Drehungen nach Verd. auf 30 ccm nun nicht mehr völlig übereinstimmen, sondern zwischen $[\alpha]_D^{30} = +22,6$ und $28,8^\circ$ schwanken; die Ursache dieser Differenzen kann nicht aufgeklärt werden, da zuverlässige Angaben über die Rotation der Chitose noch fehlen. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß Chitin von verschiedenen Tieren u. von verschiedenen Organen desselben Tieres die gleichen optischen Eigenschaften besitzt u. daher auch ein chemisches Individuum ist (vgl. hierzu SOLLAS, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 79. 474; C. 1907. II. 1346).

Zur Identifizierung kleiner Mengen Chitin löst man das in bekannter Weise isolierte Chitin mit konz. HCl vom Filter ab und bestimmt die Anfangsdrehung α_1 und die Drehung nach der Hydrolyse, α_2 , und nach der Zers. mit HNO_3 , α_3 ; liegt Chitin vor, so verhalten sich die abgelesenen (nicht umgerechneten) Winkel annähernd wie: $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = -1 : +4 : +3/2$.

In Berücksichtigung der durch einen besonderen Vers. festgestellten Tatsache, daß unter Annahme der von SUNDEVIC (Ztschr. f. physiol. Ch. 5. 384) ermittelten Chitinformel $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$ bei der Hydrolyse des Chitins durch konz. HCl bei 45° mehr als 2 Mol. Essigsäure, aber keine Buttersäure entsteht, wird man annehmen müssen, daß im Chitin 3 Mol. Acetylamino-glucose mit 1 Mol. Aminoglucose unter Austritt von 4 H_2O so kondensiert sind, daß keine reduzierenden Gruppen vorhanden sind, und daß die Löslichkeit des Chitins in HCl erklärlich wird. Diesen Bedingungen genügt die Formel:



Eine solche Verb. müßte nach der Gleichung:



hydrolysiert werden, d. h. das Gewicht des entstehenden Glucosaminchlorhydrats müßte sich zum Gewicht des angewandten Chitins wie 1,195:1 verhalten. Dieses Verhältnis wird durch den Vers. bestätigt. Denn wenn man die nach der Hydrolyse einer bestimmten Menge Chitin beobachtete Drehung unter Einsetzung der nach diesem Verhältnis berechneten Konzentration des Glucosaminchlorhydrats zu einer spez. Drehung umrechnet, findet man $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51,4^\circ$ ($c = 1,8476$); dieser Wert stimmt mit der Rotation des umkristallisierten Glucosaminchlorhydrats, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51,3^\circ$ ($c = 1,6160$ in W.), gut überein. (Journ. Chem. Soc. London 95. 564–70. April. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator und St. Leonard. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

John Sager, *Das Zeißsche Eintauchrefraktometer und die Gerbstoffanalyse*. Die Äquivalentzahlen ZWICKS (Chem.-Ztg. 32. 405; C. 1908. I. 1951) werden im allgemeinen bestätigt. Der Wert der einzelnen, für einen gewissen Gerbstoff bestimmten Äquivalentzahlen schwankt indes infolge der verschiedensten Einflüsse nicht unerheblich, so daß zur Berechnung einer mittleren Äquivalentzahl sehr viele Analysen erforderlich sind. Aber auch dann ist kaum anzunehmen, daß mit Hilfe eines solchen Mittelwertes der wahre Gerbstoffgehalt einer Brühe oder eines Materiales wird festgestellt werden können, vielmehr wird dieses Verf. nur Wahrscheinlichkeitswerte angeben. Wohl aber kann das Refraktometer wertvolle Dienste bei Arbeiten über die Konstitution der Gerbstoffe etc. leisten. (Leder-techn. Rundschau, techn. Beilage zu „Die Lederindustrie“ [Deutsche Gerberzeitung] 52. [1909]; Collegium 1909. 146–49. 24/4. 153–58. 1/5. Freiberg i. Sa. Lab. der Deutschen Gerberschule.)

RÜHLE.

Jan Jedlička, *Wasserbestimmung in den Gerbmateriellen*. Vf. bediente sich hierzu des Verf. der Dest. mit einer höher als W. sd. Fl. und Abmessen des übergegangen W. (vgl. HOFFMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2095; C. 1908. II. 1538) unter Benutzung des von THÖRNER (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 148; C. 1908. I. 767) hierfür angegebenen App. Als Siedegefaß wurde ein Rundkolben aus Cu verwendet, als Siedeflüssigkeit gewöhnliches Petroleum. Mit frischem und mit ausgelaugtem Eichenholz, mit Quebrachholz, Knoppeln und Blutalbumin wurden sehr brauchbare Zahlen erhalten, die zu ständiger Verwendung des Verf. veranlaßten. Bei fl. Extrakten dagegen wurde bis 2% mehr W. als nach dem offiziellen Verf. gefunden, wahrscheinlich infolge Abspaltung von W. bei der gegen Ende hohen Temp. (gegen 180°). (Collegium 1909. 162–64. 8/5. [15/4.] Mitrovica.)

J. Marcusson und G. Winterfeld, *Die Bestimmung des Säuregehaltes von Harzen*. Die sogenannte indirekte Best. der Säurezahl nach K. DIETERICH (LUNGE-BÖCKMANN, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1905. Bd. 3) liefert bei Harzen infolge der Ggw. von Anhydriden, Lactonen etc. einerseits, Phenolsäuren und Sauerstoffaufnahme andererseits bei der Titration ganz verschiedene Werte je nach der Dauer der Einw. und nach der Menge des Alkalis. Noch größer werden die Fehlerquellen bei Ggw. leicht verseifbarer Ester in den Harzen. Die Schwierigkeit bei der direkten Best. liegt darin, die Harzsäuren quantitativ zu lösen. Besser noch als A. oder eine Mischung gleicher Teile A. und Chlf. eignet sich für diesen Zweck eine Mischung gleicher Teile Bzl. mit A. Man verfährt in der Weise, daß man 3–4 g des feingepulverten Harzes mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Bzl. und neutralem absol. A. kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt u. nach dem

Erkalten, ohne abzufiltrieren, alkoh. $\frac{1}{10}$ -n. Lauge bei Ggw. von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung einwirken läßt. Die folgende Tabelle enthält die auf diese Weise ermittelten Säurezahlen:

Sansibarkopal	72,4	Preßernstein	14,5
Kaurikopal	65,6	Mastix	60,2
Manilakopal	141,8	Sandarak	137,7
Grubenbernstein	26,7	Dammar	24,8
Strandbernstein	33,1	Elemi (weich)	15,2

Diese Titrationsmethode entspricht also völlig der bei der Fettanalyse üblichen und ist nur dann abzuändern, wenn neben freien Harzsäuren auch gewisse Harzseifen zugegen sind, wie es ja nach MARCUSSON (UBBELOHDES Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Bd. 1, S. 205) auch bei der Unters. seifenhaltiger Fette zu geschehen hat. Über die Art der Ausführung a) bei Ggw. von Ammoniakseife, b) bei Ggw. von Kalkseife und c) bei Ggw. von Tonerde-, Eisen-, Mangan- und Schwermetallseifen muß auf das Original verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 104—7. Mai. K. Material-Prüfungsamt.) ROTH-Cöthen.

K. W. Charitschkow, *Zur Frage über den qualitativen Nachweis von Naphthensäuren, Naphthenkohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen der Hexamethylenreihe.* Nach K. BRAUN (Seifenfabrikant 28. 892) lassen sich Naphthensäuren qualitativ durch die grüne Farbe ihrer Kupfersalze erkennen. Schon 1895 hat Vf. in einer Sitzung der Phys.-Chem. Gesellschaft zu St. Petersburg diese Eigenschaft des naphthensauren Kupfers und die schnelle Extrahierbarkeit dieses Salzes durch Bzn. gezeigt, wodurch diese Rk. bei Ggw. von KW-stoffen ganz scharf wird. Auf diese Weise kann man außer den Naphthensäuren auch die Naphthenkohlenwasserstoffe nachweisen. Durch Oxydation mit O in Ggw. von NaOH (nach SCHALL) kann man die cyclischen KW-stoffe in die entsprechenden SS. überführen. Die alkalihaltigen Oxydationsprod. extrahiert man mit W., scheidet die S. durch H_2SO_4 oder HCl ab, wäscht im Scheidetrichter, löst wieder in NH_3 , gibt nach Verjagen der überschüssigen NH_3 5%ig. $CuSO_4$ -Lsg. und ein halbes Volumen Bzn. hinzu und schüttelt kräftig. Die Bzn.-Schicht färbt sich bald grün. Auch die synthetischen Naphthene, wie z. B. Menthan, zeigen diese Rk., die auch die Alkohole, z. B. Menthol, geben. Nach Vf. entstehen aber bei Oxydation nach SCHALL außer den Naphthensäuren noch neue komplizierte Säureverb. (Säurealkohole), vom Vf. *Polynaphthensäuren* genannt, unl. in Bzn., l. in A. und Benzol. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 110. Mai. Grossny.) ROTH-Cöthen.

F. Schwarz, *Erfahrungen in der Unterscheidung von Petroleumsorten verschiedener Herkunft.* Der Vf. gibt die unterscheidenden Merkmale von amerikanischem, russischem, galizischem, rumänischem und deutschem Petroleum an. Für die Best. der Herkunft hat man folgendermaßen zu verfahren: Liegt die Jodzahl hoch, z. B. über 6, und das spez. Gewicht nicht wesentlich über 0,802, dann ist ohne weiteres auf amerikanisches Petroleum zu schließen (spez. Gewicht des amerikanischen 0,7884—0,8020 bei 15°). Findet man dagegen eine niedrige Jodzahl, dann wäre in erster Linie auf das spez. Gewicht Rücksicht zu nehmen. Liegt dieses merklich über 0,815, so ist im allgemeinen auf russisches Petroleum zu schließen (D. 0,817 bis 0,825, Meteoröle D. 0,809—0,811), in einzelnen Fällen dürfte auch rumänisches (D. 0,807—0,819) und deutsches (D. 0,8050—0,8164) in Betracht kommen. Russisches Petroleum unterscheidet sich von dem deutschen und rumänischen Petroleum (mit Ausnahme des Bustenaripetroleums) durch größere Kältebeständigkeit. Außerdem haben die carbülfreien Anteile bei russischem Petroleum ein höheres spezifisches

Gewicht als bei deutschem und rumänischem. Für die Unterscheidung der beiden letzten Petroleumsorten haben sich infolge der großen Ähnlichkeit noch keine genügenden Anhaltspunkte ergeben. Das deutsche Petroleum kommt nur in verhältnismäßig geringer Menge in den Handel und dürfte meistens in der Nähe der Erzeugungstätte Verwendung finden.

Liegt das spezifische Gewicht zwischen etwa 0,808 und 0,815, so kommen in Frage galizisches, rumänisches, deutsches Leuchtöl und von den russischen Ölen das Meteorpetroleum. Letzteres ist wiederum durch das spezifische Gewicht der carbürfreien Anteile (0,800—0,806) von den anderen zu unterscheiden (spezifisches Gewicht 0,780—0,794), hat außerdem etwas höheren Flammpunkt (30—37° gegenüber 26—34°, bei deutschem Öl auch 39°). Galizisches Öl ist gegenüber rumänischem und deutschem im allgemeinen am wenigsten kältebeständig und zeigt einen zwischen 26 und 32°, also verhältnismäßig niedrigen Flammpunkt. Für die Unterscheidung von rumänischem und deutschem Petroleum von niedrigem spezifischen Gewicht gilt das gleiche wie für die schwereren Öle. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 25—28.)

BLOCH.

Technische Chemie.

V. Engelhardt, *Der elektrische Ofen mit besonderer Berücksichtigung der Elektrostahtdarstellung*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten in dem Österreichischen Ingenieur- und Architektenverein in Wien. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 115—117. 1/5. [23/4.*].)

BUSCH.

C. Wolters, *Das Sucrofilter*. Der wirksame Bestandteil des Filters ist ein aus chemisch reinem Asbest von gleichmäßiger Webart hergestelltes, grobes Gewebe, das nach einem besonderen Verf. imprägniert u. gebrannt ist, wobei das hierdurch entstandene Gefüge von ausschlaggebender Bedeutung ist. Der Filterstoff wird auf ein Gestell gespannt und, je nach Art der Verwendung, in ein Gefäß aus Eisenblech, Glas u. a. eingesetzt; in den oberen Teil des Filters ist ein Rohr zum Entweichen der Luft, in den unteren Teil der Abflußbahn zum Ablassen des Filtrats eingebaut. Das Filter arbeitet automatisch ohne jeden künstlichen Druck, ist leicht zu reinigen, unempfindlich gegen Witterungseinflüsse u. mannigfaltig anzuwenden, außer bei Wasser, als Wein- u. Spirituosenfilter, bei der Filtration des Petroleums, im Laboratorium, wenn größere Flüssigkeitsmengen schnell filtriert werden sollen, in sämtlichen Betrieben, wo eine Schlammplage besteht, wie Zuckerfabriken, Molkereien etc. — Zuletzt gibt Vf. einige Daten, die mit dem Sucrofilter bei der Filtration von Spreewasser, Industrie- u. städtischen Abwässern erzielt wurden. Zu beziehen von dem Sucro-Filterwerk, SUCRO & Co., G. m. b. H., Schöneberg-Berlin, Grunewaldstr. 111. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 865—67. 7/5. [2/2].)

BUSCH.

F. Foerster, *Bemerkungen betreffs elektrolytischer Bleichlaugen*. Kritik der Ausführungen von BELTZER (S. 796) und HASSE (S. 1441.) (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 878—79. 7/5. [24/3.] Dresden.)

BUSCH.

P. Rohland, *Über die Zersetzung von kolloid veranlagten Stoffen*. Vf. weist darauf hin, daß er dieselben Beobachtungen wie FUNK (S. 694 u. 878) schon früher gemacht habe, und daß ähnlich wie *Suspensionen von Kalkfeldspat* sich auch *Suspensionen von Talk, Ton, Ultramarin, Zement* (vgl. Vf. S. 1302) verhalten. Zementsuspensionen werden durch OH'-Ionen, CaCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , Na_2HPO_4 u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

sedimentiert. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 931. 14/5. [18/3.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ernst Stern, *Das Kleingefüge des Portlandzements*. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 27. 7—16. — C. 1908. II. 268. 1137.) BLOCH.

R. Hoffmann, *Metallhüttenwesen*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 477—78. 4/5. 490—91. 6/5. 498—99. 8/5.) BLOCH.

Anson G. Betts, *Über die heutige Praxis der elektrolytischen Bleiraffination*. (Vgl. Elektrochem. Ztschr. 13. 25; C. 1906. II. 175.) Vf. schildert sein zuerst in Trail (Britisch Columbia) angewandtes Verf. zur technischen *Reinigung von Blei*. Das Blei wird in einer Lsg. von 8 g Pb u. 15—16 g SiF₆ in 100 ccm bei 30—35° elektrolytisch (Elektrodenabstand 44 mm, Stromdichte 160 Ampère/qm, EMK. 0,22 Volt) raffiniert. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie 6. 233—35. 22/4.) GROSCHUFF.

Yoshio Tanaka, *Verwendung der im ungemälzten Getreide vorhandenen Diastasen zur Bereitung von Alkohol und „Amé“*. (Vgl. Journ. Coll. Eng. Tokyo 4. 39; C. 1908. I. 2185.) Durch gleichzeitige Einw. der stark verflüssigenden, aber schwach verzuckernden *Diastase der ruhenden Hirse* und der sehr energisch verzuckernden Diastase der Gerste oder des Weizens wird Stärke in besonders weitgehendem Maße zu Maltose hydrolysiert. Die günstigsten Erfolge werden erzielt, wenn man etwa gleiche Teile eines kalt bereiteten Auszuges aus ungekeimter Hirse und Weizenkleie bei 50—55° auf Reisstärke einwirken läßt. Das Verf. eignet sich sehr gut zur *Herstellung von „Amé“*, eines Zuckersirups, der bisher durch Verzuckerung von gekochtem Reis mit Malz erhalten wurde. Die mit der Diastase des ungekeimten Getreides gewonnenen süßen Maischen geben mit Jod intensive Rotfärbung; nach der Vergärung mit Hefe dagegen bleibt die Färbung aus, ein Zeichen, daß das entstandene *Erythrodextrin* vollständig vergärbar ist. Dementsprechend sind auch die *Alkoholausbeuten* annähernd ebenso hoch, wie bei der üblichen Verzuckerung mit Malz. Das vorgeschlagene Verf. macht daher die Verwendung von Malz sowohl zur Bereitung von „Amé“ wie zur Spiritusbrennerei überflüssig, wodurch eine bedeutende Ersparnis erzielt wird. (Journ. Coll. Eng. Tokyo 4. 205—17. Dez. [Juli] 1908. Kogakushi.) MEISENHEIMER.

Steffen, *Antike Tinte* (vgl. KASSNER, S. 1619.) Daß den Römern bereits gerbsäurehaltige Tinten bekannt waren, geht daraus hervor, daß Vf. an einer aus dem kaiserl. Saalburgmuseum stammenden Holzspindel Schriftzeichen wieder sichtbar machen konnte, die sicher mit einer gerbsäurehaltigen Tinte geschrieben waren, die keine Spur eines unl. Pigments oder Harzes oder einer Wachs- oder Fettart enthielt. (Pharmaz. Ztg. 54. 377. 12/5. Saarbrücken.) BUSCH.

W. Bertelsmann, *Kohlenindustrie*. Bericht über die Lage im Jahre 1907/08. (Chem.-Ztg. 33. 518. 13/5. Waidmannslust b. Berlin.) BLOCH.

E. C. Klipstein, *Der Einfluß der Chemie auf die Nutzbarmachung des Quebrachobaumes*. Die überraschende Steigerung des Verbrauches an Quebrachoextrakt ist zurückzuführen darauf, daß 1. das gesamte Holz des Baumes, nicht nur die Rinde, 18—20% Gerbstoff enthält, u. daß es 2. gelang, durch eine geeignete Behandlung den Quebrachogerbstoff den besten bekannten vegetabilischen Gerbstoffen gleichwertig zu machen. Der Quebrachoextrakt besteht zu einem ungewöhnlich großen

Teile aus harzigen und swl., sogenannten „unlöslichen“ Gerbstoffen (Phlobaphene) u. zu einem ungewöhnlich kleinen Teile aus Nichtgerbstoffen; fast ganz fehlen Glucoside. Die „löslichen“ Gerbstoffe des Extraktes unterscheiden sich von denen aus Eiche oder Hemlock dadurch, daß sie höchst empfindlich gegen Wechsel der Temp. sind und sofort von sauren Fll. gefällt werden. Alle drei Bestandteile der Gerbmaterien sind für das Gerben von Wichtigkeit: Die löslichen Gerbstoffe verbinden sich mit der Hautsubstanz unter B. von Leder; die Nichtgerbstoffe bilden SS., wodurch die Gerbbrühen sauer und befähigt werden, die Haut aufzuschwellen und somit zugänglich für die l. Gerbstoffe zu machen; die unlöslichen Gerbstoffe endlich werden, wenn sie nicht in zu großer Menge vorhanden sind, von den Nichtgerbstoffen in Schwebe gehalten und gelangen zu einem geringen Grade unter die Oberfläche der Haut, das fertige Leder fest und undurchlässig für W. machend. Das Verhältnis dieser drei Bestandteile schwankt sehr in den verschiedenen Gerbmaterien und -extrakten. Es enthält z. B. ein

	lösliche		unlösliche
	Gerbstoffe %		
fester Valoneaextrakt	64	1,25	25
fester Quebrachoextrakt	64,5	8	7,5.

Ein vollkommenes Gerbmateriale, das für sich allein zum Gerben verwendet werden kann, enthält etwa soviel Nichtgerbstoffe wie l. Gerbstoffe, z. B. Hemlockrinde 8—10% l. Gerbstoffe und 6—7% Nichtgerbstoffe; hier ist die Menge der Nichtgerbstoffe groß genug, um eine genügende Menge S. zu bilden. Quebrachoholz dagegen enthält 20% l. Gerbstoffe, aber nur 2,5% Nichtgerbstoffe, die fast ganz aus l. Salz bestehen, während Glucoside völlig fehlen. Quebrachobrühen säuern daher nicht und können nicht allein zum Gerben gebraucht werden; es ist vielmehr nötig, sie mit einem anderen Materiale zusammen zu verwenden, das reich an Nichtgerbstoffen ist. Hierbei zeigten sich aber zuerst erhebliche Schwierigkeiten in der Verwendung von Quebrachoextrakten, insofern beim Mischen von Quebrachoextrakt mit den sauren Lsgg. anderer Extrakte ein großer Teil der l. Gerbstoffe des ersteren zusammen mit dem sonstigen Unlöslichen als zäher Schlamm auf der Haut niedergeschlagen wurde, wodurch der Gerbvorgang aufgehalten, u. das fertige Leder an der Luft rot wurde. Der hierdurch bedingte Verlust betrug einschließlich der unl. Gerbstoffe etwa 25% des verwendeten Quebrachoextraktes.

Viele Vers., diesem Mangel, der die Verwendbarkeit des Materials stark beeinträchtigte, abzuhelfen, schlugen fehl, bis es LEPETIT u. TAGLIANI gelang, durch Behandeln der Quebrachoextrakte mit Alkalisulfiten die unl. Gerbstoffe l., auch in k. W. und in sauren Fll., zu machen und die Fällung der l. Gerbstoffe durch saure Fll. zu verhindern. Somit wird nicht nur jeder Verlust an l. Gerbstoffen unmöglich, sondern auch die unl. oder swl. Gerbstoffe durch Löslichmachung nutzbar gemacht. Nach PARKER enthält ein fester Quebrachoextrakt:

	Wasser %	lösliche		unlösliche	Nichtgerbstoffe %
		Gerbstoffe %			
nicht behandelt	21,10	61,60	10,00		7,30
behandelt	21,50	65,70	0,00		12,80.

Seit dieser Erfindung beginnt der gewaltige Aufschwung der Quebrachoverwertung, worüber im Original näheres enthalten ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 408—11. 30/4. [19/3.])

RÜHLE.

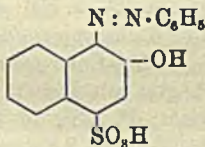
Patente.

Kl. 12o. Nr. 209962 vom 9/4. 1908. [14/5. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Phthalimidoacidylbrenzcatechinäthern*. Das Verf. zur Darst. von *Phthalimidoacidylbrenzcatechinäthern* besteht darin, daß man *Phthalimidofettsäurechloride* auf die *Brenzcatechinäther* in Ggw. von Aluminiumchlorid einwirken läßt. Aus *Phthalylglycylchlorid* und *Veratrol* wird so *Phthalimidoacetoveratrol* (weißes Pulver, F. 202°) in guter Ausbeute erhalten. α -*Phthalimidopropionsäure* (*Phthalyl- α -alanin*) gibt mit Phosphorpentachlorid α -*Phthalimidopropionsäurechlorid* (weiße Krystalle, F. 71°), das bei der Kondensation mit *Veratrol* das α -*Phthalimidopropionylveratrol* (weißes Pulver, F. 212°) liefert. — β -*Phthalimidopropionylveratrol* krystallisiert aus A. in glänzenden, weißen Blättchen, F. 175°. Die Prodd. sollen zur Gewinnung von synthetischen Nebennierenpräparaten dienen.

Kl. 12p. Nr. 208960 vom 28/8. 1906. [15/4. 1909].

Hans Bucherer und Franz Seyde, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus aromatischen Hydroxyl- oder Aminoverbindungen und aromatischen Hydrazinen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in wss. Lsg. u. in Ggw. von Sulfiten oder schwefliger S. aufeinander einwirken läßt. Diejenigen Prodd., welche den Charakter von Carbazol-N-sulfosäuren besitzen, werden durch Erhitzen mit Mineralsäuren in die entsprechenden Carbazole übergeführt. Eine Abänderung des Verf. besteht darin, daß man die den aromat. Hydroxyl- u. Aminoverbb. entsprechenden Schwefligsäureester auf die aromatischen Hydrazine zur Einw. bringt. Zu der Veröffentlichung im Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 403; C. 1908. I. 2176 (vgl. auch Chem.-Ztg. 32. 938; C. 1908. II. 1789), ist noch nachzutragen, daß auch α -*Naphthol* mit *Phenylhydrazin* in Ggw. von Bisulfitlsg. reagiert. Als Hauptprod. entsteht das Natriumsalz der *Pheno- α -naphthocarbazol-N-sulfosäure*; beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure erhält man *Pheno- α -naphthocarbazol*. *1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure* liefert mit Phenylhydrazin und Bisulfitlsg. das Salz der entsprechenden Hydrazo-N-sulfosäure, das mit Alkali einen Farbstoff nebenstehender Formel gibt. Schließlich ist noch die Einw. des Sulfithydrazingemisches auf *Farbstoffe*, z. B. *Amino- und Hydroxylverbb. der Anthracenreihe*, *Fluorescein*, *Naphthazarin*, *Gallocyanine*, *Ponceau 2 G* (Anilindiazo-R-Salz), *Naphtholblauschwarz*, sowie *Alizarinrot S* angeführt. Der Reaktionsverlauf ist in diesen Fällen noch nicht aufgeklärt.



Kl. 12p. Nr. 209345 vom 3/3. 1908. [27/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193740 vom 13/12. 1906; C. 1908. I. 1114.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber*. Die weitere Ausbildung des durch Pat. 193740 geschützten Verf. zur Herst. beständiger, wasserl. Silberverbb. mit organisch gebundenem Silber ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der Hexamethylentetraminsilbernitratdoppelsalze hier *Hexamethylentetraminsilbercarbonat* in Lsgg. von *Albumosen* zur Auflösung bringt u. die so erhaltene Hexamethylentetraminsilbercarbonat-Albumosedoppelverb. in der im Hauptpatent angegebenen Weise isoliert. Die Prodd. geben in W. von 15° 25—30%ige Lsgg. Die nicht zu verd. wss. Lsgg. werden durch starke Salzsäure zunächst gefällt unter Kohlensäureentw.; im Überschuß der Salzsäure löst sich der Nd. wieder auf.

Starker A. fällt aus konz. wss. Lsgg. das Hexamethylentetraminsilbercarbonateiweiß in Flocken aus, die in W. wieder glatt l. sind.

Kl. 12p. Nr. 209728 vom 23/2. 1908. [8/5. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von basischen Purinderivaten*. Es wurde gefunden, daß man die aus 5-Halogenacyldiaminopyrimidinderivaten durch Umsetzung mit Ammoniak oder organischen Basen nach dem Verf. des Pat. 209 729 (nachstehend) erhaltlichen Prodd. durch Behandeln mit alkal. Kondensationsmitteln in *Purinderivate* überführen kann. Diese haben sich als therapeutisch wichtige Körper erwiesen. Sie stellen nämlich ll. Basen dar, die mit SS. Salze bilden u. eine vorzügliche diuretische Wrkg. besitzen, die diejenige des Theophyllins, des stärksten bekannten Diureticums, übertrifft. — 5-Aminoacetylamino-1,3-dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin, F. 220°, gibt mit Natronlauge 8-Aminomethyl-1,3-dimethylxanthin, F. 252°; ll. in Alkalien, wl. in k. W., A., Ä. und Chlf.; bildet mit SS. ll. Salze. Das aus 5-Chloracetylamino-1,3-dimethyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin und Dimethylamin erhaltliche 5-Dimethylaminoacetylamino-1,3-dimethyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin (weiße Krystalle, F. 222°; ll. in W., verd. Alkalien u. SS.) liefert mit Natronlauge 1,3-Dimethyl-8-dimethylaminomethylxanthin, weiße Krystalle (aus A.); F. 180°; in W., A. und Alkalien ll., in Ä. unl., bildet mit SS. neutrale Salze. Aus 1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-amino-5-piperidylacetylamino-pyrimidin (F. 98°) wird mit alkoh. Natriumäthylat 1,3-Dimethyl-8-piperidylmethylxanthin gewonnen, farblose Nadeln, F. 203°, ll. in W., Alkalien u. SS., l. in A., unl. in Ä.

Kl. 12p. Nr. 209729 vom 27/2. 1908. [8/5. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten*. Die gemäß Pat. 206 454 (C. 1909. I. 806) erhaltlichen Halogenacyldi-o-diaminopyrimidine werden, zweckmäßig unter Vermeidung höherer Temp., mit Ammoniak oder organischen Basen behandelt.

Die gewonnenen Prodd. dienen zur Darst. von therapeutisch wirksamen Purinderivaten (vgl. Pat. 209 728; vorstehend). Das 5-Chloracetylamino-1,3-dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin (F. 210°) gibt mit Ammoniak 5-Aminoacetylamino-1,3-dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin, weißes Pulver, F. 220°, in W. sl., in A., Ä. u. Bzl. wl. Mit Piperidin entsteht 5-Piperidylacetylamino-1,3-dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin, Prismen, F. 98°, in h. W., A. und Alkalien ll., wl. in k. W. — 5-β-Chlor-α-oxypionylamino-1,3-dimethyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin (F. 215°) gibt mit Dimethylamin das 5-β-Dimethylaminolactylaminolactylaminopyrimidinderivat, F. 228°; in W. sl., fast unl. in A. und Ä. — Aus 5-Chloracetylamino-3-methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin (aus 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin und Chloressigsäure, Krystalle, F. 225°; in W. fast unl.) und Anilin entsteht 5-Phenylaminoacetylamino-3-methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin, F. 275°.

Bibliographie.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens u. W. Herz. Band 14. Heft 4. Stuttgart 1909 (gr. 8. SS. 111 bis 172 mit 3 Figg.): Jörgensen, S. M., Entdeckung des Sauerstoffs. Mark 1,20. — Subskriptionspreis für den vollständigen Band (12 Hefte) Mark 12. Zeitschrift für Eis- und Kälte-Industrie. Redigiert von A. Schwarz. Wien. — Jahrgang 1: 1908—1909 (12 Nrn.). Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 7. Juni 1909.