Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 8. 23. Februar.

Apparate.

A. Barthel, *Saugapparat mit Ablaßhahn* (vgl. Fig. 15). Man bringt die zu filtrierende Masse auf den Trichter, schließt den unteren Hahn und saugt durch den oberen (Dreiweghahn) den Kolben luftleer. Ist der Kolben mit dem Filtrat gefüllt, so dreht man den oberen Hahn um 90°; die Verb. mit der Luftpumpe wird dadurch abgestellt und der Kolbenraum mit der Außenluft in Verbindung gebracht. Der Kolben kann dann bequem durch den niederen Hahn entleert werden usf. Der App. eignet sich besonders zum *Filtrieren* großer Mengen von Fll. und ist zu beziehen von der Ges. für Laboratoriumsbedarf BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin NW. 6, Luisenstr. 59. (Chem.-Ztg. **34**. 18. 8/1.) BLOCH.

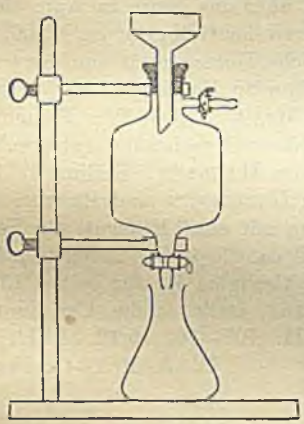


Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

P. Artmann, *Eine neue Waschflasche.* Die Einrichtung der Waschflasche ist aus der Fig. 16 an Hand der Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *R* und *a* erkennbar. Wird der eingeschliffene Stopfen *S* mittels des Handgriffs *H* gedreht, so sperrt ersterer die Fl. von der äußeren Luft ab. Die Waschflasche hat den Vorteil, die Waschflüssigkeit vor der Einw. der Außenluft zu schützen und damit auch das wiederholte Füllen zu ersparen. Als Vorschaltflasche macht sie die Anwendung eines Hahnes entbehrlich, da sich der Gasstrom sehr gut durch die Drehung des Stopfens regulieren läßt. Die Waschflasche wurde bei der Best. des NH_3 nach J. SEBELIEN, ferner des NH_3 im Leuchtgas benutzt. Der Transport ist durch die sichere Art des Verschlusses ohne Verluste durchführbar. Erhältlich bei V. E. ZAHRADNIK, Wien V/2, Krongasse 5. (Chem.-Ztg. **34**. 50. 18/1.) BLOCH.

H. Borck, *Eine neue Gaswaschflasche* (vgl. Fig. 17). Die Durchmesser der beiden Zylinder verhalten sich wie $\frac{1}{\sqrt{2}}$ und dadurch wird das Volumen des inneren

Zylinders gleich dem des äußeren Zylinders. Die Waschflasche wird, ganz gleich, wo man einleitet, bis an die Löcher des inneren Zylinders herabgedrückt u. steigt auf der einen oder anderen Seite um das gleiche Stück. Infolge der Drehbarkeit im Schliff können die beiden Öffnungen jeden Winkel miteinander bilden. Man kann beliebig viele Flaschen auf einem engen Raum zusammenstellen. — Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. **34**. 39. 18/1.) BLOCH.

Wilhelm Frommel, *Eine neue Gasbürette.* Der App. gestattet eine einfache, sichere Handhabung, da die Bürette dauernd in ihrem Stativ eingespannt bleibt, nach dem Absaugen nur ein einmaliges Eintreten der Absorptionsflüssigkeit nötig und zur Beschleunigung der Absorption kein Schütteln erforderlich ist; der auf Zehntel genau absorbierte Bestandteil kann sofort nach dem Eintreten der Absorptionsflüssigkeit abgelesen werden. Die Konstruktion und Handhabung wird durch zwei Abbildungen erläutert, auf die verwiesen wird. (Chem.-Ztg. **33**. 1302—3. 14/12. 1909.) RÜHLE.

H. du Bois und **G. J. Elias**, *Demonstration einiger neuer Apparate.* 1. *Spektralapparat und Monochromator von großer Dispersion und Lichtstärke.* ZEISS hat einen solchen App. konstruiert, bei dem die Dispersion über das ganze im App. sichtbare Sonnenspektrum über 50° beträgt; auflösende Kraft im Gelbgrün ca. 65 000, Verdoppelung der He-Linie 587 etc., monochromatische Homogenität von der Ordnung einer Angströmeinheit! — 2. *Geradsichtiger, lichtstarker Monochromator.* Dispersion über das sichtbare Gebiet ca. 3,5°; auflösende Kraft 3000—4000; Trennung der Na-Linie noch deutlich; 3 Trommelteile der Mikrometerschraube entsprechen im Blaugrün 1 $\mu\mu$. Bezugsquelle FRANZ SCHMIDT u. HAENSCH, Berlin. — 3. *Verbesserte Halbringelektromagnete.* Das große von HARTMANN und BRAUN, Frankfurt a/M., hergestellte Modell liefert bei Belastung mit ca. 6 Kilowatt ein Feld von ca. 50 Kilogauß; ein kleineres, leichteres Modell ca. 33. — 4. *Magnetooptisch inaktive und negativ drehende Gläser.* Ein 20%ig. Ceritglas ist für gelbes Licht inaktiv, ein 25%ig. ist negativ aktiv. ZEISS, Jena, stellt solche Ceritborosilicatkrongläser her. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 707—10. 15/12. [19/11.] 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie.* (Mit Ausschluß der Radioaktivität). Bericht über die Fortschritte im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. **34**. 81—82. 27/1. 89—91. 29/1.) BLOCH.

Norman Campbell, *Der Äther.* Der Vf. zeigt durch eine eingehende Betrachtung, daß die Anschauungen der meisten Forscher über die Natur des Äthers widerspruchsvoll und unzulänglich sind. Das durch die Beobachtung und das Experiment gestützte Relativitätsprinzip steht mit der Annahme eines ruhenden realen Äthers in Widerspruch. (Philos. Magazine [6] **19**. 181—91. Januar 1910. [September 1909.].) SACKUR.

William Sutherland, *Die fundamentale Konstante der Atomschwingung und die Natur der Dielektrizitätskonstante.* Die Abhandlung enthält Betrachtungen und Rechnungen, die die Rolle der freien Elektronen im Atom betreffen. Es gelingt dem Vf., die BALMERsche Serienformel der *Linienspektra* u. einige andere spektrale Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Ferner werden Formeln für die Dielektrizitäts-

konstante der einzelnen Atome aufgestellt. (Philos. Magazine [6] **19**. 1—25. Januar 1910. [Oktober 1909.] Melbourne.) SACKUR.

William Sutherland, *Molekulardurchmesser.* Bei den früheren Berechnungen des Vfs. (Philos. Magazine [6] **17**. 320; C. **1909**. I. 811) war für N, die Zahl der Molekeln in ccm unter Normalbedingungen, der Wert $4 \cdot 10^{19}$ angenommen worden. Neuerdings geben RUTHERFORD $2{,}77 \cdot 10^{19}$ und PLANCK $2{,}8 \cdot 10^{19}$ an. Deswegen bedürfen die Resultate des Vfs. einer Korrektur, die nunmehr gegeben wird. (Philos. Magazine [6] **19**. 25—26. Januar.) SACKUR.

G. D. Hinrichs, *Berechnung der Atomgewichte: Lösung der Bedingungsgleichung.* Vf. erörtert an der Hand einer graphischen Darstellung die verschiedenen Möglichkeiten, die „Bedingungsgleichung", welche die Beziehung zwischen den At.-Geww. der bei einer einzigen Rk. vorhandenen Elemente ausdrückt, zu lösen (vgl. Moniteur scient. [4] **21**. II. 733; C. r. d. l'Acad. der sciences **145**. 717; **148**. 1760; C. **1907**. II. 1958. 1959; **1909**. II. 950). (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1074—76. [6/12.*] 1909.) GROSCHUFF.

C.-E. Guye und **V. Freedericksz**, *Über die innere Reibung der festen Körper bei niederen Temperaturen.* (Vgl. GUYE, HINTZ, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 136; C. **1908**. II. 1225.) Die bisherigen Resultate der Unterss. über die *innere Reibung* von *Metallen* lassen erwarten, daß diese Eigenschaft in dem Maße nach Null abnimmt, als man sich dem absoluten Nullpunkt nähert. Die Vff. untersuchten daher nach der Methode der Dämpfung von Torsionsschwingungen die innere Reibung bei tiefen Tempp. für verschiedene Metalle. Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

		Silber	*Aluminium*	*Gold*	*Magnesium*	*Eisen*	*Quarz*
Länge des Drahtes		17,2 cm	17,3 cm	17,5 cm	17,3 cm	17,3 cm	17,3 cm
Durchm. des Drahtes		0,6006 mm	0,4872 mm	0,608 mm	0,5904 mm	0,3083 mm	0,612 mm
100°	C_0	**55,78**	**54,84**	**21,40**	**62,26**	**1,165**	—
	$\alpha \cdot 10^5$	11,32	0,525	37,1	2,33	0	—
	T	1,808″	2,820″	1,828″	2,554″	3,747″	—
	$N \cdot 10^{-11}$	2,713	2,403	—	1,740	7,952	—
50°	C_0	**33,02**	**13,86**	**7,506**	**18,60**	**0,3830**	**18,51 (?)**
	$\alpha \cdot 10^5$	13,33	0,26	11,3	0,450	0	1,60
	T	1,770″	2,755″	1,814″	2,502″	3,736″	1,407″
	$N \cdot 10^{-11}$	2,834	2,530	—	1,818	7,964	2,259
0°	C_0	**20,88**	**1,638**	**4,654**	**6,630**	**0,2510**	**0,971**
	$\alpha \cdot 10^5$	7,19	0	5,63	0	0	4,69
	T	1,759″	2,714″	1,819″	2,488″	3,710″	1,408″
	$N \cdot 10^{-11}$	2,872	2,610	—	1,840	8,133	2,255
−80°	C_0	**5,020**	**0,3116**	**4,462**	**4,490**	**0,1499**	**1,163**
	$\alpha \cdot 10^5$	13,72	2,14	6,91	0,887	0	13,9
	T	1,724″	2,670″	1,805″	2,445″	3,679″	1,415″
	$N \cdot 10^{-11}$	2,993	2,705	—	1,911	8,298	2,233
−196°	C_0	**1,636**	**0,2030**	**8,126**	**8,128**	**0,08404**	**1,023**
	$\alpha \cdot 10^5$	48,8	4,73	5,73	0	0	1,93
	T	1,694″	2,622″	1,792″	2,402″	3,658″	1,425″
	$N \cdot 10^{-11}$	3,175	2,813	—	1,983	8,403	2,201

Darin ist C_0 der Dämpfungskoeffizient, reduziert auf unendlich kleine Schwingungen; α der Koeffizient der Änderung von C mit der Amplitude; T die Oszillationsperiode; N den zweiten Elastizitätmodul. Aus den Daten geht hervor,

daß Ag, Al u. Fe einen Koeffizienten C_0 besitzen, der mit sinkender Temp. kleiner wird. Für Al speziell ist C_0 bei der Temp. der fl. Luft 274 mal kleiner als bei der des kochenden Wassers. Ob C_0 beim absoluten 0-Punkt gleich 0 wird, erscheint zweifelhaft. Beim Mg und Au ist möglicherweise das anormale Steigen von C_0 bei —196° nur vorübergehend; nur Verss. bei tieferer Temp. können darüber Aufklärung bringen. Die Änderung von α erfolgt nicht immer parallel mit der von C_0 (Ag und Al!). Während die Elastizitätsmoduln der Metalle mit sinkender Temp. größer werden, nehmen die des Quarzes mit sinkender Temp. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1066—69. [6/12.* 1909.].) BUGGE.

Paul Rohland, *Die Kolloidstoffe in den Tonen. II.* Im Gegensatz zu den Ausführungen von KEPPELER verwahrt sich Vf. gegen die Beschuldigung, die Verdienste anderer Forscher nicht anerkannt zu haben (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 781; C. **1909**. II. 1785). Er hebt nochmals seine eigenen Arbeiten über die Tone hervor. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 9—10. 1/1. 1910. [26/11. 1909.] Stuttgart. Inst. für Elektrochem. u. Techn. Chem. der Technischen Hochschule.) SACKUR.

Gustav Keppeler, *Erwiderung auf den voranstehenden Artikel des Herrn Rohland.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Die Arbeiten von Herrn ROHLAND sind gering einzuschätzen, weil sie nicht einen einzigen neuen Vers. enthalten. Die eigenen Arbeiten des Vfs. haben dagegen auch schon technisch wertvolle Resultate gezeitigt. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 10. 1/1. 1910. [4/12. 1909.] Hannover.) SACKUR.

Lord Rayleigh, *Bemerkung über die Regelmäßigkeit der Struktur wirklicher Krystalle.* Man spricht den Krystallen gewöhnlich mathematische Regelmäßigkeit zu, und doch besitzen die Krystalle gewöhnlich nicht diese ideale Form. So sind z. B. die in der Natur vorkommenden Krystallflächen im allgemeinen keine vollkommenen Ebenen. Der Vf. untersucht, ob dünne Glimmerplättchen eine vollkommen gleichmäßige u. ebene Oberfläche besitzen. Es gelang ihm, einige Proben zu finden, die den höchsten Ansprüchen auf ebene Oberfläche und gleichmäßige Dicke genügen. Diese Plättchen wurden in Stücke geschnitten und durch Ausmessung der Oberfläche und des Gewichtes auf ihre Dicke untersucht. Bei einer Dicke von 0,012 Zoll differierte die Dicke der aus derselben Probe geschnittenen Stücke um nicht mehr als $^1/_{1000}$. (Philos. Magazine [6] **19**. 96—99. Januar.) SACKUR.

E. Biron und B. Afanasjew, *Untersuchungen der Cadmiumchloridkonzentrationsketten.* In Fortsetzung und Ergänzung der Unterss. von BIRON (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1506; **40**. 79; C. **1908**. I. 1032. 1444) hatten Vff. weitere Messungen der EMKK. von Cadmiumchloridkonzentrationsketten ausgeführt, wobei Ketten mit Überführung des Kations wie auch ohne Überführung studiert wurden. Besondere Sorgfalt verwendeten Vff. auf Beseitigung des schädlichen Einflusses der Luft. Die Messungen selbst wurden bei 20,0° mit einer Genauigkeit von ±0,000 03 Volt ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind graphisch in Figur 18 dargestellt, welche die Abhängigkeit der EMKK. der betreffenden Ketten von der Konzentration derselben veranschaulicht (Bezugselektrolyt eine 1,0036 äquivalente $CdCl_2$-Lsg.). Als Abszissen

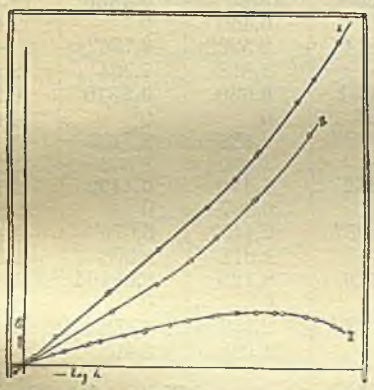


Fig. 18.

sind Logarithmen der Grammzahl $CdCl_2$ pro 1 g W. (h) und als Ordinaten die zugehörigen EMKK aufgetragen worden. Kurve I. bezieht sich auf Ketten ohne Ionenüberführung, Kurve II. auf Ketten mit Überführung des Kations u. Kurve III. auf Ketten mit Überführung des Anions. Entgegen den Angaben von T. GODLEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1902**. 146; C. **1902**. I. 1312) verläuft Kurve I. ganz regelmäßig, ohne irgend welche Biegungen.

Auf Grund dieser Zahlendaten brechnen Vff. nach dem von BIRON bereits früher angegebenen Verf. die Überführungszahlen der Anionen U_a und Kationen U_k. Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung dieser Werte, wobei noch unter h die Konzentrationen der Lsgg. in Grammen $CdCl_2$ pro 1 g W. und unter U'_a die nach dem HITTORFschen Verf. ermittelten Überführungszahlen des Anions angeführt wurden.

h	0,110	0,179	0,250	0,370	0,501	0,708	0,880	0,995
U_a	0,65	0,66	0,71	0,81	0,87	0,96	1,06	1,10
U_k	0,37	0,33	0,28	0,25	0,16	0	—0,03	—0,15
$U_a + U_k$ . . .	1,02	0,99	0,99	1,06	1,03	0,96	1,03	0,95
U'_a	0,62	0,67	0,71	0,80	0,89	1,02	1,14	1,22.

Die Abweichungen der Summen $U_a + U_k$ von Eins finden ihre Erklärung in den bedeutenden Versuchsfehlern. Aus der Übereinstimmung der gemessenen U_a-Werte mit denjenigen nach dem HITTORFschen Verf. ermittelten U'_a-Werten schließen Vff., daß in konz. Lsgg. dieselben Diffusionsvorgänge wie in verd. stattfinden, und daß auf sie die NERNSTsche Diffusionstheorie der Elektrolyte in ihrem ganzen Umfange anwendbar ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1175—82. 24/11. 1909. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

E. M. Wellisch, *Die Theorie der kleinen Ionen.* Nach SUTHERLAND und dem Vf. (Philos. Magazine [6] **18**. 341; C. **1909**. II. 1298) bestehen die durch *Röntgenstrahlen erzeugten Gasionen* aus einem einzigen Molekül. Während aber der Vf. die geringe Beweglichkeit dieser Ionen durch die große Zahl ihrer Zusammenstöße erklärt, nimmt SUTHERLAND einen neuen Typ von Viscosität für diese Ionen an. Der Vf. sucht zu zeigen, daß diese Annahme überflüssig ist. (Philos. Magazine [6] **19**. 201—3. Januar 1910. [10/11. 1909.] Cavendish Lab. Cambridge.) SACKUR.

André Léauté, *Mathematisches Studium der Erwärmung eines Leiters, der von einer sehr schnellen oszillatorischen Entladung durchlaufen wird.* Der Vf. leitet die mathematischen Bedingungen der S. 404 besprochenen Erscheinungen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1064—66. [6/12.* 1909].) BUGGE.

Edmond Bauer und **Marcel Moulin**, *Über die Konstante des Stefanschen Gesetzes.* Der von KURLBAUM gefundene Wert für σ ($5{,}32 \times 10^{-12}$; vgl. Ann. der Physik [3] **65**. 754) ist zu klein, der von FÉRY ermittelte ($6{,}3 \times 10^{-12}$; vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] **17**. 267; C. **1909**. II. 958) wahrscheinlich zu groß. Die Vff. finden, indem sie die Versuchsfehler der bisher benutzten Methoden ausschalten, für σ den Wert $6{,}0 \times 10^{-12}$ Watt pro qcm und Grad (Genauigkeit ca. 1%). Wählt man für die Konstante $\lambda_m \cdot T$ des WIENschen Gesetzes den Wert 2940, so führt die PLANCKsche Theorie für den Wert der *Atomladung* zu der Zahl $5{,}3 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 988—90. [29/11.* 1909].) BUGGE.

T. S. Patterson, *Über Herrn Dolezaleks Abhandlung: Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen.* Der Teil V der Abhandlung von DOLEZALEK (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 727; C. **1909**. I. 57; D.D. der Gemische von *Chloroform* u.

Aceton) enthält nach Vf. einige Rechenfehler. Aus den D.D. von Chlf. u. Aceton berechnet sich für die Mischung mit 50,83 Mol. Chlf. D. 1,159 (statt 1,142), der Unterschied gegen den experimentellen Wert 1,161 ist dann aber sehr gering, und ein Grund für die Annahme einer unter starker Kontraktion sich bildenden *Chloroform-Acetonverbindung* nicht mehr vorhanden. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 572—74. 24/12. [18/7.] 1909. Glasgow. Univ.) GROSCHUFF.

C. C. Hutchins, *Eine neue Methode der Lichteffektmessung.* Vf. setzt die Beziehungen auseinander, welche bestehen zwischen der Energiekurve (bezw. deren sichtbarem und unsichtbarem Teile) einer Lichtquelle, derjenigen nach Einschaltung einer Wasserzelle und derjenigen nach Einschaltung einer gleichen Zelle gefüllt mit einer undurchsichtigen, aber für Ultrarot durchlässigen wss. Lsg. (Kaliumpermanganat). Mit Hilfe der dabei erhaltenen Gleichungen und galvanometrischen Bestst. erhielt er bei verschiedenen Verss. sehr gut übereinstimmende Resultate. Bezüglich des theoretischen Teiles u. des angewendeten App. muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 529—32. Dez. 1909. BOWDOIN College.) ETZOLD.

H. Merczyng, *Studien über sehr kurze elektromagnetische Wellenlängen. Anomale Reflexion und Dispersion der Flüssigkeiten.* Der Vf. operierte mit elektromagnetischen Wellen von der Wellenlänge $\lambda = 4,5$ cm. Er bestimmte für eine Anzahl von Fll. nach der Reflexionsmethode den Brechungsindex n und daraus nach der Gleichung: $n^2 = D$ die *Dielektrizitätskonstante D*. Auf Einzelheiten der Messungsmethode kann nicht eingegangen werden. Die Resultate sind folgende: *Glycerin*, $D = 16,8$ (für optische Wellen $D = 2,1$, für sehr lange elektrische Wellen $D = 56$). *Methylalkohol*, $D = 29,4$ (für optische Wellen $D = 1,8$, für lange elektrische $D = 32—33$). *Amylalkohol*, $D = 3,31$ (für optische Wellen $D = 1,9$, für lange elektrische $D =$ ca. 16). *Essigsäure*, $D = 3,5$ (für optische Wellen $D = 1,9$, für lange elektrische $D = 9,7$). *Anilin*, $D = 4,36$ (für optische Wellen $D =$ ca. 2,5, für lange elektrische $D =$ ca. 7,4). *Äthyläther*, $D = 3,26$ (für optische Wellen $D = 1,9$, für lange elektrische $D = 4,25$). (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 981—83. [29/11.* 1909].) BUGGE.

Max Iklé, *Wärmelehre.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet vom 1. April bis Ende November 1909 (mechanisches Wärmeäquivalent, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Temperaturmessung, Calorimetrie, spezifische Wärme fester und fl. Körper, Schmelzwärme, Wärmeleitfähigkeit von Metallen, festen Nichtmetallen u. Gasen). (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 1—10. 15/1.) BLOCH.

Walter P. White, *Schmelzpunktbestimmung.* Vf. gibt folgende Resultate: 1. Die *Schmelz- u. Gefrierpunktskurven* verlaufen fast immer schief, d. h. sie zeigen nicht den von der Theorie verlangten scharfen Temperaturknick, sondern eine Strecke, innerhalb deren die Temp. beständig steigt oder fällt. — 2. Bei den Schmelzpunktskurven wird der schiefe Verlauf in erster Linie durch das infolge von Verunreinigungen eintretende allmähliche Schmelzen hervorgerufen. Der wahre F. ist das obere Ende des schiefen Teiles der Kurve. — 3. Die Schmelzverzögerung einiger sehr viscoser Substanzen (hauptsächlich B- u. Si-Verbb.) ist auch eine gelegentliche u. alsdann wichtige Ursache jener Schiefheit. Die experimentelle Best. des Verhaltens beim Schmelzen u. Erstarren birgt eine ganze Reihe von weiteren Ursachen. — 4. Die Best. der Schmelzkurve schließt notwendigerweise zwei Faktoren ein: die Wärmeerhöhung u. die Wärmezufuhr; die letztere ist von dem Temperaturunterschiede des Ofens u. der schmelzenden Charge abhängig, ändert sich dieselbe,

so wird die Kurve in charakteristischer, leicht zu verbessernder Weise verzerrt. Das häufigste u. deutlichste Beispiel ist, wo man die Ofentemp. fortgesetzt steigen und fallen läßt, während die schmelzende oder erstarrende Substanz sich fast auf demselben Punkte hält. — 5. E., im Beginn des Intervalls, wo die Charge relativ gleichmäßige Temp. aufweist, ist leichter zu beobachten als F., läßt aber bei stattfindender Unterkühlung keine Best. zu. — 6. F., am Ende des Intervalls, ist, falls nicht umgerührt wird, Unsicherheiten ausgesetzt. Dieselben rühren von ungleichmäßiger Temperaturverteilung her, erstens nämlich besteht notwendigerweise eine Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren u. dem Äußeren der Charge; dieselbe ist bei starken Chargen von bedeutendem Einfluß, kann aber bei schwachen vernachlässigt werden. Weitere Temperaturdifferenzen, welche in verschiedenen Unregelmäßigkeiten des h. Flusses u. in der Wärmeleitung im Thermoelement begründet sind, können praktisch dadurch ausgeglichen werden, daß die Chargen u. das Thermoelement klein gewählt werden. — 7. Der durch die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze in die Ablesungen an unverhüllten Thermoelementen gebrachte Fehler kann bei kleinen Chargen vernachlässigt werden. — 8. Beschmutzte Elemente geben falsche Ablesungen und vergrößern die Schiefe in den Kurven. — 9. Differenziation und Diathermansie vergrößern wahrscheinlich die Schiefheit der Kurven. — 10. Bis zu 800° stimmten die Schmelzen bis auf 0,5° überein. Bei hohen Tempp. blieb eine Schiefheit in den Kurven um 0,5—1,5°, deren Ursache noch festzustellen ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 453—73. November 1909. Geophys. Laboratory, CARNEGIE Institution, Washington.) ETZOLD.

Walter P. White, *Schmelzpunktbestimmungen bei hohen Temperaturen.* Platinwiderstandsöfen einfacher Konstruktion eignen sich für F.-Beststt. bis zu 1600°, doch sind besondere Vorrichtungen erforderlich, wenn durchaus gleichmäßige Ofentemp. verlangt wird. Kleine Chargen (2,5 g) geben scharfe F.-Beststt., sind ökonomisch u. bequem in der Handhabung. In vielen Fällen ist die Verwendung eines zweiten Thermoelementes zur Best. der Ofentemp. über der Charge von Vorteil. Die Messung u. Regulierung der Wärmezufuhr ist für genaue F.-Beststt. höchst wichtig. Methoden über Behandlung, Isolierung u. Reinhaltung der Thermoelemente unter verschiedenen Bedingungen sind im Original angegeben. FF. sehr viscoser Substanzen werden am besten durch langsames Erhitzen bestimmt. Die Schmelzwärme kann aus den Schmelzkurven angenähert durch Messen der Ofentemp. bestimmt werden, doch zeigen sich da hin u. wieder noch nicht erklärte Fehlerquellen. Schwache u. träge eintretende Wärmeeffekte werden durch rasche, energische Wärmezufuhr u. die genaueste Regulierung des Ofens und Temperaturmessung bestimmt. Zur genauen Feststellung eutektischer Punkte mit Hilfe thermischer Mittel ist die Best. kleiner Rückstände der überschüssigen Komponente erforderlich, dabei ist die Verwendung eines neutralen Körpers häufig von Nutzen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 474—89. Nov. 1909. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

Anorganische Chemie.

Jas. Lewis Howe, *Neuere Arbeiten über anorganische Chemie.* Übersicht über die in den Jahren 1908 und 1909 veröffentlichten anorganischen Arbeiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1284—1305. Dez. 1909. **32**. 79—80. Jan. 1910. Lexington, Va. Washington and Lee Univ.) ALEXANDER.

A. Stock, *Über das sogenannte Phosphorsuboxyd, P_4O.* Vf. hält die Existenz des P_4O (vgl. GUTBIER, Sitzungsber. der physik.-mediz. Sozietät Erlangen **40**. 176

bis 183; C. **1909**. II. 1837; vgl. auch K. WEIDNER, Inaug.-Dissert. Erlangen 1909) nicht für erwiesen, solange nicht der experimentelle Beweis dafür erbracht ist, daß die Verb. keinen an P gebundenen H enthält. (Chem.-Ztg. **33**. 1354. 29/12. 1909.) ALEFELD.

H. W. Woudstra, *Die physikalische Chemie der Metalle und Legierungen.* Besprechung einschlägiger Theorien und Untersuchungsmethoden unter besonderer Berücksichtigung technisch wichtiger Fälle. (Chemisch Weekblad **7**. 15—28. 8/1. 1909. Helder.) HENLE.

P. V. Bevan, *Das Absorptionsspektrum von Kaliumdampf.* WOOD hat die Hauptserienlinien des *Natriums* in dem Absorptionsspektrum seines Dampfes nachgewiesen (Philos. Magazine [6] **18**. 530; C. **1909**. II. 1966). Der Vf. beobachtet die gleiche Erscheinung in *Kalium*dampf. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe oder ein Bogen, dessen Licht durch ein mit Quarzfenstern versehenes Eisenrohr, das den Dampf enthielt, auf einen Quarzspektrographen fiel. Die Absorptionsbanden des Natriums stehen in enger Beziehung zu denen des Kaliums, da offenbar der Absorptionsmechanismus in beiden Elementen ein ähnlicher ist. Bei den vier ersten Linien der Hauptserien konnte anomale Dispersion beobachtet werden. (Philos. Magazine [6] **19**. 195—200. Januar.) SACKUR.

Robert Pohl, *Der lichtelektrische Effekt der Alkalimetalle im polarisierten Licht in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge.* Vgl. S. 331. Die Ausnahmestellung der fl. Alkalimetallegierungen in bezug auf ihren lichtelektrischen Effekt im polarisierten Licht ist nicht durch ihren fl. Zustand erklärt, da sich Quecksilber anders verhält. — Der Vf. untersucht fl. Alkalioberflächen in den verschiedenen Spektralbezirken einer Quecksilberhochdrucklampe. Er arbeitet mit zwei *Natrium-Kaliumröhren*, die mit Argon oder Wasserstoff von wenigen Zehntel mm Druck gefüllt sind; die eine Röhre besteht ganz aus Glas, die andere trägt auf einem zylinderförmigen Ansatz ein Quarzfenster. Sind E_p und E_s die Größe des lichtelektrischen Stromes für den Fall, daß der elektrische Vektor in der Einfallsebene liegt oder zu ihr senkrecht steht, so ist bei 60° Einfallswinkel $\frac{E_p}{E_s} = 10—12$, wenn das sichtbare Licht einer Nernst- oder einer Quecksilberlampe wirkt. Bei Zulassung der kürzeren Wellen zwischen 390 und 330 $\mu\mu$ sinkt das Verhältnis bis auf 5. Wenn Wellenlängen unter 300 $\mu\mu$ in Frage kommen, sinkt $\frac{E_p}{E_s}$ so erheblich, daß man für dieses Gebiet Werte zwischen 1 und 3 annehmen muß, ähnlich wie sie für die nur ultraviolett empfindlichen Metalle gefunden sind. In jenem Gebiet verschwindet also die Ausnahmestellung der Alkalimetalle. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 715—22. 15/12. [Nov.] 1909. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

de Forcrand, *Über die Hydrate des Rubidiums und Caesiums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1252; **149**. 719; C. **1906**. II. 206; **1910**. I. 9.) Erhitzt man eine Lsg. von RbOH über 100° bis zum ruhigen Fließen, so gelangt man in allen Fällen zum Hydrat $RbOH \cdot H_2O$, F. 145°, welches bis 315° beständig ist und bei dieser Temp. in RbOH übergeht. $KOH \cdot H_2O$ schm. bei 143°. Läßt man eine konz. Lsg. von RbOH dagegen bei 15° über H_2SO_4 verdunsten, so gelangt man zu Krystallen von der Zus. $RbOH \cdot 2{,}10\,H_2O$, welche ein etwas Mutterlauge einschließendes Hydrat $RbOH \cdot 2H_2O$ vorstellen dürften. F. 45—46°, während das Hydrat $KOH \cdot 2H_2O$ bei 35,5° schm. Lösungswärme des Hydrats $RbOH \cdot 2H_2O$ bei 15° $-0{,}646$ Cal., des Hydrats $RbOH \cdot H_2O$ $+3{,}702$ Cal., des RbOH $+14{,}264$ Cal. Die Fixierung von

H_2O fl., bezw. fest durch RbOH bewirkt +10,562, bezw. +9,132 Cal., diejenige durch $RbOH \cdot H_2O$ +4,348, bezw. +2,918 Cal., während KOH u. $KOH \cdot H_2O$ die Werte +9,45 und +8,02, bezw. +3,04 und +1,61 Cal. liefern. Wasserreichere Hydrate des RbOH ließen sich nicht erhalten, auch dürften mehrere der in der Literatur sich findenden wasserreichen Hydrate des KOH Krystalle des Dihydrats sein, welche mehr oder weniger Mutterlauge zurückhalten.

Das in analoger Weise erhältliche Hydrat $CsOH \cdot H_2O$ schm. bei 180° u. geht bei 400° in CsOH über. Die Fixierung von H_2O fl., bezw. fest durch CsOH ruft +12,106, bezw. +10,676 Cal. hervor. Ein Dihydrat $CsOH \cdot 2H_2O$ ließ sich wider Erwarten nicht gewinnen. — Bei 15° enthalten die konz. Lsgg. 46,36% NaOH, 50,48% KOH, 64,17% RbOH, 70,41% CsOH. Diese Lsgg. entsprechen den Formeln $NaOH \cdot 2{,}57 H_2O$, Lösungswärme bei 15° +3,69 Cal., $KOH \cdot 3{,}06 H_2O$, Lösungswärme +2,41 Cal., $RbOH \cdot 3{,}18 H_2O$, Lösungswärme +2,60 Cal., $CsOH \cdot 2{,}16 H_2O$, Lösungswärme +3,08 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1341—44. [27/12.* 1909].)
DÜSTERBEHN.

C. Auer v. Welsbach, *Zur Zerlegung des Ytterbiums.* (Vgl. WENZEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 119; C. **1909**. II. 1525.) Durch ausführliche Zitate aus seinen Publikationen im Anzeiger und in den Sitzungsberichten der mathemat.-naturwissenschaftl. Klasse der K. österr. Akad. der Wissensch. weist Vf. gegenüber URBAIN seine Priorität bezüglich der Zerlegung des Ytterbiums nach. Die Atomgewichte der neuen Elemente *Cassiopeium* und *Aldebaranium* (*Neo-Ytterbium* und *Lutecium* von URBAIN) sind Cp = 174,28 und Ad = 172,52. (Monatshefte f. Chemie **30**. 695—700. 31/12. [14/10.*] 1909.) HÖHN.

N. Konstantinow, *Über Phosphorverbindungen des Eisens* (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 405; C. **1909**. I. 346). Angesichts der eminenten praktischen Bedeutung des Eisens wurden auch seine Phosphorverbb. eingehender als diejenigen anderer Metalle untersucht. Bereits in den Jahren 1780—81 hatten J. MEYER u. T. BERGMANN das Phosphid Fe_3P aus kaltbrüchigem Eisen isoliert u. durch spätere Unterss. von BERZELIUS, STRUVE, FREESE, MARONNO, SCHRÖTTER, ROSE, SIDOT, SCHNEIDER, CARNOT u. a. wurde eine ganze Schar weiterer Atomverbb., von der Zus. Fe_2P_3, Fe_8P_4, FeP, Fe_4P_3, Fe_2P und Fe_4P festgestellt. In neueren Zeiten hatten sich mit den Phosphoreisenverbindungen am eingehendsten GRANGER (Ann. Chim. et Phys. [7] **14**. 5; C. **98**. I. 1262) und STEAD (Journ. of the Iron and Steel Instit. **58**. 60) beschäftigt. Auf Grund seiner metallographischen Untersuchungen teilt STEAD die Eisen-Phosphor-Legierungen in vier Gruppen ein: in Legierungen mit dem Phosphorgehalt von 0—1,7%, die feste Lsgg. des Fe_3P in Eisen darstellen, in Legierungen mit 1,7—10,2% P, darstellend ein Gemisch feuerfester Lsgg. mit dem Eutektikum, weiter in Legierungen mit 10,2—15,58% P, bestehend aus dem Phosphid Fe_3P und Eutektikum und in Legierungen mit 15,58—21,6% P, die ein Gemisch der beiden Phosphide Fe_3P und Fe_2P darstellen. Vf. versuchte, die Ergebnisse der STEADschen Unterss. nach der thermometrischen Methode zu vervollständigen. Inzwischen ist eine derartigen Prüfung und Ergänzung von SAKLATWALLA (Metallurgie **5**. 331; C. **1908**. II. 224) veröffentlicht worden. Da aber das vom Vf. ermittelte Erstarrungsdiagramm der Phosphor-Eisen-Legierungen wesentliche Unterschiede von demjenigen von SAKLATWALLA aufweist, so hält Vf. die Mitteilung seiner Unterss. nicht für überflüssig.

Das Schmelzen der betreffenden Legierungen hatte er in Magnesittiegeln in Kryptolöfen ausgeführt und die Abkühlungstempp. mittels des Registrierpyrometers von KURNAKOW aufgenommen. Das auf diese Weise erhaltene Diagramm der Phasengleichgewichte, abgebildet in Fig. 19, setzt sich in dem Konzentrationsintervall von 0—21 Gew.-% P aus drei Kurvenzweigen zusammen, und zwar aus der Lös-

lichkeitskurve $A\,B$ der festen Lsgg. des Fe_3P in Eisen, aus der Löslichkeitskurve $B\,C$ des Phosphids Fe_3P u. aus der Löslichkeitskurve $C\,D$ des zweiten Phosphids Fe_2P. Die Grenzkonz. der Mischkrystalle beträgt 1,7 Gew.-% P, und die entsprechenden Legierungen zeigen eine grobkrystallinische Struktur. Das Eutektikum B liegt bei 1020° und dem Gehalt von 10,0% P. Punkt C bei 1155° u. 15,5% P entspricht der Umwandlungstemp. des Phosphids Fe_3P, der rhomboidale blätterige Krystalle bildet. Das Dystektikum D bei 1350° und 21,4% P stellt den F. des Phosphids Fe_2P dar. In dem Konzentrationsintervall von 15,60—21,0% P treten beim Abkühlen der betreffenden Schmelzen sehr leicht Überkaltungserscheinungen ein, die Umwandlungslinie wird übersprungen, und die unterkühlten Schmelzen fangen erst gegen 945°, der Temp. des metastabilen Eutektikums B', vollständig zu einem eutektischen Gemische $Fe_2P + FeP^{0-3,12}$ zu erstarren an. Hierdurch wird aber gleichzeitig auch die Ausscheidung des zweiten Phosphids Fe_3P eingeleitet, die Temp. steigt plötzlich bis gegen 1200°, und die ganze M. wandelt sich in das stabile eutektische Gemisch $Fe_3P + FeP^{0-3,12}$ um.

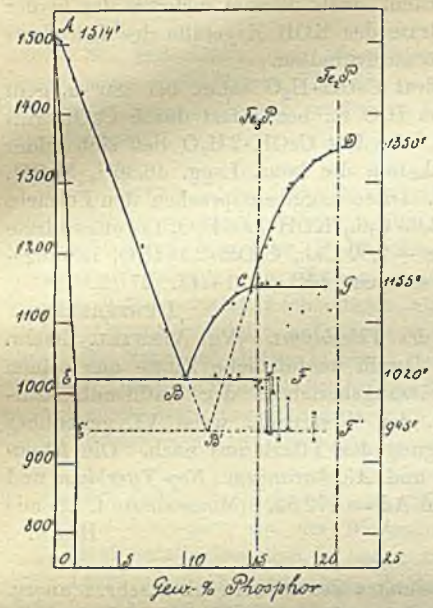


Fig. 19.

Diese Unterkühlungserscheinungen und die durch dieselben verursachten Erniedrigungen der wahren eutektischen Temp. (1020°) hatten wahrscheinlich SAKLATWALLA zur Annahme einer zweiten eutektischen Linie in dem Konzentrationsgebiet von 16—20% P verleitet. Ebenso konnte Vf. das von SAKLATWALLA in dem Konzentrationsgebiet von 2—5% P beobachtete Sinken der eutektischen Linie $E\,F$ von 1020° auf ca. 886° nicht bestätigen. Dagegen stimmen die Ergebnisse der thermometrischen und auch mkr. Unterss. des Vf. mit den Schlußfolgerungen der STEADschen Arbeit vollkommen überein.

Verbindungstypus:	M_3R	M_5R_2	M_2R	M_3R	MR	MR_2
Mn	—	Mn_5P_2	(Mn_2As)	Mn_3Sb_2	(MnP)	—
	—	—	Mn_2Sb	—	MnAs	—
Fe	Fe_3P*	—	Fe_2P	Fe_3As_2	FeAs	$FeAs_2$*
	—	—	Fe_2As	Fe_3Sb_2	—	$FeSb_2$
Co	—	Co_5As_2	Co_2P	Co_3As_2	CoAs	$CoAs_2$*
	—	—	Co_2As	—	CoSb	$CoSb_2$
Ni	Ni_3P	Ni_5P_2	Ni_2P	Ni_3As_2	NiAs*	$NiAs_2$*
	(Ni_3Sb)	Ni_5As_2	—	—	NiSb	$(NiSb_2)$
	—	(Ni_5Sb_2)	—	—	—	—
Cu	Cu_3P	Cu_5P_2	Cu_2Sb	—	—	—
	Cu_3As*	Cu_5As_2	—	—	—	—
	Cu_3Sb	—	—	—	—	—

Durch die Arbeiten der letzten Jahre über die Phosphide, Arsenide u. Antimonide der Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems wurde die Zahl der Typen dieser Verbb. bedeutend erweitert. Obige Tabelle gibt eine Über-

sicht derselben, wobei die in der Natur vorkommenden Metallide durch ein Sternchen gekennzeichnet wurden.

Die größte Mannigfaltigkeit der Verbindungstypen weisen die typischen Elemente der Eisengruppe Fe, Co u. Ni auf. Die stabilste Form der Phosphide entspricht dem Typus M_3R, dagegen der Arsenide und Antimonide dem metallärmeren Typus MR_2. Dieser letzte Typus scheint auch der verbreitetste unter den natürlich vorkommenden Metalliden zu sein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1220 bis 1240. 24/11. 1909. Petersburg. Polytechn. Inst.) v. ZAWIDZKI.

E. Rutherford, *Wirkung der α-Strahlen auf Glas.* JOLY hat gezeigt (Philos. Magazine [6] **13**. 381), daß in manchen Glimmern gefärbte Ringe vorkommen, und daß diese in ihrem Zentrum einen kleinen Krystall eines radioaktiven Elementes besitzen. Die Färbung rührt von der Ausstrahlung der α-Partikeln her, u. der Durchmesser des Kreises ist gerade so groß (0,04 mm) wie der Wirkungsbereich der α-Strahlen vom Radium C in dem betreffenden Material. Dem Vf. ist es gelungen, dieselbe Erscheinung in Glas nachzuweisen. Eine große Quantität Radiumemanation war längere Zeit in eine Glascapillare eingeschlossen. Nach der Zerstörung der Emanation zeigte sich, daß sich um das innere Lumen der Capillare eine rötliche Färbung im Glase bemerkbar machte. Die Dicke der gefärbten Zone war überall gleich groß und betrug 0,039 mm. Ihre Grenze gegen das gewöhnliche Glas war sehr scharf, da, wie eine Best. ergab, der Brechungsexponent des veränderten Glases um einige 10000 stel höher als der des unveränderten Glases war. Der Wirkungsbereich der α-Strahlen des Radium C beträgt in Glas etwa 0,041 mm. Diese Übereinstimmung mit der Erfahrung macht es zweifellos, daß die Färbung auf die Einw. der α-Strahlen zurückzuführen ist. (Philos. Magazine [6] **19**. 192 bis 194. Januar.) SACKUR.

Walter Makower und **Sidney Russ**, *Der Rückstoß von Radium C durch Radium B.* Die Vff. haben in einer vorhergehenden Abhandlung gezeigt, daß bei der Umwandlung von Ra B in Ra C die Atome dieses letzteren durch Rückstoß eine Geschwindigkeit bekommen, die der der β-Strahlen von Ra B entgegengesetzt ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A **82**. 205; C. **1909**. I. 1970.) Sie untersuchen nunmehr diese Erscheinung näher und stellen fest, daß es kaum möglich ist, durch die Rückstoßmethode ganz reines Ra C darzustellen, wahrscheinlich weil bei der gleichzeitigen Umwandlung von Ra C in Ra D stets auch Atome von Ra B mechanisch mit fortgeschleudert werden. Der Betrag der Ra C-Atome, die eine der Strahlenquelle im Vakuum gegenübergestellten Platte treffen, ist sehr gering und nimmt mit dem Abstande dieser Platte rasch ab. Die kinetische Energie der abgeschleuderten Ra C-Atome kann man aus der Absorption berechnen, die sie bei Verss. unter vermindertem Druck erleiden. Die Absorption ist geringer und die Energie demnach größer, als sich nach theoretischen Überlegungen erwarten ließ. Eine Ablenkung der Ra C-Atome durch ein elektrisches Feld konnte nicht festgestellt werden. Entweder besitzen sie also keine elektrische Ladung oder eine sehr große kinetische Energie. (Philos. Magazine [6] **19**. 100—15. Jan.) SACKUR.

H. Baubigny, *Über die Wirkung der Wärme und des Lichtes auf Silbersulfit und seine Alkalidoppelsulfite. Bestimmung der Ausbeute an Dithionsäure.* Der Vf. hat die Wrkg. der Wärme auf Silbersulfit und seine Alkalidoppelsalze analytisch verfolgt und hat dabei die früheren Resultate (vgl. S. 244) bestätigen können. Er hat es durch Einw. von SO_2-Gas auf $AgNO_3$-Lsg. dargestellt und mit ausgekochtem W. gewaschen. Es hat die normale Zus. Ag_2SO_3 und ist kaum l. in W. (weniger als 1 : 20000). Es wurde stets in feuchtem und frisch dargestellten Zustand ver-

wendet. Die Umwandlung durch Wärme erfolgt zu 89,84% in Dithionat und nur zu 10,16% in Sulfat. Im geschlossenen Rohr, wo das Entweichen des gebildeten SO_2-Gases nicht möglich ist, wirkt dieses zersetzend auf die gebildete Dithionsäure und vermehrt so die Menge der H_2SO_4. — Die Alkalidoppelsulfite zers. sich zu etwa 97,5% in Dithionat und nur zu 2,5% in Sulfat. — Das Licht zeigt die gleiche zersetzende Wrkg. wie die Wärme u. das ist die Ursache der Unbeständigkeit des Silbersulfits in der Kälte bei Ggw. von W. Geschützt vor Licht bleibt es unverändert und rein weiß, während es sich im diffusen Licht, besonders beim Schütteln, nach und nach schwärzt. Die Zers. erfolgt im Licht viel langsamer als in der Wärme. — Auch im geschlossenen Gefäß fand der Vf. unter den Umwandlungsprodd. Dithionsäure in beträchtlich größerer Menge als H_2SO_4. Zur *Best. der Dithionsäure* dampfte der Vf. die Lsg. mit Soda u. Salpeter ein, wodurch sie zu Sulfat oxydiert wurde und calcinierte den Rückstand bei 300—400°. Königswasser oder Brom bei 100° wirken in stark verd. Lsg. nur unvollständig oxydierend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 858—60. [15/11.* 1909]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 51—55. 20/1. 1910. [30/11.] 1909.) BLOCH.

Joseph Knox, *Über die Löslichkeit von Wismuttrisulfid in Alkalisulfiden und von Wismuttrioxyd in Alkalihydroxyden.* Nach STILLMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 683; C. **96**. II. 687) löst sich Bi_2S_3 beträchtlich in Na_2S, nach STONE (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 1091; C. **97**. I. 279), der dieses Resultat bestätigte, wird mit Alkalisulfid nur wenig oder überhaupt nichts gelöst, wenn Bi aus saurer Lsg. als Sulfid gefällt war. Der Vf. untersuchte diese Rk. genauer u. die Beziehung zwischen der Löslichkeit und der Konzentration. Sowohl käufliches, als selbst hergestelltes Wismutsulfid wurde durch Extraktion mit CS_2 von S befreit, bei 100—110° getrocknet und in einem Thermostaten bei 25° mit einer Na_2S-(K_2S)-Lsg. (bis zum Gleichgewicht) geschüttelt, die aus H_2S-freiem NaSH (KSH) und NaOH (KOH) hergestellt war. Alle Operationen wurden soweit als möglich in einer H-Atmosphäre ausgeführt. 100 ccm der klaren Lsg. wurden dann vorsichtig mit einem geringen Überschuß von HCl angesäuert und zur Vollendung der Fällung H_2S eingeleitet, der Nd. im Goochtiegel gesammelt, mit H_2S-Wasser, dann mit A. und endlich mit CS_2 gewaschen und bei 100—105° getrocknet. Aus nachstehender Tabelle ergibt sich, daß die Löslichkeit rasch ansteigt mit der Konzentration des Alkalisulfids u. annähernd proportional der dritten Potenz der Kon-

Konz. des Na_2S Mol./Ltr.	Bi_2S_3 gel. g in 100 ccm Lsg.	Konz. des K_2S Mol./Ltr.	Bi_2S_3 gel. g in 100 ccm Lsg.	Konz. des NaOH Mol./Ltr.	Bi_2O_3 gel. g in 100 ccm Lsg.
0,5	0,0040	0,5	0,0042	1,0	0,0013
1,0	0,0238	1,0	0,0337	2,0	0,0026
1,5	0,1023	1,25	0,0639	3,0	0,0049

zentration ist. Der Zusatz von Alkalihydroxyd zum Alkalisulfid steigert die Löslichkeit erheblich. — In Alkalihydrosulfiden (dargestellt durch Sättigen der Alkalihydroxyde mit H_2S und Vertreiben des überschüssigen H_2S durch einen H-Strom) ist Bi_2S_3 unl. Damit stimmt überein, daß Bi_2S_3 aus seinen Lsgg. in Alkalisulfiden durch Sättigen mit H_2S vollständig ausgefällt wird. — In Alkalihydroxyden ist oxyd- und oxychloridfreies Bi_2S_3 unl. — Die Lsgg. in Alkalisulfid sind grünlichgelb und nicht kolloidal. Die Löslichkeit muß auf die B. eines komplexen Anions mit dem Schwefelion S'' zurückgeführt werden. Diese Ansicht erklärt das Ansteigen des Verhältnisses gel. Bi_2S_3 : Konz. des Alkalisulfids mit dem Wachsen der Konzentration des Alkalisulfids und ebenso die steigernde Wrkg. des Zusatzes von Alkalihydroxyd auf die Löslichkeit. Danach bildet Bi_2S_3, gleich den

entsprechenden As- und Sb-Verbb. komplexe Anionen mit dem S″-Ion, aber nicht in erheblichem Maße mit SH′- oder OH′-Ionen. Dieser Befund ist von einiger Wichtigkeit für die analytische Chemie. — In Natriumdisulfidlsgg. zeigt Bi_2S_3 nur etwa $^1/_3$ der Löslichkeit wie in Na_2S; in Lsgg. von höheren Polysulfiden würde die Löslichkeit noch geringer sein. Von $^2/_1$-n. Ammoniumsulfidlsgg. wird es auch nicht spurweise gelöst.

Die Löslichkeit von *Wismutoxyd* in NaOH-Lsg. zeigt obige Tabelle. Das Gleichgewicht tritt hier erst nach 2—3-wöchentlichem Schütteln ein. Die klare gesättigte Lsg. war farblos, wurde mit HCl angesäuert und das Bi wurde als Bi_2S_3 gefällt. Die Löslichkeit ist nahezu proportional der Konzentration des NaOH. In KOH ist die Löslichkeit etwa die gleiche wie in NaOH. — Wismuttrioxyd verhält sich demnach gegen starke Basen wie das Anhydrid einer schwachen Säure, aber in Übereinstimmung mit seinem mehr elektropositiven Charakter in viel geringerem Grade als die entsprechenden Oxyde des As und Sb. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1760—67. Nov. 1909. Chem. Dep. Univ. Aberdeen.) BLOCH.

G. C. A. Van Dorp und **J. Rodenburg**, *Benzinlösliches Schwefelcadmium.* Durch Verreiben von *Cadmiumsulfid* mit Öl u. Schütteln des Prod. mit Bzn. wurde eine klare, orangegelbe Fl. erhalten, die CdS in kolloider Lsg. enthielt. (Chemisch Weekblad **6**. 1038. 18/12. 1909. Katwijk aan Zee.) HENLE.

Wilhelm Prandtl und **Benno Bleyer**, *Über das Atomgewicht des Vanadins. I. Der Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids.* Darstellung des Vanadinoxytrichlorids Vff. fällten käufliches Ammoniummetavanadat dreimal aus filtrierter sd. Lsg. durch Zusatz von umkrystallisiertem NH_4Cl, glühten dieses in einer Pt-Schale, erwärmt das entstandene Vanadinpentoxyd zur Entfernung von SiO_2 2 Tage mit reiner HF und etwas konz. H_2SO_4, reduzierten es nach dem Abrauchen mit reiner Zuckerkohle (durch Fällen mit A. aus w. wss. Lsg. gereinigter Plattenraffinatzucker wurde hierzu verkohlt, bis $KMnO_4$-Lsg. nicht mehr reduziert wurde, mit verd. HCl ausgezogen und nochmals erhitzt) und reinem H_2 in Berliner Porzellanröhren bei Rotglut und destillierten aus dem erhaltenen Gemenge von Vanadintrioxyd und überschüssiger Kohle im Cl_2-Strom (aus einer Retorte) das Vanadin als Oxytrichlorid ab, welches in Jenaer Glaskolben zuerst ohne, dann über Na fraktioniert wurde, bis Farbe (hellgelb) und Kp. sich nicht mehr änderten. $Kp._{723}$ 124,4° (korr.); $D.^{15,5}_4$ 1,8362; DD. (nach DUMAS) 6,00, bezogen auf Luft = 1; Mol.-Gew. 173,5. Bei Eindringen von Feuchtigkeit beschlagen sich die Gefäßwandungen sofort mit einem braunroten Hauch von Vanadinpentoxyd, welches sich in dem fl. Oxytrichlorid mit braungelber Farbe löst.

Analyse. Vff. destillierten das Vanadinoxytrichlorid durch zweimalige fraktionierte Dest. in kleine Glaskugeln hinein, schmolzen diese zu, brachten sie nach der Wägung in starkwandige Flaschen von 1 l Inhalt, welche 200 ccm W. u. 1,5 g reines Zn (zur Verhinderung der B. von Cl_2 und Chlorsauerstoffverb. enthielten, und ließen nach dem Zertrümmern der Kügelchen durch Schütteln der Flaschen 1—2 Tage stehen, wobei sich die Lsg. allmählich grün bis blau färbte. Dann filtrierten Vff. die Glassplitter ab, wogen sie und bestimmten im Filtrat das Chlor mit Silbernitrat in Anlehnung an die Erfahrungen von RICHARDS u. WELLS (Ztschr. f. anorg. Ch. **47**. 56; C. **1905**. II. 1486). Von der Benutzung eines Nephelometers sahen Vff. ab. Als Waschwasser benutzten sie deshalb nicht reines W., sondern ein Waschwasser, das bereits vorher zum Auswaschen von reinem AgCl benutzt war und infolgedessen nur noch eine sehr geringe Aufnahmefähigkeit für AgCl besaß. Für das At.-Gew. von Vanadin (Ag = 107,880, Cl = 35,460) ergab sich 51,048 ± 0,010, während sich aus früheren volumetrischen Chlorbeststs. von ROSCOE 51,036

und aus den gewichtsanalytischen Beststs. desselben 51,244 berechnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 152—65. 23/12. [3/11.] 1909. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

W. J. Mc Caughey, *Die lösende Wirkung von Ferri- und Cuprisalzen auf Gold.* Durch Digerieren von metallischem Au mit salzsauren Lsgg. von Eisenalaun und $CuCl_2$ und Wägen des ungelösten Goldes bestimmt Vf. dessen Löslichkeit u. kommt zu folgenden Resultaten: Au ist in salzsauren Lsgg. von Eisenalaun und $CuCl_2$ l. Die Löslichkeit wächst mit steigender Konz. der Säure oder des Salzes, und zwar wird sie durch das Steigen der Säurekonz. mehr vergrößert als durch das der Salzkonz., besonders im Falle der Cu-Lsg. Bei einer Erhöhung der Temp. von 38—43° auf 98—109° steigt die Löslichkeit um das 11-fache (Fe), bezw. 32-fache (Cu). Bei Verdopplung der Säurekonz. wächst die lösende Wrkg. des $CuCl_2$ um das 7-fache (38—43°), bezw. 5-fache (98—100°). Ferrosalze verringern bei steigender Konz. die Löslichkeit des Au in der Ferrisalzlsg., ohne sie ganz aufzuheben. (Deshalb ist die *Fällung des Au durch $FeSO_4$* unvollständig, da bei wachsendem Gehalte an Ferrisalz ein Gleichgewichtszustand eintritt. Man muß also große Überschüsse an $FeSO_4$ anwenden und die Lsgg. vor dem Filtrieren des Au erkalten lassen.) Bei längerer Einw. der Salzlsgg. lösen sich größere Mengen Gold. Bei der Ferrisalz-Lsg. hat die Löslichkeit eine Grenze, die mit der Konz. des Salzes zu wachsen scheint. Beim $CuCl_2$ scheint keine Grenze zu bestehen, sondern die Löslichkeit des Au ist der Zeit proportional. Vielleicht beruht dies auf einer Zers. des $CuCl_2$ in Cl und CuCl, das dann durch die HCl u. die Luft wieder oxydiert wird (wie beim Deaconprozeß). (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1261—70. Dez. 1909. Washington, D. C. Bureau of the Mint.) ALEXANDER.

Victor Samter, *Pyrophore Legierungen.* (Vgl. FATTINGER, Chem.-Ztg. **33**. 1113; C. **1909**. II. 1030.) Die Pyrophorität der pyrophoren Legierungen beruht nach Ansicht des Vf. nicht auf der Existenz niederer Oxyde von besonderem pyrophoren Charakter, sondern darauf, daß die betreffenden Legierungen an der Oberfläche durch die Oxydation rauh gemacht werden. Für die Pyrophorität ist erforderlich 1. große Oxydationsfähigkeit der Legierung, 2. ein gewisser Grad von Sprödigkeit, damit die beim Reiben abgerissenen Partikelchen klein sind, 3. ein gewisser Grad von Zähigkeit, damit zum Abreißen der Partikel eine gewisse Arbeit nötig ist, die die zur Initialzündung erforderliche Wärme erzeugt. Als *Pyrophorität* ist jede Art der Funkenerzeugung mittels Metall (z. B. mit Eisen an der Schmirgelscheibe) anzusprechen. *Calcium* gibt an der Schmirgelscheibe bei reiner Oberfläche keine sich entzündende Funken, dagegen bei oxydierter Oberfläche, wenn diese alt, d. h. rauh genug ist. Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß die *Pyrophorität der Metalle der seltenen Erden*, wie *Cer*, eine andere Ursache hat. (Chem.-Ztg. **34**. 52—53. 18/1. [5/1.] Berlin.) GROSCHUFF.

Em. Vigouroux, *Über die Legierungen des Nickels und Kupfers.* (Vgl. H. GAUTIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 172; C. **96**. II. 533.) Die chemische Unters. der vom Vf. aus völlig reinen Metallen dargestellten Legierungen, vor allem aber das Studium ihrer elektromotorischen Kräfte lassen die Existenz bestimmter Ni-Cu-Verbb. nicht zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1378—80. [27/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Walther Löb, *Elektrochemie der organischen Verbindungen.* Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiete bis zum 1. Januar 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 21—28. 15/1.) BLOCH.

S. Zeisel und **M. Daniek**, *Überführung des Isobutylalkohols in α-Methylglycerinaldehyd.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. VIGUIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 403; C. **1909**. II. 1420.) Isobutylalkohol wurde in Isobutyraldehyd und dieser in absol. methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von grießförmigem Marmor durch die berechnete Menge Br in ein Prod. übergeführt, welches das Verhalten des *α-Bromisobutyraldehydmethylacetals* zeigte. Durch Behandlung mit KOH bei höherer Temp. entsteht daraus ein Stoff, der nach Entstehungsweise, Methoxylgehalt und Art der Einw. von $KMnO_4$ als *Methylacetal des α-Methylacroleins* anzusprechen ist, obwohl er Br nicht glatt addiert. Die Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu einem Prod. der Zus. $C_4H_6(OH)_2(OCH_3)_2$, $Kp._{18,5}$ 111,5° (unkorr.), anscheinend das *Methylacetal des α-Methylglycerinaldehyds (Dimethanoxy-1-methylpropandiol-2,3)*, $(CH_3)(CHOH)CH(OH)\cdot CH(OCH_3)_2$. Die weitere Unters. führte zu dem zugehörigen Zucker, dem *Methylglycerinaldehyd.* (Monatshefte f. Chemie **30**. 727—28. 31/12. [4/11.*] 1909. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) HÖHN.

Georges Dupont, *Über die stereochemischen Isomeren des Hexin-3-diols-2,5.* Das von JOZITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 430) bei der Einw. von Acetaldehyd auf Acetylenmagnesiumbromid erhaltene *Hexin-3-diol-2,5*, $CH_3\cdot CHOH\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot CH_3$, dickliche Fl., $Kp._{18}$ 126—128°, Kp. gegen 220° unter geringer Zers., ist ein Gemisch von 2 Stereoisomeren. Behandelt man das Glykol in Chloroformlsg. mit der berechneten Menge Brom, so fällt ein in Chlf. u. W. unl., in A. wl. *Dibromid*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, Krystalle aus A., F. 214—215° unter teilweiser Sublimation, aus, während ein zweites *Dibromid*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, Nadeln aus W. oder A., F. 119 bis 120°, zl. in Chlf., noch leichter in W. u. A., in Lsg. bleibt. Aus diesen beiden Dibromiden lassen sich die beiden isomeren Glykole durch 5—6stdg. Erhitzen mit Zinkstaub u. A. am Rückflußkühler regenerieren. Man behandelt die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit mit K_2CO_3, um jede Spur von $ZnBr_2$ zu entfernen, welche bei der Dest. der Glykole eine explosionsartige Zers. herbeiführen könnte. Das erstere Dibromid liefert hierbei ein krystallinisches *Glykol*, F. 69—70°, $Kp._{15}$ 122°. $D.^{13}$ 1,0205, n_D^{13} = 1,4698, Mol.-Refr. = 31,155, ber. 30,877; *Diacetin*, große Krystalle, F. 36°. Aus dem zweiten Dibromid erhält man ein fl. Glykol, $Kp._{15}$ 121°, $D.^{13}$ 1,023, n_D^{13} = 1,4733, Mol.-Refr. = 31,277, ber. 30,877; *Diacetin*, F. 23—24°. — Die Oxydation dieser beiden Glykole, $CH_3\cdot CHOH\cdot C\vdots C\cdot CHOH\cdot CH_3$, mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. führt zu *Milchsäure.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1381—83. [27/12.*] 1909.) DÜSTERBEHN.

O. Porges und **E. Neubauer**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Lecithin und Cholesterin, II und III.* In ähnlicher Weise wie die Zustandsänderungen wässeriger Lecithinsuspensionen (Biochem. Ztschr. **7**. 152; C. **1908**. I. 347) wurde die Einw. verschiedenartiger Reagenzien auf alkoholische Lecithinlsgg. untersucht. Alkoh. Traubenzuckerlsg. und alkoh. Mastixlsg. bewirkten keine Zustandsänderung, ebensowenig wirkten alkoh. Lsgg. von NaBr, NaJ, $(NH_4)CNS$. Starkes Fällungsvermögen zeigten alkoh. Lsgg. von $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $FeCl_3$; eine genauere Unters. der Fällung mit $FeCl_3$ ergab, daß sie von dem Mengenverhältnis der Komponenten abhängt, daß es sich also nicht um eine chemische, sondern um eine

Kolloidrk. handelt. Ob das Lecithin insgesamt in A. kolloid gel. ist oder sich partiell in echter Lsg. befindet, läßt sich nicht entscheiden. Mit der wss. Suspension verglichen, erweist sich die alkoh. Lecithinlsg. als viel stabiler gegen fällende Agenzien. Lecithinchlorcadmium dürfte als kolloide Absorptionsverb. anzusehen u. die Fällung von Lecithin durch $CdCl_2$ als Aussalzung anzusprechen sein. — Ätherische Lecithinlsgg. werden durch äth. $FeCl_3$ gefällt; $HgCl_2$ bewirkt keine Veränderung. In Ä. unl. Salze zeigten eine Beeinflussung durch äth. Lecithinlsg. in der Weise, daß bei Ggw. von Lecithin größere oder geringere Mengen von sonst unl. Salzen in äth. Lsg. übergeführt werden konnten; eine Erklärung hierfür bot die Beobachtung, daß Ä. in Ggw. von Lecithin erhebliche Mengen W. aufzunehmen vermag. — Analoge Verss., wie mit Lecithinlsgg., wurden auch mit alkoh. u. äth. Lsgg. von Cholesterin angestellt; doch zeigten die Lsgg. mit keinem der angewandten Reagenzien eine Zustandsänderung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 193—97. Okt. 1909. Wien. I. med. Klinik.) HENLE.

Humphrey Owen Jones und **Hubert Sanderson Tasker**, *Über die Einwirkung von Mercaptanen auf Säurechloride. I. Oxalylchlorid; Mono- und Dithiooxalate.* Die Alkylmercaptane und ihre Derivate reagieren im allgemeinen mit Säurechloriden unter B. von Estern der Thiosäuren: $3RSH + PCl_3 = P(SR)_3 + 3HCl$.

Die Endprodd. der Rk. hängen von der Beständigkeit der gebildeten Ester ab und, sind diese unbeständig, von der Art ihrer Zers. Von den beständigen Estern aus kann man mittels alkoh. KSH zu Kaliumsalzen gelangen. Die einfachste Zers. der Phenylthioester ist die Abscheidung von Phenyldisulfid, wobei man möglicherweise zu neuen Oxyden der Elemente gelangen kann. Über den mittels *Oxalylchlorid* und Phenylmercaptan (Thiophenol) dargestellten *Diphenylester der Dithiooxalsäure* (*Diphenyldithiooxalat*), $C_{14}H_{10}O_2S_2$, ist bereits kurz nach Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 94; C. **1909**. II. 590 referiert worden. Nachzutragen ist folgendes: Er wird am besten erhalten aus 1 Grammolekül Oxalylchlorid und 2 des Phenylmercaptans in der Kälte und ist ll. in Ae. und PAe.; er verkohlt, mit Na auf 200—300° erhitzt, unter CO-Entw. Aus 1 Grammolekül Oxalylchlorid und 2 Grammmolekülen Äthylmercaptan entsteht der *Dithiooxalsäurediäthylester*, $(CO \cdot S \cdot C_2H_5)_2$, gelbe Nadeln (aus Ä.) von charakteristischem, Ekel erregendem Geruch; F. 27—27,5°; Kp. 235°. — *Dithiooxalsäuredimethylester*, $(CO \cdot S \cdot CH_3)_2$; entsteht beim Einleiten von Methylmercaptan in Oxalylchlorid; kleine, hellgelbe Rhomben (aus PAe.); F. 82,5 bis 83,5°; riecht widrig; gibt mit wss. KOH Kaliumoxalat und Methylmercaptan. — *Propylester der Dithiooxalsäure*; gelbe Fl.; $Kp._{15}$ 158°. — *Isoamylester der Dithiooxalsäure*; gelbe Fl.; $Kp._{19}$ 206°. — *K-Salz der Dithiooxalsäure*, $K_2 \cdot C_2O_2S_2$, entsteht bei Einw. äquivalenter Mengen von alkoh. KSH auf die alkoh. Lsg. des Phenyl- oder Äthylesters der Dithiooxalsäure; farblose Prismen, wird beim Stehen braun; ll. in W. mit gelber Farbe; gibt mit verd. H_2SO_4 H_2S und eine gelbe, amorphe, feste M. Die Lsg. gibt mit Silbernitrat und mit Bleiacetat einen orangefarbigen, bald schwarz werdenden Nd., mit Mercuronitrat einen schwarzen, mit Mercurichlorid einen hellgelben, mit Wismutnitrat einen lichtgelben, mit Cadmiumchlorid einen hellgelben, mit Kupfersulfat einen dunkelbraunen, in überschüssigem $CuSO_4$ dunkelgrün l., mit Antimonchlorid einen gelben Nd., mit Stannichlorid in der Kälte eine lichtgelbe, mit Stannochlorid eine rötlichbraune, mit Ferrosulfat oder Ferrichlorid eine bräunlichrote, mit Zinksulfat eine hellgelbe Färbung, mit Nickelsulfat eine tief magentafarbige, mit Kobaltnitrat eine tief rötlichbraune, mit Mangansulfat eine gelblichbraune, mit Palladiumchlorid eine tiefbraune, mit Platinchlorid eine rötlichbraune Färbung. — *Kaliumnickeldithiooxalat*, $K_2Ni \cdot C_4O_4S_4 = KS \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot Ni \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot SK$; gleiche Gewichtsmengen Kaliumdithiooxalat und Nickelsulfatkrystalle geben in konz. Lsgg. kleine, fast schwarze, schillernde Nadeln (wie

$KMnO_4$), die beim Umkrystallisieren manchmal in dunkelrote Oktaeder von gleicher Zus. übergehen; eine Lsg. dieser Krystalle gibt nicht die üblichen Proben auf Ni; NaOH verwandelt die Farbe in ein Graubraun, und $Ni(OH)_2$ fällt nach einiger Zeit aus; auf Zusatz von KSH fällt NiS aus; mit $HgCl_2$ entsteht anscheinend Mercuridithiooxalat. Auch Eisen und Kobalt geben ähnliche Verbb. mit Kaliumdithiooxalat, die aber sll. sind. Diese Farbenreaktion kann benutzt werden, um *Nickel* in einer Verdünnung von 1 : 40000000 im Becherglas, von 1 : 8000000 im Reagensglas *nachzuweisen*. Die Färbung ist dreimal so intensiv wie die von $KMnO_4$-Lsg. Die Kobaltfärbung ist ebenso intensiv wie die von Ni und in einer Verdünnung von 1 : 4000000 ebenso intensiv wie eine Eisenrhodanfärbung 1 : 400000. Die Eisenfärbung war noch bei 1 : 100000 der Eisenlsg. bemerkbar. Die Nickelfärbung zeigte sich noch in einer Lsg. des Kaliumdithiooxalats 1 : 100000. Das Kobaltsalz ist viel beständiger als das des Ni, welches durch verd. HCl langsam, durch überschüssige konz. HCl oder durch KCN rasch zers. wird. Man kann so *Kobalt* in einem Gemisch von 10 : 90 % *Nickel nachweisen*; bei Zusatz von Kaliumdithiooxalat entsteht eine tief purpurfarbene Lsg., welche auf Zusatz von überschüssigem KCN verschwindet, während die Lsg. braun bleibt. Die Anwesenheit von Eisen stört den Nachweis von Nickel und Kobalt in verd. Lsgg. nicht. — Das krystallinische *Ammoniumdithiooxalat* entsteht aus Phenyldithiooxalat und alkoh. NH_4SH.

Nickelcarbonyl und *Oxalylchlorid* reagieren im fl. Zustand unter CO-Entw. und Abscheidung von $NiCl_2$. Die Rk. der gasförmigen Substanzen wurde so vorgenommen, daß zwei Kolben von gleichem Volumen, von denen jeder von einem Bad umgeben und mit einem Quecksilbermanometer verbunden war, gefüllt waren mit Dämpfen der beiden Substanzen. Die Kolben wurden verbunden durch ein gebogenes Rohr mit einem Hahn, der geschlossen war, bevor die Kolben gefüllt waren. Der Druck in jedem Kolben wurde abgelesen, der Hahn geöffnet und die Gase konnten sich so mischen, bis der Druck konstant abgelesen war. (Dieser *Apparat* empfiehlt sich bei der Unters. von *Rkk. zwischen Dämpfen*.) Nach dem Enddruck scheint die Rk. nach $Ni(CO)_4 + (COCl)_2 = NiCl_2 + 6\,CO$ zu verlaufen. Eine sich eventuell bildende Verb. C_2O_2 ist so unbeständig, daß sie sofort in zwei Moleküle CO zerfällt. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1904—9. November 1909. Univ. Chem. Lab. Cambridge.) BLOCH.

Hubert Sanderson Tasker und **Humphrey Owen Jones**, *Über die Einwirkung von Mercaptanen auf Säurechloride. II. Die Säurechloride des Phosphors, Schwefels und Stickstoffs.* Bei Einw. von Na-Phenylmercaptid (*Thiophenolnatrium*) auf PCl_3- u. $OPCl_3$-haltiges Oxalylchlorid entstanden nebenbei (vgl. vorst. Ref.) Triphenyltrithiophosphit u. -phosphat. Nach SCHWARZE (Journ. f. prakt Ch. [2] **10**. 222) entsteht aus Phenylmercaptan u. $OPCl_3$ Triphenyltrithiophosphat vom F. 72°, nach MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3419; C. **1907**. II. 1404) war SCHWARZES Prod. nur Phenyldisulfid, während die entstehenden Prodd. *Triphenyltrithiophosphit* und *Triphenyltrithiophosphat* die FF. 77 u. 115° hatten. Die Vff. untersuchten, ob sie nicht nach dieser Rk. zu einem neuen Reduktionsprod. des $POCl_3$ gelangen könnten, nach: $OPCl_3 + 2\,C_6H_5SH = POCl + (C_6H_5S)_2 + 2\,HCl$. Sie fanden, daß MICHAELIS' Vermutung unrichtig war, wenn sie auch seine Resultate bestätigen konnten. Triphenyltrithiophosphit kann durch K_2CrO_4 u. H_2SO_4 oder durch HNO_3 zu Triphenyltrithiophosphat oxydiert werden. Bei 100° wirken *Phenylmercaptan* u. *Phosphoroxychlorid* aufeinander unter B. eines Gemisches von Triphenyltrithiophosphat und Phenyldisulfid, welche durch Krystallisation aus A. getrennt werden können. Ein solches Gemisch ist wohl SCHWARZES Substanz gewesen. Die hypothetische Verb. POCl konnte nicht erhalten werden.

Nach HOLMBERG (LIEBIGS Ann. **359**. 81; C. **1908**. I. 1611) reagiert *Sulfuryl-*

chlorid mit Alkylmercaptanen nach: $2RSH + SO_2Cl_2 = R_2S_2 + SO_2 + 2HCl$. Die Vff. bestätigen dieses Resultat für Phenylmercaptan. Mit Bleiphenylmercaptid oder Phenylmercaptan in äth. Lsg. im Kältegemisch aber konnten sie die vorübergehende Existenz eines *Phenyldithiosulfats* nachweisen; sie erhielten so eine rötlichgelbe Lsg., die erst beim Erwärmen SO_2 entwickelte und Phenyldisulfid hinterließ: $SO_2Cl_2 + Pb(SC_6H_5)_2 = PbCl_2 + SO_2(S \cdot C_6H_5)_2 = SO_2 + (SC_6H_5)_2$. Mit *Thionylchlorid* statt Sulfurylchlorid hofften die Vff. so zu einem neuen Oxyd des S, dem SO, zu gelangen. Sie ließen 1 Grammolekül $SOCl_2$ auf 2 Grammoleküle Phenylmercaptan bei 0 bis —70° einwirken, führten die Gase mittels eines H-Stromes durch ein auf —70° gekühltes Rohr und analysierten sie. Es zeigte sich, daß die Rk. sowohl nach der Gleichung A als auch nach der von HOLMBERG für die Alkylmercaptane angegebenen Gleichung B verlief:

$$A)\ 8C_6H_5SH + 4SOCl_2 = 8HCl + 2SO_2 + 3(C_6H_5S)_2 + (C_6H_5)_2S_4$$
$$B)\ 4C_6H_5SH + SOCl_2 = (C_6H_5S)_2 + (C_6H_5)_2S_3 + H_2O + 2HCl.$$

Thionylchlorid und *Nickelcarbonyl* reagieren heftig aufeinander in der Kälte unter Entw. von SO_2 und CO und B. eines braunen Rückstandes von $NiCl_2$ u. S.

Nitrosylchlorid verhält sich zu Mercaptanen ähnlich dem Sulfurylchlorid; beim Einleiten in Phenylmercaptan färbt sich die Lsg. unter HCl-Entw. portweinrot und die Lsg. entwickelt rasch NO. Hält man mit dem Einleiten des NOCl inne, so verschwindet allmählich die Färbung unter NO-Entw., u. Phenyldisulfid bleibt zurück. Anscheinend bildet sich in Lsg. das gefärbte und unbeständige *Phenylthionitrit*, $C_6H_5 \cdot SNO$, welches die Endprodd. der Rk. liefert. Möglicherweise aber ist die Farbe auf ein Additionsprod. der Komponenten zurückzuführen. Das unbeständige Zwischenprod. kann bei niedriger Temp. einige Zeit in Lsg. erhalten bleiben, aber nicht isoliert werden. Auch die entsprechenden Methyl- und Äthylverbb. wurden in Lsg. erhalten. Eine äth. Lsg. von *Mercurimethylmercaptid*, $Hg(SCH_3)_2$, wird durch NOCl braunrot gefärbt unter B. von $HgCl_2$. Die Fl. entfärbt sich rasch unter NO-Entw. Mit *Äthylmercaptan* gibt NOCl bei tiefer Temp. eine sherryfarbige Lsg., die eventuell unter NO-Entw. verschwindet, und HCl-Gas. In Kohlensäure-Äther läßt sich Hydroxylaminchlorhydrat abscheiden, das durch eine Nebenrk. — Reduktion von Nitrosylchlorid — entstanden sein muß. Die unbeständigen gefärbten Thionitrite zeigen 2 Absorptionsbande, ein scharfes und breites im Gelbgrün und ein schmales im grünen Teil des Spektrums. Die Substitution eines niedrigen Alkyls durch eines von höherem Gewicht verschiebt die Banden gegen das rote Ende des Spektrums zu. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1910—18. Nov. 1909. Univ. Chem. Lab. Cambridge.) BLOCH.

Lauder William Jones und **Ralph Oesper**, *Die Darstellung von Hydroxamsäuren aus Hydroxylaminsalzen organischer Säuren.* Die verschiedenen Methoden zur Darst. von *Hydroxamsäuren* entsprechen fast ausnahmslos den Methoden, nach denen Säureamide erhalten werden. Auffallenderweise kennt man aber kein Verf. zur Darst. von Hydroxamsäuren aus Hydroxylaminsalzen, das der ganz allgemein anwendbaren Methode der Darst. von Säureamiden durch Erhitzen von Ammoniumsalzen entspricht. (Nur SSABANEJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**. 377; C. **99**. II. 33 hat angegeben, das das Hydroxylaminsalz der Succinaminsäure bei längerem Stehen oder beim Erhitzen auf den Kp. in die entsprechende Hydroxamsäure übergeht.)

Vff. beobachteten bei Verss. mit *Hydroxylaminformiat*, daß die angesäuerte wss. Lsg. des frischen Salzes mit $FeCl_3$ keine Färbung gibt. Wird aber statt des frischen Salzes ein Salz angewendet, das mehrere Wochen lang aufbewahrt oder einige Minuten lang auf den F. (76°) erhitzt worden ist, so gibt die angesäuerte wss. Lsg.

mit $FeCl_3$ dieselbe intensive Purpurfärbung, wie eine Lsg. der Formhydroxamsäure. Es tritt augenscheinlich bei gewöhnlicher Temp. mit meßbarer Geschwindigkeit schneller beim Erhitzen die Rk.: $HCO \cdot ONH_3OH \rightleftharpoons HCO \cdot NHOH + H_2O$ ein. Da *Formhydroxamsäure* schon wenige Grade oberhalb des F. in freies H_2NOH u. CO dissoziiert, ist es unmöglich, auf diese Weise faßbare Mengen der Formhydroxamsäure darzustellen. Die Rk.: $HCO \cdot NHOH \rightleftharpoons H_2NOH + CO$ ist, wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, umkehrbar.

Auch *Acethydroxamsäure* wird schon unterhalb 100° zers. Trotzdem gelang es aus Hydroxylaminacetat durch Erhitzen auf 90° entsprechend der Gleichung:

$$CH_3CO \cdot ONH_3OH_3 \rightleftharpoons CH_3CO \cdot NHOH + H_2O$$

Acethydroxamsäure in einer Ausbeute von ca. 30% zu erhalten. Die Reaktionsprodd. lassen sich nicht durch Krystallisation trennen. Die Acethydroxamsäure wurde in das basische Cu-Salz, $C_4H_8O_6N_2Cu_2$, übergeführt und aus diesem in der üblichen Weise (vgl. CRISMER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 121) isoliert.

Experimentelles. *Hydroxylaminformiat*, CH_5O_3N, entsteht leichter als durch Einw. von $BaSO_4$ auf Hydroxylaminsulfat (SSABANEJEW, l. c.) durch Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf die berechnete Menge in einer Kältemischung gekühltes Hydroxylamin. Nach 1-stdg. Stehen filtriert man das erstarrte Salz ab u. krystallisiert aus A. Farblose Nadeln, F. 76°, l. in W., h. A., fast unl. in Ä., Lg. Zers. sich bei längerem Erhitzen auf 78°, schnell beim Erhitzen über 80°. — *Hydroxylaminacetat*, wurde entsprechend dem Formiat aus Eg. u. freiem Hydroxylamin dargestellt. (Vgl. LOSSEN, LIEBIGS Ann. Supp. **6**. 231.) Da es beim Erhitzen auf 88—90° schnell sublimiert, mußte das Erhitzen auf 90° in geschlossenen Röhren vorgenommen werden. Die beste Ausbeute an *Acethydroxamsäure* (30,6% der Theorie) wurde bei 3,5-stdg. Erhitzen von 2 g des Hydroxylaminsalzes auf 90° erhalten. (Amer. Chem. Journ. **42**. 515—20. Dez. 1909. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.) ALEXANDER.

A. Janson, *Weinsäuregewinnung aus Rückständen der Weinbereitung.* Die Arbeit ist rein technischen Inhalts und enthält Angaben über Gewinnung und Reinigung von Weinstein und Herst. von Weinsäure. (Chem. Ind. **32**. 719—22. 15/11. 1909. Jena, Univ., u. Köstritz.) HÖHN.

John Lionel Simonsen und **Robert Storey**, *Synthesen mittels des Monochlormethyläthers.* Teil II. *Die Einwirkung von Monochlormethyläther auf Natriumacetessigsäureäthylester.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **93**. 1777; C. **1909**. I. 151.) Monochlormethyläther, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$, kondensiert sich mit Natriumacetessigester, $NaO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, zu Methoxy-$\beta$-methoxycrotonsäureäthylester, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, wobei etwas α,γ-Diacetylglutarsäureester als Nebenprod. entsteht. Verwendet man, um die Methoxymethylgruppe mit dem C des Acetessigesters zu verknüpfen, an Stelle der Na-Verb. den Kupferacetessigester, so erhält man nun ausschließlich α,γ-Diacetylglutarsäureäthylester, $CH_2[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5]_2$, dessen B. so zu erklären ist, daß primär gebildeter β-Methoxymethylacetessigester, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus der Cu-Verb. Acetessigester frei macht und sich mit diesem unter Abspaltung von Methylalkohol kondensiert. Wie KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. **281**. 94) gezeigt hat, wird α,γ-Diacetylglutarsäureester durch NH_3 in Dihydrolutidindicarbonsäureester umgewandelt; da derselbe Ester auch aus Methoxy-β-methoxycrotonsäureester und NH_3 entsteht, so muß dieser durch NH_3 erst in Formaldehyd und Acetessigester gespalten werden, die sich dann zum Diacetylglutarsäureester kondensieren. Methoxy-β-methoxycrotonsäureester zerfällt sehr leicht in Formaldehyd und Aceton.

Experimentelles. *Methoxy-β-methoxycrotonsäureäthylester*, $C_8H_{14}O_4$, aus Natriumacetessigester (14 g Na, 81 g Acetessigester, 350 ccm Ä.) und 50 g Monochlormethyläther, mit 1 Vol. Ä. verd., bei 1-tägigem Stehen; nach Zusatz von W. trocknet man die abgehobene äth. Schicht und fraktioniert den Rückstand der eingedampften Lsg.; farbloses Öl, Kp.$_{18}$ 109—110°; entfärbt Br in Chlf. — *Methoxy-β-methoxycrotonsäure*, $C_6H_{10}O_4$, aus ihrem Ester beim Erhitzen mit wss. KOH auf dem sd. Wasserbade und Ansäuern der erhaltenen Lsg. mit HCl, Nadeln aus Ä., F. 105°, Kp.$_{34}$ 158—160° (unter geringer Zers.), ll. in Ä., Essigester, Chlf., sd. PAe., wl. in Bzl.; die Lsg. in Na_2CO_3 entfärbt $KMnO_4$ sofort; absorbiert Br, gleichzeitig entsteht auch HBr. $Ag \cdot C_6H_9O_4$, Nadeln, ll. in h. W. Zur Veresterung der S. läßt man C_2H_5J auf das Ag-Salz einwirken; alkoh. H_2SO_4 erzeugt im wesentlichen Acetessigester. Erhitzt man die S. mit W. auf 140—150°, so zerfällt sie in CO_2, Formaldehyd und Aceton; das feste Ozonid der S. liefert bei der Zers. mit W. Essigsäure, Formaldehyd und ein nicht identifiziertes Öl. Beim Sättigen der alkoh. Lsg. des Esters mit NH_3 entsteht Dihydrolutidindicarbonsäureester. — *Methoxymethylmethoxy-β-methoxycrotonsäureester*, $C_8H_{14}O_5 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, aus Methoxy-β-methoxycrotonsäure bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, Öl, Kp.$_{20}$ 131—132°, absorbiert Br in Chlf. und liefert bei der Hydrolyse mit wss. KOH Methoxy-β-methoxycrotonsäure.

α,γ-Diacetylglutarsäureäthylester, $C_{13}H_{20}O_6$, aus 32 g Kupferacetessigester, in 200 ccm Ä. suspendiert, und 16 g Monochlormethyläther beim Stehen über Nacht, Öl, Kp.$_{20}$ 193—195°; entsteht auch in geringer Menge als Nebenprod. des Methoxy-β-methoxycrotonsäureesters; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. purpurviolett; liefert bei der Hydrolyse mit 10%ig. H_2SO_4 *1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-3-on*, $C_7H_{10}O$, Kp. 200—201°, dessen *Semicarbazon*, $C_8H_{13}ON_3$, Tafeln aus W., F. 201°, bildet. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2106—12. Dezember 1909. Manchester. Univ.) FRANZ.

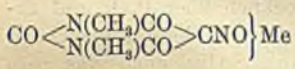
Gabriel Bertrand und **M. Holderer**, *Die Cellase und die diastatische Spaltung der Cellose.* Zur Aufklärung der Einw. der Enzyme auf die Cellulose haben Vff. zu erforschen versucht, ob ein von der Maltase verschiedenes, besonderes Celloseenzym, eine Cellase, existiert. Die zu diesen Verss. dienende Cellose wurde nach dem Verf. von MAQUENNE u. GOODWIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 854; C. **1904**. II. 644) dargestellt. Es wurde zunächst festgestellt, daß *Maltase* (aseptisches Pferdeserum) auf Cellose nicht einwirkt. Weiter ergab sich, daß eine nach der Vorschrift von DUCLAUX bereitete wss. Aspergillus niger-Maceration die Cellose bei 37° leicht unter B. von Glucose hydrolysiert. Diese Aspergillusmaceration enthält bekanntlich u. a. Maltase, Sucrase, Emulsin und Trehalase. Es wurde nun weiter festgestellt, daß auch die *Sucrase* aus Oberhefe der Cellose gegenüber indifferent ist, während eine Entscheidung hinsichtlich des Emulsins und der Trehalase vorerst nicht gefällt werden konnte, da sowohl die emulsinreichen Enzyme der süßen Mandeln und der Aprikosenkerne, als auch die emulsin- und trehalasehaltigen Enzyme der Gerste und des Malzes die Cellose ziemlich energisch hydrolysieren. Wahrscheinlich sind zur Spaltung des Amygdalins, der Cellose und der Trehalose drei verschiedene Enzyme notwendig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1385—87. [27/12.*] 1909.) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch und **Robert Robison**, *Über die pantochromen Dimethyl- und Diphenylviolurate.* Nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 966; C. **1909**. I. 1390) können die Salze der Violursäuren u. anderer ringförmiger α-Oximinoketone in allen Farben auftreten (pantochrom). Außerdem ist ein u. dasselbe Salz bisweilen chromotrop, d. h. es kann in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen erhalten werden, die verschiedene Stabilität zeigen. Ferner verändert sich die

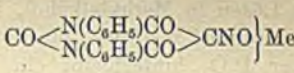
Farbe der Salze im festen Zustand durch Anlagerung verschiedener Lösungsmittel und endlich die Farbe der Lsgg. in indifferenten Medien durch die Natur der Lösungsmittel. — Farbvertiefung erfolgt meist mit Zunahme der positiven Natur der Metalle, wie auch mit der der Lösungsmittel; dagegen tritt Farbaufhellung ein durch schwach positive Metalle u. negative Solvenzien. Vff. berichten über erfolgreiche Verss. zur Aufklärung der Natur dieses Farbenwechsels. — Die Alkalisalze der Dimethyl- und Diphenylviolursäure I. u. II. sind pantochrom und chromotrop und geben auch verschiedenfarbige Lsgg., je nach dem Lösungsmittel. Diese nahezu pantochromen Lsgg. enthalten monomolekulare Salze; Pantochromie wird also nicht durch Polymerie, sondern durch Isomerie erzeugt.

Salze der Dimethylviolursäure. Lithiumsalze, $Li \cdot C_6H_6O_4N_3$. Rotes Salz, aus der S. u. Li-Methylat in A.; das aus A. erhaltene, carmoisinrote Alkoholat liefert bei 120° das tiefrote Salz, welches durch Einw. von W. das carmoisinrote Monohydrat ergibt. — Gelbes Salz (ISSAIAS), Krystalle aus absol. Methylalkohol; wird durch W. rot. — Beide Salze lösen sich in Pyridin rot, in Phenol orange, in Phenol + etwas LiOH fast rein gelb. Aus den Phenollsgg. erhält man durch Fällung mit Ä. gelbes Phenolat, das trocken ziemlich beständig ist, aber an feuchter Luft unter Phenolabgabe in das rote Hydrat übergeht. — Natriumsalze. Das rote Trihydrat gibt bei 150° das wasserfreie, violette Salz, das dann an der Luft durch Aufnahme von einem Mol. W. wieder rot wird. Ein wasserfreies, rotes Salz erhält man durch Erhitzen des aus absol. A. gefällten Alkoholats. Die Pyridinlsg. ist rot, die Phenollsg. orangegelb. Aus letzterer fällt Ä. Phenolat; dunkelgelb; gibt, mit Methylalkohol angefeuchtet, bei 100° das rote, wasserfreie Salz. — Kaliumsalz, blau; geht an der Luft allmählich in das violette Halbhydrat über; unl. in Pyridin. Phenolat, aus der orangeroten Phenollsg.; rosa, luftbeständig. — Das blauviolette Rubidiumsalz (ISHERWOOD) ist ein Halbhydrat, $Rb \cdot C_6H_6O_4N_3, {}^1/_2 H_2O$. Geht durch Kochen mit Methylalkohol in das rein blaue, wasserfreie Salz über, das nicht an der Luft, sondern nur durch Berührung mit W. wieder das Halbhydrat gibt. Gegen Pyridin u. Phenol verhält es sich wie das K-Salz; Phenolat rosa. — Caesiumsalz, himmelblaues Pulver; tiefindigblaue Nadeln aus h. A.; Phenolat rosa.

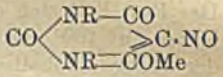
I.



II.



III.



Ein gelbes *Dimethylviolursäurephenolat*, $C_6H_7O_4N_3, C_6H_5 \cdot OH$, erhält man durch Erwärmen der S. mit Phenol. — Silbersalze. Das als blau beschriebene Ag-Salz hat sich als kaliumhaltig herausgestellt. Das reine Salz ist rotbraun; es löst sich in Pyridin blau, in Phenol orangerot. Die Fällungen der Alkalisalzlsgg. durch $AgNO_3$ enthalten sämtlich Alkali. — Silberpyridinsalz, $C_6H_6O_4N_3 \cdot AgC_5H_5N$; grünes, labiles Salz, aus der tiefblauen Lsg. des braunen Ag-Salzes durch viel Ä.; trocken gut haltbar; l. in Chlf. (blauviolett); kann aus der Lsg. durch langsames Abdampfen in grünen Nadeln erhalten werden. In feuchtem Zustande, wie auch durch Einw. der Mutterlauge von der Darst. geht es sehr leicht in das blauviolette, stabile Salz über; blauviolette Nadeln aus h. A.; Lsg. in Chlf. blauviolett. Beim Abdampfen der Chlf.-Lsg. erhält man gewöhnlich eine Mischung beider Formen. Beide Salze verlieren über H_2SO_4, sowie bei 100° sehr langsam Pyridin.

Salze mit organischen Basen. Methylaminsalz, $CH_3 \cdot NH_2, C_6H_7O_4N_3$, aus wasserfreier Dimethylviolursäure u. Methylamin in A.; rosa; ll. in Chlf. (rot); wird an der Luft unter B. des sauren Salzes gelb. — Dimethylaminsalz,

violett; löst sich in Chlf. carmoisinrot. — Trimethylaminsalz. Das neutrale (?), blaue Salz verliert rasch Trimethylamin und liefert das saure, orangegelbe Salz. — Tetramethylammoniumsalz, aus dem Ag-Salz u. Tetramethylammoniumjodid; rein blaue Krystalle aus Aceton durch Ä.; swl. in Chlf. und Pyridin. — Äthylaminsalz, rosa; Lsg. in Chlf. rot; gibt an der Luft unter Verlust von Äthylamin ein gelbes, saures Salz. — Diäthylaminsalz, blauviolette Krystalle; Lsg. in Chlf. carmoisinrot, in Pyridin blau. — Das neutrale, blauviolette Triäthylaminsalz geht sehr leicht in das orangegelbe, saure Salz über. — Tetraäthylammoniumsalz, rein blaue Krystalle; wird an der Luft sehr schnell violett ($^1/_2$ Mol. H_2O?). — Propylaminsalz, rosa; löst sich in Chlf. rot, in Pyridin blau; an der Luft ziemlich beständig. — Dipropylaminsalz, blauviolette Krystalle. — Das neutrale Tripropylaminsalz ließ sich nicht isolieren; das orangegelbe, saure Salz löst sich in Chlf. violett, in Pyridin blau. — Tetrapropylammoniumsalz, grünlichblaue Krystalle; l. in Chlf. (reinblau) u. Pyridin (blaugrün). — Benzylaminsalz, rosa. — Das Dibenzylaminsalz besteht in einer labilen roten und einer stabilen blauvioletten Form; das rote Salz wandelt sich an der Luft sehr schnell in das blauviolette um. — Dimethylviolursäure löst sich in Piperidin + Bzl. tiefblau; durch Ä. erhält man ein violettes Öl, das zu indigoblauen Krystallen erstarrt; bei sehr langsamer Abscheidung entsteht ein Gemisch roter und indigoblauer Krystalle. Blaues Salz, Krystalle aus Chlf.; stabil. Rotes Salz aus verd. Lsg. in A. u. Ä.; labil; geht an der Luft in das blaue Salz über, verliert aber dabei etwas Piperidin unter B. des gelben sauren Salzes. — Pyridinsalz, $C_5H_5N, (C_6H_7O_4N_3)_2$, gelb.

Salze aus Diphenylviolursäure. *Diphenylviolursäure* (II.), $C_{16}H_{11}O_4N_3$, aus Diphenylbarbitursäure nach WHITELEY (vereinfacht); im trockenen Zustande ll. in k. Methylalkohol; krystallisiert daraus durch wenig W. in farblosen Nadeln. — Die neutralen Diphenylviolurate wurden aus A. durch einen kleinen Überschuß der Base möglichst rasch (Reiben der Gefäßwand) ausgeschieden; meist erhält man so Alkoholate, die beim Erwärmen den A. schwer abgeben (zerreiben). — Lithiumsalze. Rote Salze. Aus A. von 0° fällt ein feinkrystallinisches, rotes Alkoholat, das sich aus h. A. umkrystallisieren läßt; wird, gepulvert, bei 100° erst orangegelb, dann carmoisinrot, hat aber selbst bei 130° den A. noch nicht völlig verloren. Der Rest läßt sich durch Lösen in Methylalkohol, Eintrocknen über P_2O_5 und Erhitzen auf 100° entfernen; hierbei resultiert ein rotes Salz. — Beim Eintrocknen der Methylalkohollsg. über P_2O_5 hinterbleibt ein gelbes Salz; auch das rote Alkoholat wird bisweilen an der Luft langsam gelb. Mit W. entsteht wieder das rote Hydrat und mit Pyridin die carmoisinrote Verb., die bei 115° unter Verlust des Pyridins das rote Salz liefert. Die Salze besitzen verschiedene Löslichkeit in Aceton u. Chlf.; das rote Salz ist in beiden zll., das gelbe in Chlf. unl., in Aceton swl.; W., Alkohole, Phenol u. Pyridin lösen beide Salze gleich leicht. Beim Lösen des roten Salzes in Chlf. erfolgt, je nach dem Reinheitsgrad des Chlf., Umwandlung in die gelbe Modifikation oder nicht. Während man beim Eindunsten der Methylalkohollsg. stets das gelbe Salz erhält, fällt aus der methylalkoh. Säurelsg. durch Li-Methylat rotes Salz.

Natriumsalz, $NaC_{16}H_{10}O_4N_3$, aus dem Alkoholat (carminrote Nadeln); rotviolett; ll. in Methylalkohol (rotviolett) und Pyridin (blauviolett); l. in Aceton (rot, fällt bald hellrosafarben wieder aus); kaum l. in A., Essigester, Chlf. — Kaliumsalz (WHITELY: Hydrat mit $2^1/_2$ H_2O); blauviolette Prismen mit 1 Mol. A. aus A.; liefert bei 100° das reinblaue, alkoholfreie Salz. Durch Befeuchten mit W. entsteht aus letzterem ein rotviolettes Trihydrat, das über P_2O_5 wieder wasserfrei wird. Das wasserfreie Salz ist ll. in Pyridin, Piperidin und Aceton (blau), noch leichter in Chlf. und Essigester (blauviolett, bei 100° blau); zll. in Methylalkohol

(violett); swl. in A. — Rubidiumsalz, indigoblaue Nadeln mit 1 Mol. A. aus h. A.; der A. entweicht bei 100°; durch Befeuchten mit W. entsteht ein rotviolettes Trihydrat; wl. in Aceton, Chlf., Essigester (blau, bezw. blauviolett). — Saures Salz, $RbH(C_{16}H_{10}O_4N_3)_2$, grün. — Caesiumsalz, blaue, violettstichige Nadeln mit 1 Mol. A. aus h. A.; das bei 120° erhaltene alkoholfreie Salz ist rein blau. Aus W. krystallisiert ein violettes Hydrat, das bei 100° wasserfrei (blau) wird. Das trockene Salz ist ll. in Aceton und Pyridin (rein blau); noch leichter l. in Chlf. (sehr verd. blau; konz. blauviolett); aus letzterer Lsg. schied sich ein blauviolettes Salz ab, unl. in Chlf. Die Phenollsg. des Cs-Salzes ist rotviolett. — Saures Salz, hellgrün. — Ammoniumsalz, tiefviolette Nadeln mit 1 Mol. A. aus A.; bei 100° hinterbleibt farblose Diphenylviolursäure. Aus Chlf. fällt das Salz durch Ä. hellviolett amorph; wird mit A. dunkelviolett, mit W. rotviolett; ll. in Chlf. (rotviolett).

Die Silbersalze (von **J. Lifschitz** dargestellt) bestehen in drei verschiedenen Formen. Fast farbloses (weißgraues) Salz, labil; Flocken durch Doppelzers. aus A. oder W.; wird beim Filtrieren und Trocknen schwach grünlich; das getrocknete grauweiße Pulver ist haltbar; swl. in W. und A. (violett); die Lsg. in Aceton und Chlf. ist konz. rot, verd. schwach grünlich, in Acetonitril und Pyridin blau bis blaugrün; Ä. oder PAe. fällen aus Aceton- u. Chlf.-Lsg. noch heller, fast weiß. — Dunkelgrünes Salz, stabil; aus dem vorigen beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit; rascher durch W. von 50—60°; mikrokrystallinisches Pulver; nur spurenweise l. in Aceton und Chlf. Durch diesen großen Löslichkeitsunterschied charakterisiert sich das grüne Salz als Isomeres des Leukosalzes. — Violettes Salz wurde einmal erhalten aus der violetten, wss. Lsg. in kleinen, undurchsichtigen Körnchen, die sich zu violettem Pulver zerreiben ließen. — Saures Salz, $AgH(C_{16}H_{10}O_4N_3)_2 + 3H_2O$, orange, krystallinisch; wird bei 130° unter geringer Zers. wasserfrei u. violett; l. in Chlf.; die Lsg. liefert durch Ä. das graue, neutrale Salz. — Das Silberpyridinsalz fällt aus der Pyridinlsg. des Ag-Salzes durch Ä. oder Lg. zuerst grün und wird rasch blau. — Thalliumsalze. Fast farbloses Salz; aus dem K-Salz in W. durch Thallonitrat; verwandelt sich sehr rasch in das dunkelgrüne Salz (violettstichig), das haltbar, aber sehr schwer zu trocknen ist; beide Salze lösen sich in Pyridin blau. — Magnesiumsalz, intensiv gelbes Krystallmehl aus Pyridin (rote Lsg.) durch Ä.; swl. in Essigester etc. (grünlichgelb), am leichtesten in Pyridin. — Zinksalz, heller gelb als das Mg-Salz; krystallinisch; in indifferenten Medien noch weniger l. als das Mg-Salz. — Diphenylviolursäuremethylester, weiße Flocken aus Ag-Salz und CH_3J; wird leicht rot und verharzt.

Bei den chromotropen Salzen hängt die Beständigkeit der einzelnen Formen von den äußeren Bedingungen ab; labil und stabil ist nur relativ und für gewöhnliche Temp. gültig. Charakteristisch ist die Beständigkeit der trockenen labilen Salze. Daß gewisse labile Formen bisweilen nicht erhalten werden können, dürfte auf die Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit durch Spuren von Katalysatoren zurückzuführen sein. — Die Farbvertiefung, bezw. die Zunahme der Beständigkeit der intensiver farbigen Salze mit Zunahme der positiven Natur des Alkalimetalles zeigt sich auch bei den verschiedenfarbigen chromotropen Salzen: Li-Salze, gelb—rot; Na-Salze, rot—violett; K-, Rb-, Cs-Salze, violett—blau. — Eigentümlich ändert sich die Farbe der Dimethylviolurate organischer Basen mit dem Substitutionsgrade: Blau sind die Tetraalkylammoniumsalze; die Farbe der Alkylaminsalze vertieft sich im allgemeinen mit Zunahme der Zahl der Alkoholradikale. Sekundär wird mit zunehmender Stärke des Amins die Farbe vertieft. — Anlagerung negativer Lösungsmittel (Phenol) wirkt hypsochrom, positiver (Pyridin) bathochrom auf die festen Salze. Für das farblose Pyridinadditions-

produkt des gewöhnlichen Ag-Violurats ist eine abweichende Konstitution anzunehmen; es ist als Dipyridinsilbersalz ein echtes Oximsalz und damit konstitutiv verschieden von dem blauen Silberdipyridinsalz der Dimethylviolursäure:

$$\underset{\text{(farbloses Leukosalz)}}{\text{Ag-Violurat}} + 2\,\text{Pyridin} = CO\begin{cases} N:C\cdot OPy \\ N:C\cdot OPy \end{cases} > C:NOAg$$

$$\underset{\text{(blaues Chromosalz)}}{\text{Ag-Dimethylviolurat}} + 2\,\text{Pyridin} = CO\begin{cases} N(CH_3)CO \\ N(CH_3)CO \end{cases} > CNO \Big\} Ag < \begin{matrix} Py \\ Py \end{matrix}.$$

Bei den nicht enolisierbaren Dialkylviolursäuren treten dementsprechend keine Leukosalze auf.

Farbe der Lösungen von Dimethyl- und Diphenylvioluraten. In verd. wss. Lsgg. werden die verschiedenfarbigen Salze mit farblosen Kationen natürlich gleichfarbig, indem sie die Ionenfarbe annehmen; sll. Salze zeigen bisweilen bereits in konz. wss. oder alkoh. Lsg. merkliche Farbenunterschiede; die Farbe der Lsg. vertieft sich mit zunehmender Stärke des Kations. Aber auch in nichtdissoziierend wirkenden Medien vertieft sich die Farbe von Li bis zu Cs. Für die dem Auge gleichfarbig erscheinenden Phenollsgg. von K-, Rb- u. Cs-Salz ergab sich die entsprechende Farbabstufung durch genauere optische Unters. — Negative Lösungmittel schwächen, positive stärken die Lösungsfarbe; z. B. ist Li-Diphenylviolurat in Phenol orange, in Chlf. und Essigester rotorange; in Aceton rot, in Pyridin blau. — Li-Dimethylviolurat ist in Methylalkohol in verd. Lsg. weitgehend, in konz. nur teilweise dissoziiert; in Phenol sind die Dimethylviolurate monomolekular. Diphenylviolurate sind in indifferenten Medien zwar leichter l., aber in diesen Lsgg. viel zersetzlicher. — Absorptionsspektren der Säuren und ihrer polychromen Alkalisalzlösungen. Die Absorptionskurven sind im Original abgebildet. — Dimethylviolursäure zeigt im äußersten Ultraviolett ein sehr schwaches Band; durch HCl wird das Ultraviolettspektrum kaum, durch Alkalien aber sehr stark verändert, und zwar ausgesprochen selektiv. — Das Spektrum der gelben Phenollösung der Dimethylviolursäure absorbiert nur allgemein, ist aber gegen das der farblosen A.-Lsg. stark verschoben; zweifellos liegt eine Verb. mit Phenol vor. — Beim Li-Dimethylviolurat ist die Kurve der roten Pyridinlsg. viel stärker nach Rot verschoben und vor allem viel stärker selektiv, als die der gelborangen Phenollsg., die fast nur allgemein absorbiert. — Entscheidende Resultate ergab die optische Unters. der Alkalidiphenylviolurate wegen der günstigeren Löslichkeitsverhältnisse. Die roten, violetten und blauen Lsgg. in indifferenten Medien sind einander optisch sehr ähnlich; Aceton begünstigt den blauen Salztypus noch mehr als Chlf.; von etwa $\frac{1}{\lambda} = 2600$ an werden alle verschiedenfarbigen Salzlsgg. optisch identisch. — Freie Diphenylviolursäure absorbiert fast nur allgemein; die rosafarbenen bis blauen Salzlsgg. charakterisieren sich durch ein gemeinsames, unveränderliches, starkes Band im Ultraviolett und außerdem noch durch ein zweites, an Größe und Lage variables Band im sichtbaren Spektrum. Je mehr sich die Farbe der Salzlsg. vertieft, um so größer wird dieses variable Band im sichtbaren Spektrum, und um so mehr wandert es gleichzeitig nach dem roten Ende des Spektrums. Um so ähnlicher wird damit aber auch die Absorptionskurve der blauen Salze der der aliphatischen blauen Nitrosokörper. Diese große Ähnlichkeit berechtigt zu dem Schluß: Die blauen Violurate besitzen die Struktur von Nitrosoenolsalzen (III.). Die Violursäuren werden also als echte Oximinoketone um so vollständiger in die Salze der strukturisomeren Nitrosoenole verwandelt, je stärker positiv die Metalle u. die

Lösungsmittel sind. Werden Metalle und Lösungsmittel schwächer positiv, so geht die Intensität und Lage der Nitrosobanden nach der Richtung der Oximinoketonkurve zurück, um in der Phenollsg. des Li-Salzes fast zu verschwinden. Gelbe u. rote Salze stehen also den echten Oximinosalzen näher. Doch können auch diese Violurate, wenigstens in Lsg., nicht konstitutiv unveränderte Oximinoketonsalze mit der Gruppe CO·CNOMe sein, weil sie stets noch intensiver farbig sind als die Leukosalze und auch in Lsg. im Ultraviolett stark selektiv absorbieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 45—68. 22/1. 1910. [15/11. 1909.].) JOST.

A. Hantzsch und **J. Heilbron**, *Über pantochrome Salze aus Oximinooxazolonen.* Ähnlich dem Methyl- u. Phenyloximinooxazolon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1007; C. **1909**. I. 1397) liefern auch das p-Brom- u. das p-Methoxylderivat des letzteren pantochrome Salze mit farblosen Basen. — *p-Bromphenyloximinooxazolon* (I.) wird analog dem bromfreien Körper bereitet. Aus p-Brombenzoesäureester erhält man nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 693) p-Brombenzoylessigester als gelbes Öl, das durch Hydroxylamin nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 502) in p-Bromphenyloxazolon (seideglänzende Blättchen aus h. A.; zers. sich bei 118°) übergeführt und schließlich nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 142) durch HNO_2 in das Oximinoderivat verwandelt wird. Letzteres krystallisiert aus h. A. durch W. als schwach gelbes Hydrat. Das bei 100° erhaltene wasserfreie Oximinoketon ist rein gelb; zers. sich bei 166°; zll. in h. A. (rot), leichter in Aceton, Ä. und Bzl. (gelb); fällt aus konz. H_2SO_4 durch W. unzers. — Die Salze werden in alkal. Lsg. leicht, in wss. langsam zers., in A. sind sie beständig. — Lithiumsalz, $Li \cdot C_9H_4O_3N_2Br$, gelb; konnte nicht rot erhalten werden; die Lsgg. sind heller als die der übrigen Alkalisalze; die A.-Lsg. ist nur carminrot, während die der anderen Alkalisalze violett ist; bildet kein festes Phenolat.

Natriumsalz, orangerote Nadeln aus A.; wl. in A., leichter in Aceton und Pyridin (tief violett); liefert in feuchter Luft das hellrosa Monohydrat, das bei 60° wieder wasserfrei (orange) wird. — Kaliumsalze. Rosafarbenes Salz, aus A. pulverig, aus der blauvioletten Acetonlsg. krystallisiert. Rotviolettes Salz, Nadeln; große Tafeln aus konz. Methylalkohollsg. (auch des rosa Salzes) bei raschem Eindunsten; durch Fällen der Acetonlsg. mit PAe. entsteht das rosa Salz. — Phenolat, $C_9H_4O_3N_2BrK, C_6H_5 \cdot OH$, hellrot, aus der hellroten Phenollsg. durch Ä. — Saures K-Salz, goldgelb. — Rubidiumsalze. Violettes Salz; fällt aus A. zuerst hellviolett. — Fast rein blaues Salz; Krystalle aus der blauen Acetonlsg. durch PAe.; geht langsam von selbst, sofort durch Befeuchten mit Methylalkohol in das violette Salz über. — Rosa Salz. Fällt man die Acetonlsg. mit Chlf., so erscheint zuerst das violette Salz, das unter der Fl. in 10 Min. rosa wird. Das Salz muß rasch isoliert werden, da es im feuchten Zustand in das blaue, unter der Fl. in das violette Salz übergeht. Trocken ist es beständig; durch Methylalkohol wird es violett. — Phenolat, hellrot. — Saures Salz, goldgelb. Die Rb-Salze lösen sich leichter als die K-Salze in W., A., Phenol, Aceton und Pyridin.

Caesiumsalze. Aus A. fällt zuerst fast blaues Salz, das rasch violett wird und dann in das rosa Salz übergeht; in festem Zustand stabil. — Liefert durch Berührung mit Methylalkohol blauviolettes Salz; Nadeln aus Methylalkohol, geht im trocknen Zustand langsam in das rosa Salz über. Auch das aus Aceton durch PAe. gefällte, etwas hellere Salz wird langsam rosa. Die stabile Form des festen Cs-Salzes ist also nicht blau, sondern rosa; die Lsgg. der Cs-Salze in indifferenten Medien sind jedoch noch reiner blau, als die der Rb-Salze. Das Phenolat ist hellrot. — Bariumsalze. $Ba(C_9H_4O_3N_2Br)_2 + 4H_2O$, rot; liefert über P_2O_5 das wasserfreie, orange Salz, das in allen indifferenten Medien fast unl. ist, während sich das rote Tetrahydrat von allen Metallsalzen am leichtesten löst. — Calcium-

und Magnesiumsalz sind ebenfalls orange; letzteres krystallisiert gut. Ebenso das hellgelbe Zinksalz, $Zn(C_9H_4O_3N_2Br)_2$. — Bleisalz, hellrosa; Thalliumsalz, fleischfarben. — Silbersalze, $Ag \cdot C_9H_4O_3N_2Br$. Fleischfarbenes Salz, fällt zuerst fast farblos; muß rasch filtriert werden, da es sonst orange wird; trocken ist es haltbar. — Orange Salz, krystallinisch; entsteht aus dem zuerst gefällten beim Stehen unter der Fällungsfl., wobei es sich vorübergehend violett löst. — Ein blaues Salz wird erhalten, wenn man die zusammengegossenen, wss. Lsgg. von Alkalisalz und $AgNO_3$, ohne zu schütteln, in kleinen Mengen erwärmt. Das blaue Salz unterscheidet sich von dem orangefarbenen dadurch, daß es mit CH_3J fast regelmäßig explodiert, während dieses ruhig reagiert; beide liefern aber denselben Methyläther. Die Umwandlung des orangen in das blaue Salz gelingt nicht immer; bisweilen entsteht ein braunes Salz, das dann nicht mehr in das blaue, sondern nur noch in das orange verwandelt werden kann. — Monohydrat, krystallinisch, carminrot; aus dem fleischfarbenen Salz durch W.; k. Aceton löst anfangs blau, dann wird oranges, wasserfreies Salz gefällt, das sich dann kaum noch in Aceton löst.

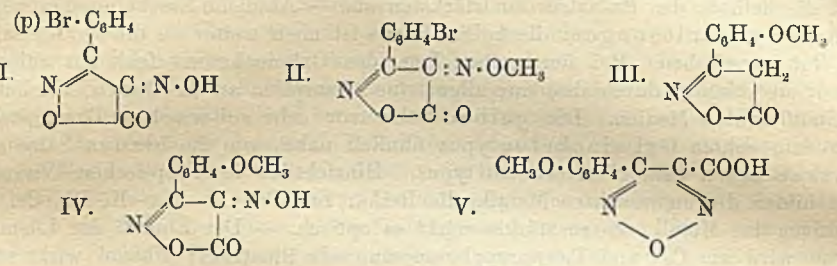
Additionsprodukte der Silbersalze. *Silberdipyridinsalz*, $C_9H_4O_3N_2BrAg(C_5H_5N)_2$; violette Nadeln aus Pyridin durch Ä. Die chromotropen Ag-Salze sind in indifferenten, neutralen Medien kaum l., ll. aber in Pyridin; konz. Lsgg. oder dickere Schichten erscheinen tief rot; verd. Lsgg. oder dünnere Schichten tief blau. Das durch Ä. aus der Lsg. gefällte Salz verliert beim Erwärmen mit A. oder Aceton Pyridin und wird rosa. — Silberdiammoniakat, $C_9H_4O_3N_2BrAg(NH_3)_2$, durch Überleiten von NH_3-Gas über die Ag-Salze; tief blau. — Monoammoniakat, beim Stehen des vorigen Salzes an der Luft; rosa; verliert erst beim Erwärmen das NH_3. — *Acetonitrilverb.*, $C_9H_4O_3N_2BrAg, CH_3 \cdot CN$, carmoisinrote Krystalle aus der gleichfarbigen Lsg. in Acetonitril durch Ä. oder im Exsiccator; geht beim Erwärmen mit A. in das orange Salz über. — Mercuro- u. Mercurisalz sind gelb; l. in Phenol (orangegelb), Aceton (orangerot) und Pyridin (carminrot).

Ammonium- und Alkylammoniumsalze. Ammoniumsalz, orange Nadeln aus absol. A. durch NH_3. — Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Benzylaminsalz, rosa; ll. in W., A., Aceton und Pyridin., unl. in Chlf. — Dimethyl- und Diäthylaminsalz, lachsrot; Dipropylaminsalz, orange; alle drei Salze sind l. in Chlf. (hellrot). — Dibenzylaminsalz, fällt fleischfarben u. wird unter der Fl. bald rot. Beide Salze sind im festen Zustande haltbar; doch erhält man durch Umkrystallisieren, z. B. aus der roten Chlf.-Lsg. oder der violetten Pyridinlsg. nur das rote Salz; beide sind in W. unl. — Trimethylaminsalz, violett; Triäthylaminsalz, blauviolett; beide l. in Chlf. u. Bzl. (rotviolett). Tripropylaminsalz, rot; aus Aceton durch Ä. — Tetramethylammoniumsalz, durch Erwärmen von Oximinooxazolon, Ag_2O und Tetramethylammoniumjodid in Aceton; tief blauviolette Blättchen; löst sich in denselben Medien und mit derselben Farbe wie das Cs-Salz. Seine verd., rote, wss. Lsg. wird durch 1 Mol. S. entfärbt und läßt sich so titrieren. — Tetraäthyl- u. Tetrapropylammoniumsalz bilden, nach derselben Methode dargestellt, himmelblaue Blättchen; das Propylsalz ist l. in Bzl. Diese Salze erinnern durch ihre rein blaue Farbe, besonders in Aceton, Pyridin, auch Bzl., an die Alkalisalze.

Im Gegensatz dazu sind die Salze der sehr schwachen Pyridinbasen nur schwach gelb und in den meisten indifferenten Medien nicht oder swl. — Neutrales Pyridinsalz, $C_5H_5N, C_9H_5O_3N_2Br$, undeutlich krystallinisch aus der gelben Pyridinlsg. durch Ä.; fast unl. in W.; verliert im Exsiccator langsam Pyridin. — Picolinsalz, schwach gelb. — *Methylester*, $C_{10}H_7O_3N_2Br$ (II.), aus Ag-Salz und CH_3J; schwach gelbe Krystalle; F. 129° u. Zers.; ll. in den üblichen indifferenten Medien (gelblich); zers. sich in den Lsgg. leicht unter Grünfärbung. — Acetylderivat,

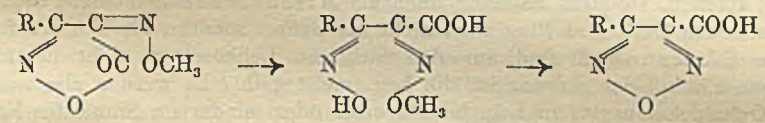
aus Ag-Salz und Acetylchlorid in Ä.; gelbliche Krystalle aus Ä.; F. 161° unter Zers.; verhält sich gegen Lösungsmittel wie der Methylester. — Benzoylderivat, zers. sich bei 167°.

Anisoylessigester, aus Anissäureester und Essigester; das ölige Rohprod. liefert mit Hydroxylamin *Anisyloxazolon* (III.); seidenglänzende Krystalle; zers. sich bei 140—141°; wl. in k. A.; ll. in h. A. — *Oximinoanisyloxazolon* (IV.), analog dem



p-Bromphenylderivat erhalten; gelbliche Nadeln mit $1 H_2O$ aus W.; wird über P_2O_5 wasserfrei und zers. sich dann bei 149°; ist tiefer gelb und wl. in h. W. u. k. A.; ll. in h. A. (rot). — Natriumsalz, orangerot; ll. in A. (carminrot); l. in Pyridin (violett). — Kaliumsalz, rotviolette Nadeln aus A.; wl. in Pyridin (tiefviolett). — Caesiumsalz, blauviolett. — Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_{10}H_{10}O_4N_2$; beim Fällen der absol. alkoh. Lsg. mit NH_3 erscheint zuerst das gelbe, saure Salz; zinnoberrot. — Silbersalze; rosafarbenes Salz, labil; fällt stets zuerst; im trockenen Zustande haltbar; geht, feucht, leicht über in das blaue, stabile Salz; wird auch aus der roten, wässerigen Lsg. in blauen Kryställchen erhalten. — Diammoniakat, $(NH_3)_2AgC_{10}H_7O_4N_2$, rote Krystalle aus alkoh. NH_3. — *Methylester*, $C_{10}H_7O_4N_2 \cdot CH_3$, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln; F. 126°; ll. mit gelblicher Farbe.

Oximinooxazolonester verseifen sich beim Kochen mit Alkalien zu Furazancarbonsäuren:



Phenylfurazancarbonsäure, aus Phenyloximinooxazolonmethylester; F. 109°. — *Anisylfurazancarbonsäure*, $C_{10}H_8O_4N_2$ (V.), Krystalle aus h. W.; F. 99—100°. — Die Salze aus Bromphenyloximinoxazolon sind in Lsg. stets monomolekular. — Aus einer tabellarischen Zusammenstellung geht hervor, daß die Farbe der Lsgg. in nicht dissoziierenden Medien mit dem Steigen der positiven Natur des Metalles u. auch mit der der Lösungsmittel sich vertieft. — Die optischen Untersuchungen werden durch Abbildungen der Schwingungskurven veranschaulicht. Aus der großen Ähnlichkeit der Absorptionskurve des freien Oximinoketons mit der des Methylesters und des Acetylderivates ersieht man, daß ersteres ein wirkliches Oxim ist. Farbe u. Absorptionskurve des freien Oximinoketons werden durch die üblichen indifferenten Medien kaum verändert; dagegen ist die Phenollsg. so intensiv gelb u. ihre Kurve so weit ins Sichtbare verschoben, daß man in ihr eine Phenolverb. annehmen möchte. — In einer Tafel sind die Kurven der Acetonlösungen im sichtbaren Spektrum und der Essigesterlösungen im unsichtbaren Spektrum vereinigt. Die verschiedenfarbigen Metallsgg. unterscheiden sich von dem echten Oximinoketon im Ultraviolett nur unwesentlich; die blauen Lsgg. besitzen zwei deutliche kleine Bänder, die roten nur ein etwas weniger deutliches Band. Im sichtbaren Spektrum differieren sie aber sehr wesentlich durch ein charakteristisches

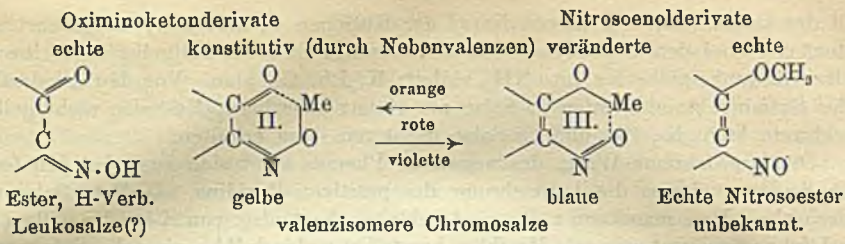
Band von der nur allgemein absorbierenden Pseudosäure. Dieses Band nähert sich, wie bei den Diphenylvioluraten, dem der aliphatischen Nitrosokörper um so mehr, je blauer die Lsgg. werden, bestätigt also, daß letztere strukturell Nitrosoenolsalze sind. Durch die einzelnen Metalle werden die Kurven charakteristisch beeinflußt. Optisch identisch sind die blauen Lsgg. der K-, Rb-, Cs- u. Tetraalkylammoniumsalze; die violette Lsg. des Na-Salzes weicht merklich, die rote des Li-Salzes stark und die hellrote des Ba-Salzes am stärksten ab. — Ähnliche Erscheinungen zeigen sich an Pyridinlösungen; die Ag-Salzkurve ist noch weiter als die des Rb-Salzes ins Rot verschoben. Bei der gelben Lsg. des Oximinoketons fehlt das chinoide Band; sie erinnert durch ihre nur allgemeine Absorption an die des Oximinoketons in indifferenten Medien. Die gelben Salze von sehr schwachen Basen stehen also dem echten Oximinoketontypus ähnlich nahe, wie die blauen Salze sehr starker Basen dem Nitrosoenoltypus. Hinsichtlich ihrer optischen Wirksamkeit bilden die untersuchten Metalle die Reihe: Zn—Ba—Li—Na—K, Rb, Cs. Je positiver das Metall, um so stärker wirkt es optisch. — Der Einfluß der Lösungsmittel wird am Cs- und Tetrapropylammoniumsalz illustriert; Phenol wirkt stark hypsochrom, Aceton stark bathochrom. — Zwischen den polychromen Salzen und Salzlsgg. aus Oximinoxazolonen u. aus Violursäuren besteht eine bedeutende optische Analogie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 68—82. 22/1. 1910. [15/11. 1909.].) Jost.

A. Hantzsch, *Über die Pantochromie von Violuraten und verwandten Oximinoketonsalzen.* (Vgl. die vorstehenden Referate.) Aus den experimentellen Ergebnissen der Arbeiten über die verschiedenfarbigen Salze aus α-Oximinoketonen folgt zunächst für die Lsgg. der Salze: Die wesentliche Ursache der Farbvertiefung bei der Salzbildung beruht auf der Umwandlung des Oximinoketons als Pseudosäure in Salze vom Typus der isomeren Nitrosoenole: $\begin{array}{c}\cdot C:O\\ \downarrow\\ \cdot C:N\cdot OH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}\cdot C\cdot OMe\\ \|\\ \cdot C\cdot NO\end{array}$. — Entsprechend den Zwischenlagen der Absorptionskurven, kann man die Zwischenfarben der orangen, roten u. violetten Salzlsgg. auch als Mischfarben herstellen; die Mischfarbe zwischen Gelb und Blau wird nicht als Grün, sondern als Rot empfunden. Farblose Salzlösungen sind aus den farblosen Leukosalzen nicht herstellbar; unter dem Einfluß des Solvens ist die Lsg. meist gelb. Es werden also auch die echten Oximinoketonsalze in Lsg. bereits mehr oder minder im Sinne der Nitrosoenolsalze verändert. — Vf. veranschaulicht die Polychromie der Salzlsgg., deren Farbübergänge anscheinend kontinuierlich verlaufen, in einer schematischen Darst. Die Anionen der Violursäuren und der verwandten Oximinoketone besitzen in ihrer für die Salzbildung wesentlichen Gruppe OC·CNO zwei verschiedene O-Atome und damit zwei verschiedene Stellen, an die sich Metalle anlagern können. Durch ausschließliche Anlagerung an den Oximsauerstoff würden die strukturell begünstigten, also an sich stabilen, aber am schwächsten negativen, farblosen Anionen der echten Oximinoketone, durch ausschließliche Anlagerung an den Carbonylsauerstoff die strukturell unbegünstigten, aber stärkst negativen blauen Anionen der Nitrosoenole gebildet werden. Zwischen beiden stehen die Salze mit Zwischenfarben, die mit Zunahme der positiven Natur von Metall u. Solvens sich immer mehr den Nitrosoenolsalzen nähern. Die Frage, ob in diesen Salzen bestimmte Zwischenformen vorliegen, läßt sich annähernd beantworten durch die Natur u. die besonderen Eigentümlichkeiten der festen Salze. Wegen der Farbenmannigfaltigkeit ist bloße Polymorphie von vornherein unwahrscheinlich; die Polychromie der festen Salze ist im Prinzip auf dieselben chemischen Ursachen zurückzuführen, wie die der Lsgg., denn die gefällten Salze besitzen meist die Farbe der Lsg. Auch wird die Farbe der festen Salze im allgemeinen

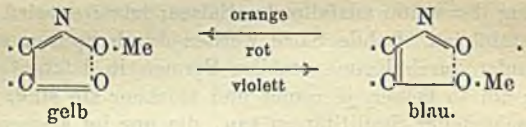
mit der zunehmenden positiven Natur der Kationen vertieft und, umgekehrt, geschwächt. Bei den Diphenylvioluraten hat man: Zn-Salz, hellgelb; Mg, citronengelb; Li, dunkelgelb; Na, rot; NH_4, violett; K, Rb, Cs, blau. Von den Alkalisalzen aller Oximinoketone wurden Li-Salze nie violett oder blau, Na-Salze nicht gelb u. nicht rein blau, K-, Rb- und Cs-Salze meist rein blau erhalten.

Die hypsochrome Wrkg. des negativen Phenols zeigt sich auch bei den festen Alkalisalzen, ebenso die bathochrome des positiven Pyridins. — Rote Salze sind Mischsalze, denn man kann z. B. aus der blauen Acetonlsg. von K- u. der gelben von Zn-Diphenylviolurat eine rote Mischlsg. herstellen u. durch PAe. ein rotes Salzgemisch fällen. — Bei den festen Salzen ergeben sich gegenüber den Lsgg. gewisse Komplikationen. Ein u. dasselbe Salz existiert z. B. in verschiedenfarbigen, chromotropen Formen, die gesonderte chemische Individuen darstellen; sie sind als echte Isomere oder als Verbb. von Isomeren aufzufassen. In der Lsg. dieser Salze sind sämtliche möglichen Formen auch wirklich vorhanden, obgleich die Menge der einen Form praktisch auf 0 sinken kann. Das Fällungsmittel verschiebt das Lösungsgleichgewicht in Richtung des später ausfallenden Salzes; letzteres wird gefällt, gleichviel ob es labil oder stabil ist. Labile Salze werden durch Spuren von Katalysatoren, durch Erwärmen oder durch Keime stabiler Formen in letztere umgewandelt und halten sich daher um so besser, je reiner und trockner sie sind. Man hat es also mit Isomeren verschiedener Stabilität zu tun, die nur im starren Zustande nebeneinander bestehen können, in Lsg. sich im Gleichgewichte befinden. — Daß z. B. einige feste Cs-Salze im stabilen Zustand nicht blau, sondern fleischfarben sind, ist wohl auf sekundäre Beeinflussungen der intramolekularen Bindungsverhältnisse im starren Zustand zurückzuführen.

Eine zweite Komplikation zeigt sich bei den festen Salzen darin, daß sie wirklich pantochrom sind, die Lsgg. dagegen nur polychrom; den fast farblosen Leukosalzen und grünen Salzen entsprechen keine Lsgg. von gleicher Farbe. Da Li bereits feste, gelbe Salze bilden kann, so ist es begreiflich, wenn das noch schwächer positive Ag und Tl farblose Salze erzeugen, die natürlich den (fast) farblosen, freien Wasserstoffverbb. am nächsten stehen. — Das Auftreten grüner Salze bei Ag und Tl dürfte auf auxochromen Wrkgg. dieser Metalle beruhen; die grünen Salze sind wohl als gelbe Salze anzusehen, deren Farbe durch diese Wrkg. in Grün vertieft wird. — Als Ursache der Polychromie kommt in erster Linie Strukturisomerie in Betracht; die fast farblosen Leukosalze sind echte Oximinoketonsalze, die tiefblauen Chromosalze Nitrosoenolsalze. Die Verbindungsglieder müssen Zwischenformen sein; man kann annehmen, daß das Metall zwischen den beiden O-Atomen des Anions um eine von seiner Natur bestimmte Gleichgewichtslage oszilliert: $\begin{matrix} \cdot C \cdot O \leftarrow \\ | \\ \cdot C \cdot NO \leftarrow \end{matrix}$ Me. Jedoch nötigt die Existenz verschiedener Formen desselben Salzes zur Aufstellung gesonderter, bestimmter Formeln, die allerdings sehr ähnlich und sehr leicht ineinander umzuwandeln sein müssen. Am einfachsten bildet man die Strukturformeln mit Hilfe von Nebenvalenzen weiter aus (II. und III.); das Metall kann entweder mit der Hauptvalenz am Oximsauerstoff, mit der Nebenvalenz am Carbonylsauerstoff oder umgekehrt gebunden sein. Vf. hat diese Isomerie *Allodesmie* genannt, adoptiert aber die von Werner für ähnliche anorganische Isomerien bereits eingeführte Bezeichnung *Valenzisomerie*. — Demnach sind höchstens in den Leukosalzen des Ag und Tl echte Oximinoketonsalze anzunehmen; wahrscheinlich entwickeln diese Metalle hier keine Nebenvalenzen. Die Verhältnisse bei den untersuchten pantochromen und chromotropen Salzen kann man folgendermaßen darstellen:

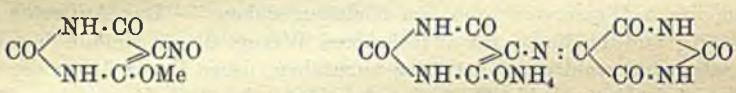


Schwierigkeiten für diese Anschauung ergeben sich in der Ionisation und ferner in der Existenz von Chromoestern, die in der Reihe der Nitrophenole u. des Trinitrophenylmalonsäureesters von HANTZSCH entdeckt wurden; man müßte auch den Alkylen die Betätigung einer Nebenvalenz zuschreiben. — Will man diesen Schwierigkeiten ausweichen, so bleibt nur übrig, die Nebenvalenzisomerie ausschließlich auf die Anionen zu beschränken:



Definitiv kann über die speziellen Nebenvalenzformeln der polychromen Salze aus Oximinoketonen noch nicht entschieden werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 82—91. 22/1. 1910. [15/11. 1909.].) JOST.

A. Hantzsch und **Robert Robison**, *Notiz über Purpursäure.* (Vgl. die vorstehenden Referate.) Durch den von HANTZSCH erbrachten Nachweis, daß die blauen *Violurate* Nitrosoenolsalze, also Enolderivate des wahren Nitrosomalonylharnstoffs sind, ist zwischen diesen Salzen u. dem *Murexid* eine nähere Beziehung hergestellt:



Blaue Violurate. Murexid (SLIMMER, STIEGLITZ, bezw. PILOTY).

Auch die Purpurate treten in verschiedenen Farben auf. — Trotz der Unbeständigkeit der orangen Purpursäure gelang unter besonderen Vorsichtsmaßregeln die Best. ihrer Dissoziationskonstante. — Ganz reines Murexid wird in feinkrystallinischer Form gewonnen, wenn man zum Filtrat k. gesättigter, wss. Lsgg. der unreinen Präparate NH_4Cl gibt und die Gefäßwände mit dem Glasstab kräftig reibt; die Reinheit wurde durch die Konstanz der Leitfähigkeit geprüft. — Freie Purpursäure ist zwar nicht existenzfähig, doch zerfällt sie in W. unter Entfärbung erst allmählich in Uranil u. Alloxan. Bei 0° ließ sich die Messung des Systems (Murexid + HCl = Purpursäure + NH_4Cl) ausführen ($^1/_{256}$-n. Lsg.). Die Leitfähigkeit in der verd. Lsg. ging so langsam zurück, daß auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert werden konnte; erst nach mehreren Tagen war die Lsg. farblos geworden.

Die Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Danach berechnet sich der Dissoziationsgrad der Purpursäure bei $v = 512$ zu 0,90; $K_t = 0{,}0158$. Purpursäure ist somit ca. 500 mal so stark wie Violursäure und gehört zu den stärksten organischen SS. Dieser Befund ist nicht auffallend, denn die Purpursäure ist nicht als Derivat der farblosen Pseudoviolursäure zu betrachten, sondern der im freien Zustande nicht existierenden, blauvioletten, wahren Violursäure, die daher,

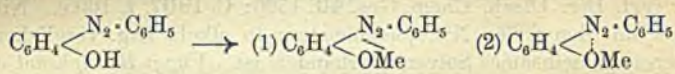
wie HANTZSCH schon früher betonte, wohl eine der stärksten organischen SS. sein würde, wenn sie sich nicht spontan weitgehend zu der sehr schwachen, farblosen Pseudosäure isomerisierte. — Für die Auffassung des Alloxans als Chinon (PILOTY) liegt kein genügender Grund vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 92—95. 22/1. 1910. [15/11. 1909.].) JOST.

A. Hantzsch und **K. Meisenburg**, *Über die Molrefraktionen isomerisierbarer und ungesättigter Säuren, sowie ihrer Salze.* Anschließend an die zahlreichen Unterss. von HANTZSCH über Nitroparaffine, Nitrophenole, Aldehydphenole und deren Salze wird in vorliegender Arbeit berichtet über die Molrefraktionen dieser Stoffe (mit Einschluß des Oxyazobenzols) und ihre Veränderung bei der Salzbildung. — Nitroparaffine und *aci*-Nitrosalze. Zur Messung geeignet waren die Kaliumsalze von *Nitroäthan* und *Nitropentan* in A. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Differenz der Molrefraktionen zwischen *Nitropentan* (30,67) und *Nitroäthan* (16,83) n. ist; sie beträgt 13,83 (ber. 13,80). Bei aliphatischen Verbb. ist also ein Einfluß der Lösungsmittel praktisch nicht vorhanden. Da aber die Nitroparaffine in alkal. Lsg. (Salz) eine erheblich größere Mol.-Refr. zeigen, so ändern sie sich bei der Salzbildung konstitutiv, d. h. sie gehen in *aci*-Nitrosalze über. — Nitrophenole, ihre Salze und Äther (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1566; C. **1907**. I. 1693). Nitrophenolsalze konnten mit den freien Nitrophenolen nur in alkoh. Lsg. verglichen werden, da kein anderes, gemeinsames Solvens vorhanden ist. Für *p-Bromphenol* ergab sich in A. 36,67, in A. + Na-Äthylat 37,45; für *p-Chlorphenol* entsprechend 33,42 bezw. 34,28. — Da alle Nitrophenolsalze farbig sind, wurden die Messungen mit Natriumlicht, sowie mit der roten H-Linie vorgenommen; berechnet ist Mol.-Refr.$_D$ für Nitrophenole 34,20. — Wie die Vergleiche zwischen *p-Nitranisol* und *p-Nitrophenol* in verschiedenen Medien zeigen, entsprechen die Differenzen dem für CH_2 berechneten Wert 4,6. p-Nitrophenol ist also fast vollkommen als echtes Nitrophenol vorhanden, denn die aci-Form zeigt viel größere Werte. Man bestimmte die Molrefraktionen der Salze einmal aus der Lsg. der Nitrophenole in K-Methylat, dann auch aus der der Kaliumsalze in Methylalkohol. — Für *o-Nitrophenol* und *o-Nitranisol* ist (in verschiedenen Medien) die Differenz der Mol.-Refrr. stets merklich kleiner als 4,6. Demnach ist die Mol.-Refr. des o-Nitrophenols erheblich größer als die berechnete, was, zugleich mit der stark gelben Farbe, darauf hinweist, daß in der Lsg. bereits etwas *aci*-o-Nitrophenol enthalten ist. — Für *m-Nitrophenol* ergibt sich in Alkoholen Mol.-Refr.$_D$: 36,02, in Kaliumalkoholaten: 37,82. Die Mol.-Refrr.$_D$ wachsen also beim Übergang in die Salze für p-, o- und m-Nitrophenol um 9,68, 4,26 und 1,80. — Ganz ähnliches zeigt sich bei der Mol.-Refr. der Aldehydphenole und ihrer Salze. Bei *Salicylaldehyd* ist die Differenz 3,20, beim *p-Oxybenzaldehyd* 4,88. Aus diesem Resultat geht hervor, daß die Salze des p-Oxybenzaldehyds trotz ihrer Farblosigkeit keine einfachen Phenolsalze, $CHO \cdot C_6H_4 \cdot ONa$, sind, sondern eine ähnliche konstitutive Veränderung erlitten haben wie die Salze aus Salicylaldehyd und aus Nitrophenolen. Ferner sind die Beziehungen zwischen Farbe und Mol.-Refr. nicht so einfach, daß die Farbintensität mit der Mol.-Refr. wächst (KAUFFMANN), denn die o-Nitro- und o-Aldehydphenole sind viel intensiver farbig als die isomeren p-Salze, besitzen aber trotzdem kleinere Mol.-Refr.

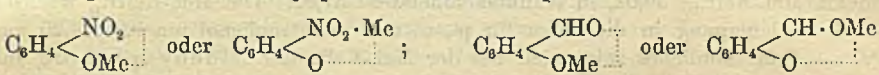
Bei *p-Oxyazobenzol* und seinen Derivaten wurden die Messungen mit der roten H-Linie und meist in mehreren Medien ausgeführt. Aus dem Mittel von 63,91 berechnet sich die Refraktion der Azogruppe zu 13,95, ist also in Azobenzol beträchtlich größer als im Diazoessigester (8,41). Ursache hierfür ist (nach BRÜHL) der Einfluß der Konjunktion zwischen der Azogruppe und den Benzolresten. — Der Regel entsprechend, unterscheiden sich die Mol.-Refrr. von *Oxyazobenzol* und *Oxyazobenzoläthyläther* um 9,01 (2 × 4,6), und von *Propionylderivat* und *Acetylderivat* um 4,37.

Ferner unterscheidet sich *Oxyazobenzol* von *Azobenzol* in A. um 65,96—64,37 = 1,59, also fast genau um die Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs (1,51). p-Oxyazobenzol ist also ein echtes Azoderivat und ein echtes Phenol, kein Chinonhydrazon. Trotzdem zeigt dieser Körper verschiedene Eigentümlichkeiten. Abweichend von Azobenzol ist seine Mol.-Refr. in verschiedenen Medien verschieden. Die Exaltationen, welche bei zunehmender chemischer Aktivität der Lösungsmittel in die Erscheinung treten, dürften auf das Vorhandensein von Additionsprodd. in solchen Lsgg. hinweisen. Die etwas zu kleinen Werte der Acylderivate sind vielleicht ähnlich zu erklären.

Abnorm ist das außerordentliche Wachstum der Mol.-Refr. bei der Salzbildung. Als echtes Phenol sollte Oxyazobenzol in Alkoholaten keine wesentlich höhere Refraktion zeigen als in Alkoholen; indessen beobachtet man ca. 82,5 statt ca. 70,5. Dieser Zuwachs ist um so auffälliger, als die Salze ebenfalls Azophenolsalze sind. Durch eine strukturelle Umlagerung läßt sich die Erscheinung also nicht erklären; am einfachsten nimmt man eine Beteiligung der ungesättigten negativen Azogruppe an der Salzbildung an, deren Restaffinität sich entweder mit einer Nebenvalenz des Alkalimetalls (1) oder des Hydroxylsauerstoffs zu einem stärker negativen Anion (2) verbinden könnte:



Derartige Exaltationen bei der Salzbildung bedeuten also keineswegs stets eine Umlagerung; die Ansicht über den Enolisierungsvorgang bei der Salzbildung des Acetessigesters ist dementsprechend zu modifizieren. Hierfür spricht, daß die Mol.-Refrr. der Alkyl- und Acylderivate von Enolformen bei der Salzbildung noch eine weitere, z. T. recht starke Exaltation zeigen; Vff. demonstrieren dies an Derivaten des Acetessigesters, des Camphocarbonsäuremethylesters und des Oximinocyanessigesters. Der Exaltation bei der Salzbildung dürfte noch eine weitere konstitutive Veränderung entsprechen, die z. B. bei den Oxyazosalzen keine durch gewöhnliche Strukturformeln darstellbare, intramolekulare Umlagerung sein kann. Bei den Salzen aus Acetessigester, Diketonen, Oximinocyanessigester wird der Enoltypus noch weiter verändert, und zwar durch Nebenvalenzwirkung oder durch strukturelle Umlagerung. Ähnliche konstitutive Veränderungen werden auch bei der Salzbildung der Nitrophenole und Aldehydphenole eine Rolle spielen:



Da die Exaltationen auch bei aliphatischen Enolen auftreten, so kann ihre Ursache nicht in Gleichgewichtsveränderungen im Benzolkern zu suchen sein (BRÜHL). Wahre Homologie ist aber auch bei den Stoffen mit optisch abnormer Salzbildung scharf nachzuweisen. Sind daher umgekehrt die Differenzen zwischen Alkyl- und H-Verb. erheblich (o-Nitroanisol und o-Nitrophenol), so ist dies ein Zeichen irgend einer konstitutiven Veränderung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 95—105. 22/1. 1910. [3/12. 1909].). JOST.

A. Hantzsch und **P. W. Robertson**, *Gelbe und rote Formen von Salzen und Hydraten der Oxyazokörper.* Vff. haben die bisher nur wenig bekannten festen Salze der p-Oxyazokörper einer systematischen Unters. unterzogen. Die Salze mit farblosen Metallen existieren in einer gelben u. einer roten Modifikation, die beide noch zu orangefarbenen Mischsalzen zusammentreten können. Wasserfreie Salze ein u. desselben Metalls, also Salze von völlig gleicher Zus., sind nur selten zu isolieren;

die labile Form geht alsdann sehr leicht spontan in die andere über. Meist unterscheiden sich die gelben und roten Salze durch Verschiedenheit der Alkalimetalle oder durch An- oder Abwesenheit von Krystallflüssigkeit. Besonders häufig sind orange Mischsalze von der Form $Ar \cdot N_2 \cdot Ar \cdot OMe + {}^1/_2(CH_3 \cdot OH, C_2H_5 \cdot OH, CH_5 \cdot COOC_2H_5, CH_3 \cdot CO \cdot CH_3, C_5H_5N$ etc.), deren Farbe trotz der Verschiedenheit der addierten Stoffe unverändert bleibt. Sie bestehen zweifellos aus 1 Mol. rotem Salz, 1 Mol. gelbem Salz und 1 Mol. Krystallflüssigkeit u. werden durch deren Verlust gelb oder rot oder bleiben auch orange. — Die Tabelle gibt einen Überblick über

	Benzolazophenol	p-Chlorbenzol-azophenol	p-Brombenzol-azophenol	Benzolazo-o-dibromphenol
H-Verb. . .	gelb	gelb	gelb	orange
Li-Salz . . .	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb
Na-Salz . .	orange	orange	orange	gelb
K-Salz . . .	rot	hellrot	rot	orange
Rb-Salz . .	dunkelrot	orange	rot	orange
Cs-Salz . .	hellrot	rot	rot	orange
Ag-Salz . .	gelb (stabil) rot (labil)	gelb (stabil) rot (labil)	gelb (stabil) rot (labil)	rot

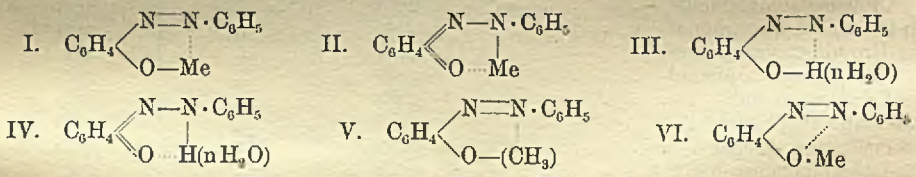
die Farbe der Alkali- und Ag-Salze einiger p-Oxyazobenzole; die Mischsalze sind sämtlich orange. Farbänderung erfolgt sowohl mit der Natur des Oxyazokörpers wie mit der des Metalls; die Li-Salze sind sogar heller als die freien Oxyazokörper. Vertiefung der Farbe findet statt über die Na- und K-Salze bis zu den Rubidiumsalzen, während die Cs-Salze meist wieder heller sind. Daß es sich hierbei um zwei farbverschiedene Salzreihen, bezw. feste Lsgg. derselben handelt, zeigen die Ag-Salze. Halogene im Benzolring begünstigen die roten, im Phenolring die gelben Alkalisalze; für die Ag-Salze gilt das Entgegengesetzte. — Mit der Auxochromtheorie sind diese Farbänderungen nicht zu erklären; sie beruhen auf chemischen Ursachen. — Ebenso unregelmäßige Färbungen zeigen die Hydrate der Oxyazobenzole; auch bei ihnen dürften zwei chromoisomere Reihen vorliegen, die durch sehr geringe Veränderungen ineinander übergehen. Obwohl dies sich schon aus einer Zusammenstellung der Literaturangaben (HANTZSCH, HEWITT, FARMER) ergibt, ist bisher noch nicht darauf hingewiesen worden. — Wie aus der Tabelle ersichtlich, wirkt Wasser bald anscheinend bathochrom, bald hypsochrom, bald nicht farbändernd; sein Einfluß ist also nur indirekt, indem es bald die gelbe, bald die rote Modifikation stabilisiert.

Oxyazokörper:	Farbe	Hydrat	Farbe
o-Chlorbenzolazophenol	rot	$+ {}^1/_2 H_2O$	gelb
m-Chlorbenzolazophenol	gelb	„	rot
p-Chlorbenzolazophenol	gelb	„	gelbrot
o-Brombenzolazophenol	rot	„	gelb
m-Brombenzolazophenol	gelb	„	rot
p-Brombenzolazophenol	gelb	„	rot
o-Toluolazophenol	gelb	„	gelb
m-Toluolazophenol	gelb	„	gelb
Benzolazo-m-kresol	gelb	$1 H_2O$	gelb
m-Chlorbenzolazo-m-kresol	gelb	„	rot
o-Toluolazo-m-kresol	gelbrot	„	gelbrot
Benzolazo-o-chlorphenol	gelbrot (labil) gelb (stabil)	„	gelbrot

Daß bei den Hydraten u. Salzen nicht bloße polymorphe oder polymere Modi-

fikationen vorliegen, zeigt das optische Verhalten der nicht dissoziierten Salzlsgg. Man beobachtet an den Lsgg. der Alkalisalze ähnliche Farbenunterschiede wie an den festen Salzen. Außerdem beeinflußt hier das Lösungsmittel noch die Farbe, u. zwar in demselben Sinne, wie bei den Oximinoketonsalzen (vgl. das drittvorige Referat). Auch steigende Temp. bewirkt Farbvertiefung, welch letztere in einigen Pyridinlsgg. auch bei zunehmender Verdünnung eintritt. — Diese Erscheinungen lassen sich in folgender Weise erklären: Die Lsgg. enthalten gelbe und rote Salze in Form von Gleichgewichten, deren Lage sich mit Zunahme der positiven Natur der Kationen und der Lösungsmittel, sowie der Temp. zugunsten der roten Salze verschiebt. Das Vorhandensein chemischer Verbb. von gelben und roten Salzen mit Solvens zeigt sich im Auskrystallisieren der orangen Mischsalze, die $^1/_2$ Mol. des Lösungsmittels enthalten. Aus der Gleichfarbigkeit dieser Salze folgt, daß das Lösungsmittel in den festen Salzen keinen merklichen Einfluß auf die Farbe ausübt. Die in denselben Medien gelösten Salze unterscheiden sich dagegen optisch sehr stark. — Bloße Salzbildung wirkt nicht auxochrom; das Li-Salz ist heller als das Oxyazobenzol; die Lsg. des Dipropylaminsalzes unterscheidet sich optisch nur äußerst wenig von der des freien Oxyazokörpers (durch eine Figur im Original veranschaulicht). — Selbst die relativ verschiedensten Lsgg. (Li-Salz in Ä.; Rb-Salz in Pyridin) weisen sehr ähnliche Absorptionsverhältnisse auf. Auch die Absorptionskurve des Benzolazodibromphenols ist der des ursprünglichen Oxyazobenzols sehr ähnlich; ebenso erinnert die seines K-Salzes in Ä. sehr an die des Br-freien Li-Salzes. Die Kurven der Dibromderivate verlaufen nur im Ultraviolett etwas flacher. — Wegen ihrer Empfindlichkeit gegen CO_2 wurden die Salzlsgg. möglichst bei Luftabschluß untersucht.

Zur Konstitution der gelben und roten Oxyazobenzolsalze. Die große optische Ähnlichkeit aller Salzlsgg. erinnert an die polychromen Violuratlsgg.; auch darin, daß die Absorptionsspektren mit Zunahme der positiven Natur der Metalle u. der Lösungsmittel sich von Ultraviolett nach Rot verschieben. Da sich das freie Oxyazobenzol ebenso verhält, ist es, im Gegensatz zu Violursäure, keine Pseudosäure. — Strukturisomerie und Stereoisomerie liefern keine befriedigende Erklärung für die Chromoisomerie; man ist gezwungen, als Ursache für die Verschiedenheit der beiden Salzreihen Nebenvalenzen anzunehmen, die sich zwischen dem Metall und der ungesättigten Azo-Gruppe betätigen. Wie bei den Violuraten, muß eine Kombination von Struktur- u. Nebenvalenzisomerie zur Erklärung herangezogen werden. In I. und II. können die Metalle mit ihren Hauptvalenzen an O, bezw. N gebunden sein, während die Nebenvalenzen mit der Restaffinität der noch ungebundenen negativen Gruppe zusammentreten. Formel I. würden die den gelben Oxyazobenzoläthern, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, näherstehenden gelben Salze, II. die roten Salze entsprechen. Natürlich sind die gelben und roten Hydrate als den Metallsalzen analoge, valenzisomere Wasserstoffverbb. zu formulieren (III. u. IV.). — Mit Rücksicht auf die Mol.-Refr. (s. vorsteh. Ref.),



muß man auch den Oxyazobenzoläthern eine den freien Oxyazokörpern entsprechende Formel (V.) zuweisen, da diese Alkylderivate den für echte Homologe charakteristischen Zuwachs der Mol.-Refr. zeigen. Will man dem Alkyl Nebenvalenzen nicht zuschreiben, so muß man die gelbe Reihe, einschließlich der

Äther, für konstitutiv unveränderte Oxyazokörper halten und für die rote Reihe ein durch Nebenvalenzbindung zwischen N und O konstitutiv verändertes Anion annehmen (VI.).

Das als Ausgangsmaterial dienende *Oxyazobenzol* wurde aus sd. A. so lange umkrystallisiert, bis seine Molekularextinktion für verschiedene Spektrallinien konstant blieben (optisch rein). — Zur Darst. der Salze verdampft man Oxyazobenzol mit der äquivalenten Menge Alkali in A.; pulvert die bei 100° getrocknete Masse, wäscht mit Bzl. und löst in w. Bzl. + wenig A. Beim Verdunsten des Filtrats im Exsiccator bei 50° hinterbleibt das Salz als orange, krystallinische Masse mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol. Diese hellorangen Salze verändern sich selbst an feuchter Luft kaum; dagegen absorbieren die bei 100° erhaltenen wasserfreien, dunkelorangen Salze unter Farbaufhellung sehr rasch W. Sie sind unl. in Chlf., Bzl. u. den übrigen KW-stoffen; außerordentlich ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, weniger leicht in Amylalkohol, Aceton, Essigester, Pyridin. — Tl-Salz fällt orange aus den Alkalisalzlsgg.; Krystalle aus viel A. oder W. — In analoger Weise wurde das Ag-Salz fast immer zuerst rot erhalten; diese Form ist jedoch so labil, daß sie schon unter der Fällungsflüssigkeit in die gelbe übergeht.

Bei vorsichtigem Ansäuern der NH_3-Lsg. bei 0° gelingt es (trotz gegenteiliger Literaturangaben), die Hydrate von *p-Chlor-* u. *p-Brombenzolazophenol* darzustellen. Esteres bildet einen hellroten Nd., der sich zuweilen schon in der Lsg. plötzlich in die gelbe, wasserfreie Modifikation verwandelt und an der Luft sehr schnell Wasser verliert (enthält wahrscheinlich $^1/_2$ Mol.). — *p-Brombenzolazophenolhydrat*, $C_{12}H_{11}ON_2Br, {}^1/_2H_2O$, ist dunkelrot und so stabil, daß es wochenlang aufbewahrt werden kann, ohne W. zu verlieren. — Die Salze wurden wie beim Oxyazobenzol dargestellt. — Beim *Benzolazodibromphenol* waren die Alkalisalze stets nur gelb, das Ag-Salz rot. Das Cs-Salz krystallisiert ohne Methylalkohol. — Salze aus *Tribrombenzolazophenol*, sehr schwer rein zu gewinnen, unbeständig.

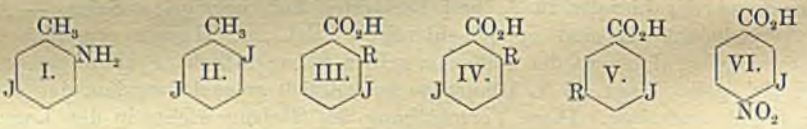
Für die optischen Unterss. der Lsgg. durch Molekularextinktionen benutzten Vff. MARTENS-GRÜNBAUMS Spektralphotometer; fast sämtliche Versuche wurden mit der grünen Hg-Linie $\lambda = 546$ einer Quecksilberbogenlampe ausgeführt. Aus den tabellarisch geordneten Werten ersieht man für wss. Lsgg. des Na-Salzes die Gültigkeit des BEERschen Gesetzes; die große Zunahme der Farbintensität mit der Temp. zeigt, daß das Gleichgewicht zugunsten der roten Form verschoben wird. Auch das K-Salz zeigt diesen Temperaturkoeffizienten. In den orangeroten Pyridinlsgg. sind die Gleichgewichte stark zugunsten der roten Modifikation verschoben. Die Farbintensität nimmt mit der Verdünnung zu; der Temperaturkoeffizient ist bedeutend kleiner. Der optische Vergleich der Alkalisalze des Oxyazobenzols, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4O(Li, Na, K, Rb, Cs)$, in nicht dissoziierenden Medien zeigt, daß die Lsgg. des Rb-Salzes das Maximum der Absorption in jedem Lösungsmittel (nicht Pyridin) erreichen. — Pyridinlsgg. enthalten überwiegend rote Salze, die gelben Lsgg. der Li-Salze in A. und Essigester fast nur gelbe Salze. — Äthyl- und Amylalkohollsgg. sind optisch identisch. Bzl. und Hexan verschieben das Lösungsgleichgewicht auf die Seite der gelben Salze; rötliche Pyridinlsgg. werden durch Bzl. gelb. Lsgg. in A. können so benzolreich gemacht werden, daß sie nur noch 4% A. enthalten. Diese Verschiebung des Gleichgewichts in den Lsgg. des K-, Rb- u. Cs-Salzes durch indifferente Mittel nach der gelben Seite ist im Original durch eine graphische Darst. veranschaulicht. Alle Salzkurven, die im absol. A. sehr verschieden hoch beginnen, fallen mit Zunahme des Bzl.-Gehaltes und nähern einander so sehr, daß sie in reinem Bzl. in der Nähe der sehr kleinen Werte der Bzl.-Lsg. des Oxyazobenzoläthers fast zusammentreffen würden. Die Molekularextinktion von Oxyazobenzol in Benzol + 100 Mol. Dipropylamin ist nur ganz wenig höher als die des freien Oxyazobenzols. — Durch eine allmähliche Farb-

zunahme vom gelben Li- bis zum orangen Cs-Salz sind die Salze des *Benzolazo-2,6-dibromphenols* charakterisiert; l. in Ä.; ihre Molekularextinktionen in A. und in Ä. sind fast konstant und sehr klein; die Gleichgewichte der Dibromsalze lassen sich also viel schwerer von der Seite der sehr stabilen, gelben Salze nach der der roten verschieben. Nur das am stärksten auxochrome Pyridin wirkt in diesem Sinne. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 106—22. 22/1. 1910. [3/12. 1909.].) JOST.

Henry L. Wheeler und **Leonard M. Liddle**, *Untersuchungen über Halogenaminosäuren: Jodderivate des o-Toluidins. Die 3-Jodaminobenzoesäuren.* 7. Mitteilung. (6. Mitteilung S. 525.) Vff. haben früher gezeigt, daß bei Einw. von Jod auf p-Toluidin 2 Jodtoluidine, 1-Methyl-3-jod- und 1-Methyl-3,5-dijod-4-aminobenzol entstehen. Mischt man dagegen Jod mit *o-Toluidin*, so entsteht nur ein Monojodderivat, das mit Jod geschmolzen werden kann, ohne daß weitere Substitution erfolgt. Es besteht demnach ein bedeutender Unterschied in dem Jodaufnahmevermögen dieser beiden Toluidine. m-Toluidin besitzt, wie später gezeigt werden wird, eine noch größere Tendenz Jod aufzunehmen, als die p-Verb.

Das aus o-Toluidin beim Vermischen mit Jod glatt u. in sehr guter Ausbeute entstehende Monojodderivat ist *1-Methyl-2-amino-5-jodbenzol* (I.), das schon früher von ARTMANN (Monatshefte f. Chemie **26**. 1097; C. **1905**. II. 1584) auf indirektem Wege erhalten worden ist. Aus diesem Jod-o-toluidin wurde durch Diazotieren u. Behandeln mit KJ-Lsg. *2,5-* oder *3,6-Dijodtoluol* (II.) dargestellt, das mit dem aus Dijod-p-toluidin erhaltenen Dijodtoluol nicht identisch ist.

GROTHE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **18**. 326) hat aus m-Jodbenzoesäure durch Nitrieren drei der vier möglichen Mononitroderivate erhalten. Zwei derselben (α- und β-Säure genannt) wurden zu den entsprechenden Aminosäuren reduziert, die beide bei weiterer Reduktion o-Aminobenzoesäure geben. Eine der beiden SS. muß deshalb 2-Amino-3-jodbenzoesäure (III., R = NH_2), die andere 2-Amino-5-jodbenzoesäure (IV., R = NH_2) sein, doch steht nicht fest, welches die eine und welches die andere S. ist. Vff. fanden, daß das Acetylderivat des 1-Methyl-2-amino-5-jodbenzols bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und Kochen des Prod. mit konz. HCl in guter Ausbeute *2-Amino-5-jodbenzoesäure* (IV., R = NH_2) gibt. Diese bei 209° schm. S. ist identisch mit der β-Jod-2-aminobenzoesäure GROTHES. GROTHES α-Jodaminobenzoesäure (F. 137°) muß demnach 2-Amino-3-jodbenzoesäure (III., R = NH_2) sein. Daraus ergibt sich, daß GROTHES α-Nitrojodbenzoesäure (F. 235°) *2-Nitro-3-jodbenzoesäure* (III., R = NO_2) ist, die β-Nitrojodbenzoesäure (F. 174°) dagegen *2-Nitro-5-jodbenzoesäure* (IV., R = NO_2). In BEILSTEINS Handbuch ([3] II. 1244) ist GROTHES γ-Nitrojodbenzoesäure (F. 192°) als 3-Jod-5-nitrobenzoesäure angeführt, obgleich auch die Konstitution dieser S. nicht feststeht. Mit Hilfe der Diazork. erhielten Vff. aus 3-Amino-5-nitrobenzoesäure (HÜBNER, LIEBIGS Ann. **222**. 81) eine Jodnitrobenzoesäure (V., R = NO_2, F. 167°), die mit GROTHES γ-Säure nicht identisch



ist. GROTHES γ-Säure muß deshalb *3-Jod-4-nitrobenzoesäure* (VI.) sein, da von den vier theoretisch möglichen SS. nur noch diese übrig bleibt. *3-Jod-5-aminobenzoesäure* (V., R = NH_2) stellten Vff. durch Reduktion der 3-Jod-5-nitrobenzoesäure dar, so daß nun auch alle 4 möglichen Monoaminobenzoesäuren bekannt sind, die ein J-Atom in m-Stellung zur COOH-Gruppe besitzen. 3-Jod-5-aminobenzoesäure gibt beim Diazotieren u. Behandeln mit KJ *3,5-Dijodbenzoesäure* (V., R = J), die identisch ist mit aus MICHAEL und NORTONS Dijod-p-aminobenzoesäure (Amer.

Chem. Journ. 1. 264) durch Entfernen der Aminogruppe erhaltenen Dijodsäure. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Jodatome sich in diesen Verbb. in 3,5-Stellung befinden.

Experimentelles. *5-Jod-2-aminotoluol*, C_7H_8NJ (I.). B. man mischt aquimol. Mengen o-Toluidin u. Jod, setzt etwas Ä., $CaCO_3$ u. W. hinzu, erwärmt $^1/_2$ Stde. lang auf dem Dampfbade und reinigt das entstandene Prod. durch Dest. mit Wasserdampf. Ausbeute 80% der Theorie. Große, farblose Prismen (aus Gasolin), F. 90—91° (ARTMANN, l. c., gibt F. 91—92° an), leicht flüchtig mit Wasserdampf. — *2,5-Dijodtoluol*, $C_7H_6J_2$ (II.). B. Ein Gemisch aus 19 g 5-Jod-2-aminotoluol, 100 ccm konz. HCl und 300 ccm W. diazotiert man in der Kälte mit 8 g $NaNO_2$ in 40 ccm W. und behandelt die filtrierte Lsg. mit einer Lsg. von 38 g KJ in 75 ccm W. Aus dem nach dem Erwärmen als schwarzes Öl sich ausscheidenden Prod. entfernt man freies J durch etwas $NaHSO_3$, extrahiert es mit Ä. und dest. mit Wasserdampf. Das übergegangene Öl erstarrt beim Stehen. Lange, farblose Platten (aus starkem A.), F. 30—31°, sll. in PAe., Ä., h. A., unl. in W. Von dem nahezu bei derselben Temp. schm. 2,3-Dijodtoluol (F. 31—32°) unterscheidet es sich durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid geht es in *5-Jod-2-acetaminotoluol*, $C_9H_{10}ONJ$, über. Lange, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 169°, ll in A., wl. in W. — *2-Jod-5-benztoluid*, $C_{14}H_{12}ONJ$, aus 5-Jod-2-aminotoluol und Thiobenzoesäure, farblose Nadeln (aus A.), F. 184°. — *5-Jod-2-acetaminobenzoesäure*, $C_9H_8O_3NJ$. B. 6 g 5-Jod-2-acetaminotoluol suspendiert man in 250 ccm h., 12 g $MgSO_4$ enthaltendem W., leitet Dampf ein und setzt langsam im Verlauf von 12 Stdn. 10,5 g $KMnO_4$ in 1%ig. Lsg. hinzu. Man reduziert dann überschüssiges $KMnO_4$ durch A. u. dampft das Filtrat vom MnO_2 auf ca. 150 ccm ein. Nachdem unverändertes Jodacettoluid, das beim Erkalten sich ausscheidet, abfiltriert worden ist, wird angesäuert. Ausbeute 47% der Theorie. Haarförmige Nadeln (aus W. oder 50%ig. A.), F. 235° unter Zers., ll. in A., verd. Alkali, wl. in W. Geht beim Erwärmen mit HCl in *5-Jod-2-aminobenzoesäure*, $C_7H_6O_2NJ$ (IV., R = NH_2), über. Verzwillingte Prismen (aus verd. A.), F. 209—210°. — *3-Jod-5-nitrobenzoesäure*, $C_7H_4O_4NJ$ (V., R = NO_2). B. 16 g 3-Amino-5-nitrobenzoesäure löst man in 100 g konz. HCl und 250 ccm W., diazotiert bei 0° mit 7,2 g $NaNO_2$ in 35 ccm W. und versetzt mit 55 g KJ in 80 ccm W. Nach dem Stehen über Nacht erwärmt man und kühlt dann mit Eiswasser, wobei sich die S. ausscheidet. Ausbeute 70—73% der Theorie. Büschel schlanker, strohgelber Nadeln (aus A.), F. 167°, ll. in A., wl. in h., swl. in k. W., unl. in überschüssiger HCl, l. in NH_3. Die ammoniakal. Lsg. wird durch Essigsäure gefällt. Schm. unter h. W. wenn einige Tropfen A. zugesetzt werden. — *3-Jod-5-aminobenzoesäure*, $C_7H_6O_2NJ$ (V., R = NH_2). B. 8 g der 5-Nitrosäure löst man in 100 ccm konz. NH_3, fügt eine Lsg. von 49 g $FeSO_4$ in 200 ccm W. hinzu und erhitzt $4^1/_2$ Stde. lang in einem mit Wasserverschluß versehenen Kolben. Dann dampft man das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und säuert mit Essigsäure an. Ausbeute 87% der Theorie. Lange, strohgelbe Stifte (aus verd. A.), F. 197°. Gibt ein wl. Hydrochlorid, l. in Essigsäure. — *3,5-Dijodbenzoesäure*, $C_7H_4O_2J_2$ (V., R = J). B. 5 g 3-Jod-5-aminobenzoesäure suspendiert man in 50 ccm konz. HCl und 150 ccm W. und behandelt im Kältegemisch mit einer Lsg. von 2 g $NaNO_2$ in 14 ccm W. Nach Zusatz von 250 ccm Eiswasser läßt man 1 Stde. lang stehen, behandelt dann mit einer Lsg. von 13 g KJ in 25 ccm W. und erwärmt nach 2-stdg. Stehen. Die ausgeschiedene S. (Ausbeute 97% der Theorie) wird durch Eingießen der alkoh. Lsg. in viel W. gereinigt. Längliche Tafeln oder Prismen (aus 95%ig. A.), rundliche Bündel von Nadeln (aus Bzl.), bootförmige, flache Platten (aus Ä.), F. 235—236°. Wird aus ammoniakal. Lsg. durch Essigsäure gefällt. (Amer. Chem. Journ. **42**. 498—505. Dez. [Mai] 1909. New-Haven. Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

J. Bishop Tingle und **C. E. Burke**, *Studien über Nitrierung.* VI. *Nitroanilinderivate organischer Säuren.* (Vgl. TINGLE, ROLKER, Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 1764; C. **1909.** I. 524; TINGLE, BLANCK, Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 1395. 1587; C. **1908.** II. 1508. 2002.) Da durch Hydrolyse oder Reduktion die Konstitution nitrierter Säureanilide nicht immer aufgeklärt werden konnte, haben Vff. die betr. Nitroanilide synthetisch darzustellen versucht. Zu diesem Zweck vermischten sie entweder die Lsgg. von S. und Nitroanilin und untersuchten die beim Verdunsten des Lösungsmittels sich ausscheidenden Fraktionen oder sie schmolzen ein Gemisch der beiden Komponenten zusammen. Es wurden Ameisen-, Essig-, Stearin-, Oxal-, Bernstein-, Wein-, Citronen-, Benzoe-, Salicyl-, Phthal- und Pikrinsäure untersucht. Die letztere war die einzige, die in Lsg. mit Nitroanilin reagierte.

Experimentelles. Zu den Verss. mit Lösungsmittel wurde meist 95%iger A. benutzt. — Das Prod. der Einw. von HNO_3 + H_2SO_4 auf Propionanilid (TINGLE, BLANCK, l. c.) ist *p-Nitropropionanilid*, $CH_3CH_2CONHC_6H_4NO_2$, gelbbraune Blättchen (aus Essigsäureanhydrid), F. 182°. Gibt beim Kochen mit Sodalsg. p-Nitranilin. Bei der Einw. von HNO_3 allein oder mit Eg. gemischt entsteht kein Nitroprod. — *Stearinsäure* gibt weder in Lsg., noch beim Schm. mit Nitranilinen ein Anilid. Die Prodd. der Einw. von HNO_3 auf Stearinanilid bestehen aus unverändertem Anilid. — *Oxalsäure* reagiert nicht mit Nitranilinen. Die von TINGLE und BLANCK beschriebenen Prodd. der Einw. von HNO_3 auf Oxanilid sind teils unverändertes Oxanilid, teils (bei Nitrierung in Ggw. von Oxalsäure) *p-Nitrooxanilid*, F. 265° (nicht 260°) (aus Nitrobenzol), wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Spaltet bei längerem Kochen mit wss. Sodalsg. p-Nitranilin ab. — *Bernsteinsäure* reagiert nicht mit o- u. p-Nitranilin. — Versetzt man geschmolzenes m-Nitranilin allmählich mit der S., bis die Dampfentw. aufhört, so entsteht *m-Nitrophenylsuccinimid* (s. nebenst. Formel), hellgelbe Krystalle, F. 172°. Die Produkte der Einw. von NH_3 auf Succinnilid (TINGLE und BLANCK) sind zum Teil unverändertes Succinanilid. Bei Ggw. von Oxalsäure entsteht ein *Dinitroderivat*, F. 240—243°. — *Weinsäure* reagiert nicht mit Nitranilinen in Lsg., mit o-Nitranilin auch nicht beim Schm. — m-Nitranilin gibt beim Schm. mit Weinsäure *m-nitrotartranilsaures m-Nitranilin.* $NO_2C_6H_4NHCOCH(OH)CH(OH)CO_2H \cdot NH_2C_6H_4NO_2$, kleine, gelbe Krystalle, F. 172°. — *p-Nitrophenyltartranilsäure*, beim Schm. von Weinsäure mit p-Nitranilin, glänzende, gelbe Krystalle, F. 218°. — Das Prod. der Nitrierung von Tartranilid bei Ggw. von Oxalsäure (TINGLE u. BLANCK) scheint s. *m-Dinitrosuccinanilid*, $NO_2C_6H_4NHCO \cdot CH(OH)CH(OH)CONHC_6H_4NO_2$, zu sein, hellgelbes, mikrokrystallin. Pulver, F. 224°. Spaltet beim Kochen mit Sodalsg. m-Nitranilin ab. — *Citronensäure* reagiert nicht mit o- und p-Nitranilin. Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit m-Nitranilin auf 15—20° über den F. des Gemisches entsteht ein *Bisnitranilinsalz* (?), $C_3H_5O(CO_2H)_3 \cdot 2NH_2C_6H_4NO_2$. — Die Verb., die TINGLE und BLANCK bei der Nitrierung von Citranilid in Ggw. von Oxalsäure erhalten haben, ist *Tri-m-nitrocitranilid*, $C_3H_5O(CONHC_6H_4NO_2)_3$, gelbe Körner, F. 122°. Gibt beim Kochen mit Sodalsg. m-Nitranilin. — *Benzoesäure* reagiert in Lsg. nicht, *Salicylsäure* und *Phthalsäure* reagieren weder in Lsg., noch beim Schm. mit Nitranilinen. — *Pikrinsäure* gibt in Lsg. mit m-Nitranilin das *Pikrat*, $NH_2C_6H_4NO_2 \cdot C_7H_3O_7N_3$, rotbraunes Pulver, F. 147° (aus A. oder Essigäther), gibt beim Kochen mit NaOH m-Nitranilin. — *p-Nitranilinpikrat*, rotgelbe Blättchen, F. 100°. — Das Prod. der Einw. von HNO_3 + Oxalsäure auf Pikranilid ist *Nitropikranilid* (Tetranitrodiphenylamin), $NO_2C_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_3$. Gelbes, körniges Pulver, F. 197—200° (aus A.). — Ein *Tetranitrodiphenylamin* (F. 213°) entsteht auch bei Einw. von HNO_3 + Trichloressigsäure auf Pikranilid. Es konnte nicht festgestellt werden, ob es mit dem obigen identisch ist. Ein anderes *Tetranitrodi-*

phenylamin schm. nach völliger Reinigung bei 275°. Seine Konstitution konnte nicht ermittelt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1312—19. Dez. 1909. Toronto, Canada. Mc Master Univ., chem. Lab.) Alexander.

J. Troeger und **H. Bremer**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile. Über einige aus arylsulfonierten Acetonitrilen und aromatischen Aldehyden gebildete Kondensationsprodukte.* (Fortsetzung von Tröger u. Prochnow, Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 123; C. **1908**. II. 1170.) *p-Dimethylaminobenzalbenzolsulfonacetonitril* (*α-Benzolsulfon-β-p-dimethylaminozimtsäurenitril*), $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_5)CN$, aus Benzolsulfonacetonitril u. p-Dimethylaminobenzaldehyd, rote, blau fluoreszierende Nadeln, F. 194°. — *Cuminalbenzolsulfonacetonitril* (*α-Benzolsulfon-β-isopropylzimtsäurenitril*), $C_{18}H_{17}ONS$ = $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_5)CN$, aus Benzolsulfonacetonitril und Cuminol, hellgelbe Nadeln, F. 78°. — *p-Oxybenzalbenzolsulfonacetonitril* (*α-Benzolsulfon-β,p-oxyzimtsäurenitril*), $C_{15}H_{11}O_3NS$ = $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_5)CN$, aus Benzolsulfonacetonitril u. p-Oxybenzaldehyd, gelblichweiße Krystalle, F. 214°. — *p-Dimethylaminobenzal-β-naphthylsulfonacetonitril*[*α(β)-Naphthylsulfon-β,p-dimethylaminozimtsäurenitril*], $C_{21}H_{18}O_4N_2S$= $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_{10}H_7)CN$, rote, treppenförmig angeordnete Krystalle, F. 197°. — *Cuminal-β-naphthylsulfonacetonitril* [*α(β)-Naphthylsulfon-β-isopropylzimtsäurenitril*, $C_{22}H_{19}O_2NS$ = $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_{10}H_7)CN$, große Prismen, F. 146°. — *p-Oxybenzal-β-naphthylsulfonacetonitril* [*α(β)-Naphthylsulfon-β,p-oxyzimtsäurenitril*], $C_{19}H_{13}O_3NS$ = $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_{10}H_7)CN$, gelbe Krystalle, F. 157°.

p-Dimethylaminobenzal-p-chlorbenzolsulfonacetonitril (*p-Chlorbenzolsulfon-β,p-dimethylaminozimtsäurenitril*), $C_{17}H_{15}O_2N_2SCl$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4Cl)CN$, rote Rhomboeder, F. 245—246°. — *p-Oxybenzal-p-chlorbenzolsulfonacetonitril* (*p-Chlorbenzolsulfon-β,p-oxyzimtsäurenitril*), $C_{15}H_{10}O_3NSCl$ = $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4Cl)CN$, gelbe Prismen, F. 154—156°. — *p-Dimethylaminobenzal-p-toluolsulfonacetonitril* (*p-Toluolsulfon-β,p-dimethylaminozimtsäurenitril*), $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_7H_7)CN$, rote, blau fluoreszierende Krystalle, F. 217°. — *p-Oxybenzal-p-toluolsulfonacetonitril* (*p-Toluolsulfon-β,p-oxyzimtsäurenitril*), $C_{16}H_{13}O_3NS$ = $OH \cdot C_6H_4CH : C(SO_2C_7H_7)CN$, gelbe Blättchen, F. 133—135°. — *p-Dimethylaminobenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril*, $C_{17}H_{15}O_2N_2SBr$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4Br)CN$, rote, bläulich schimmernde Stäbchen, F. 240—241°. — *p-Oxybenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril*, $C_{15}H_{10}O_3NSBr$ = $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4Br)CN$, gelbe Prismen, F. 166°. — *p-Dimethylaminobenzal-p-jodbenzolsulfonacetonitril*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2C_6H_4J)CN$, rubinrote, bläulich schimmernde Krystalle aus A. + Essigester, F. 222°. — *p-Dimethylaminobenzalpseudocumolsulfonacetonitril*, $C_{20}H_{22}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C[SO_2C_6H_2(CH_3)_3]CN$, blaßrote Stäbchen, F. 192°. — *p-Oxybenzalpseudocumolsulfonacetonitril*, $C_{17}H_{17}O_3NS$ = $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C[SO_2C_6H_2(CH_3)_3]CN$, gelbe Prismen, F. 181°. (Arch. d. Pharm. **247**. 613—17. 31/12. 1909. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) Düsterbehn.

J. Troeger und **E. Lux**, *Über die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe von Verbindungen der allgemeinen Formeln: RSO_2CH_2CN, $RSO_2CH_2CONH_2$, $RSO_2CH_2COOC_2H_5$.* (Vgl. Tröger, Lindner, Prochnow, Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 1. 123; C. **1908**. II. 505. 1170.) Wie vorauszusehen war, wirkt die $CONH_2$-Gruppe, vereint mit der Gruppe RSO_2 auf die Beweglichkeit der H-Atome der Methylengruppe nicht mehr in dem Maße wie CN und auch in mancher Beziehung schwächer als COOR. Die Frage, ob es gelingt, in den durch Einw. von HNO_2 auf Arylsulfonacetonitrile entstehenden Oximen die NOH-Gruppe gegen O auszutauschen und so zu den Ketonitrilen RSO_2COCN zu gelangen, konnte vorläufig experimentell noch nicht erledigt werden, da bei der Einw. von SS. auf solche

Oxime anscheinend weitergehende Zersetzungsprodd. entstehen. Dagegen gelang es, durch Einw. von Brom die NOH-Gruppe gegen Br_2 auszutauschen. Daher ist auch das Verhalten der drei in der Überschrift genannten Körperklassen gegen Brom studiert worden.

Experimenteller Teil. Verhalten der Arylsulfonacetonitrile, acetamide, -essigsäuren und -essigester gegen Alkalien. Die Arylsulfonacetonitrile sind in k. verd. Natronlauge unzers. l. Feste Na-Verbb., $RSO_2CHNaCN$, lassen sich darstellen, indem man das Nitril in A. löst und die Lsg. mit 1 Mol. Na-Äthylat und hierauf mit wasserfreiem Ä. versetzt. Auffallend ist die große Widerstandsfähigkeit der Nitrile gegen sd. Alkalilaugen; eine Verseifung wird erst durch 12-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl im Rohr erreicht. Noch größer werden die Schwierigkeiten bei der Verseifung der homologen Nitrile RSO_2CR_2CN. — Arylsulfonacetamide sind in Natronlauge unl. und geben auch mit Na-Äthylat in alkoh. Lsg. keine Na-Verbb. mehr. — Arylsulfonessigsäuren werden durch Alkalien unter Abspaltung von CO_2 in Sulfone, RSO_2R, verwandelt, während Arylsulfonessigester unter dem Einfluß von Alkalien in Na-Verbb., $RSO_2CNa_2COOC_2H_5$, übergehen.

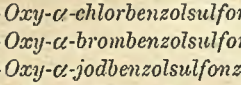
Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Acetamide und Essigester gegen Halogenalkyl und Alkali. Bei den Arylsulfonessigestern gelingt der Ersatz der H-Atome der Methylengruppe gegen Alkyl, ebenso bei den Arylsulfonacetonitrilen, nur ist es bisher bei den letzteren nicht gelungen, nur ein H-Atom gegen Alkyl auszutauschen. Bei den Arylsulfonacetamiden gelang die Darst. von alkylierten Verbb. nicht, da bei der Einw. des Alkalis die $CONH_2$-Gruppe verseift wird.

Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Acetamide und Essigester gegen Amylnitrit und Natriumäthylat. Die Arylsulfonacetonitrile u. -acetamide lassen sich mit diesen Reagenzien glatt umsetzen, dagegen werden die Essigester durch das Na-Äthylat verseift, ohne daß das Amylnitrit in Rk. tritt. — Zur Darst. der *Oxime* $RSO_2C(NOH)CN$ löst man 1 Mol. des Nitrils und 1 Atom Na in wenig A., gibt 1 Mol. frisch dest. Amylnitrit hinzu, stellt das Ganze 12—24 Stdn. auf Eis, saugt das abgeschiedene Na-Salz ab und zers. es in wss. Lsg. mit Essigsäure oder HCl. Die Na-Salze, $RSO_2C(NONa)CN$, sind amorphe, gelbe Pulver, ll. in W. und verd. A., swl. in absol. A., unl. in Ä. Durch Umsetzen der wss. Lsgg. der Na-Salze mit Bleiacetat, bezw. $AgNO_3$ erhält man die gelben, amorphen Blei-, bezw. Silbersalze, $[RSO_2C(NO)CN]_2Pb$, bezw. $RSO_2C(NOAg)CN$. — *Oxim des p-Chlorbenzolsulfonformylcyanids*, $C_8H_5O_3N_2SCl = C_6H_4ClSO_2C(NOH)CN$, weiße Nadeln, F. 147°. — *Oxim des p-Jodbenzolsulfonformylcyanids*, $C_8H_5O_3N_2SJ$, Nadeln, F. 171°. — *Oxim des p-Anisolsulfonformylcyanids*, $C_9H_8O_4N_2S$, Nadeln, F. 152°. — *Oxim des p-Phenetolsulfonformylcyanids*, $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, Nadeln, F. 147°. — Durch einstündiges Kochen der Na-Salze mit der berechneten Menge Jodmethyl, bezw. Benzylchlorid und absol. A. am Rückflußkühler erhält man die korrespondierenden Methyläther, bezw. Benzyläther der Oxime, weiße Nadeln, ll. in A., unl. in W., beständig gegen konz. HCl selbst bei Tempp. bis zu 240°. Die in analoger Weise aus dem Na-Salz des Oxims und Acetylchlorid in Ggw. von Ä. erhältlichen Acetylderivate, farblose, in Ä. l. Stäbchen, sind im Gegensatz zu den Äthern wenig beständig u. zerfallen beim Erwärmen mit W. oder A., auch schon beim längeren Aufbewahren. Wie die Acetylderivate lassen sich auch die korrespondierenden Benzoylderivate darstellen. — *Methyläther des Oxims des Benzolsulfonformylcyanids*, $C_9H_8O_3N_2S$, Nadeln, F. 57°. *Benzyläther*, $C_{15}H_{12}O_3N_2S$, Nadeln, F. 75°. *Acetat*, $C_{10}H_8O_4N_2S$, F. 91°. *Benzoat*, $C_{15}H_{10}O_4N_2S$, weiße Stäbchen aus absol. A., F. 153°. — *Methyläther des Oxims des p-Toluolsulfonformylcyanids*, $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, Nadeln, F. 99°. *Benzyläther*, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$, Nadeln, F. 90°. — *Methyläther des Oxims des p-Chlorbenzolsulfonformylcyanids*, $C_9H_7O_3N_2SCl$, Nadeln, F. 115°. *Benzyläther*, $C_{15}H_{11}O_3N_2SCl$, Nadeln, F. 80°.

Acetat, $C_{10}H_7O_4N_2SCl$, F. 126°. *Benzoat*, $C_{15}H_9O_4N_2SCl$, farblose Stäbchen, F. 162°. — *Methyläther des Oxims des p-Brombenzolsulfonformylcyanids*, $C_9H_7O_3N_2SBr$, Nadeln, F. 125°. *Benzyläther*, $C_{15}H_{11}O_3N_2SBr$, Nadeln, F. 98°. *Acetat*, $C_{10}H_7O_4N_2SBr$, F. 149°. *Benzoat*, $C_{15}H_9O_4N_2SBr$, farblose Stäbchen aus Chlf., F. 171°. — *Methyläther des Oxims des p-Jodbenzolsulfonformylcyanids*, $C_9H_7O_3N_2SJ$, Nadeln, F. 125°. *Benzyläther*, $C_{15}H_{11}O_3N_2SJ$, Nadeln, F. 129°. *Acetat*, $C_{10}H_7O_4N_2SJ$, F. 166°. *Benzoat*, $C_{15}H_9O_4N_2SJ$, Stäbchen, F. 175°. — *Methyläther des Oxims des p-Anisolsulfonformylcyanids*, $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, Nadeln, F. 94°. *Benzyläther*, $C_{16}H_{14}O_4N_2S$, Nadeln, F. 102°. — *Methyläther des Oxims des p-Phenetolsulfonformylcyanids*, $C_{11}H_{12}O_4N_2S$, Nadeln, F. 87°. *Benzyläther*, $C_{17}H_{16}O_4N_2S$, Nadeln, F. 97°.

Kondensation von arylsulfonierten Acetamiden mit Amylnitrit u. Na-Äthylat. Die Kondensation gelingt bei Einhaltung folgender Arbeitsweise. Man löst das Acetamid in so viel absol. A., daß es bei 40° noch eben in Lsg. bleibt, gibt Amylnitrit in geringem Überschuß und sodann die berechnete Menge Na-Äthylat, gelöst in wenig A., allmählich hinzu, behält während dieser Operation die Temp. von 40° bei, läßt noch einige Zeit bei dieser Temp. u. sodann 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen und filtriert ab. Die so erhaltenen Na-Salze, $RSO_2C(NONa)CONH_2$, sind gelbe, krystallinische Prodd., ll. in W. und verd. A., schwerer in absol. A., unl. in Ä. Durch Umsetzung der wss. Lsg. mit Bleiacetat u. Silbernitrat erhält man die entsprechenden Blei- u. Silbersalze, die ebenfalls gelb und krystallinisch sind. Durch Zers. der Na-Salze mit HCl oder Essigsäure gelangt man zu den freien Oximen, $RSO_2C(NOH)CONH_2$, weiße Stäbchen, die unter Zers. schm. — *Oxim des Benzolsulfonacetamids*, $C_8H_8O_4N_2S$, F. 153° unter Zers. — *Oxim des p-Chlorbenzolsulfonacetamids*, $C_8H_7O_4N_2SCl$, F. 155° unter Zers. — *Oxim des p-Brombenzolsulfonacetamids*, $C_8H_7O_4N_2SBr$, F. 152° unter Zers. — *Oxim des p-Jodbenzolsulfonacetamids*, $C_8H_7O_4N_2SJ$, F. 178° unter Zers.

Kondensation von arylsulfonierten Acetonitrilen, Acetamiden und Essigestern mit Aldehyden in Gegenwart von Alkali. Nicht alle Arylsulfonacetonitrile lassen sich mit den aromatischen Aldehyden, z. B. mit Cuminol u. p-Oxybenzaldehyd, gleich gut kondensieren. Die Arylsulfonacetamide u. -essigester zeigen bei derartigen Kondensationsverss. meist ein negatives Verhalten. Eine Ausnahme macht der Salicylaldehyd, der bei 10-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge eines Arylsulfonacetamids oder -essigesters in alkoh. Lsg. in Ggw. von etwas Na-Äthylat unter Abspaltung von NH_3, bezw. C_2H_5OH in beiden Fällen die gleichen Anhydride (s. nebenstehend) bildet. — *Anhydrid der β-Oxy-α-benzolsulfonzimtsäure*, $C_{15}H_{10}O_4S$, farblose Stäbchen oder Blättchen, F. 219°. — *Anhydrid der β-Oxy-α-chlorbenzolsulfonzimtsäure*, $C_{15}H_9O_4SCl$, Stäbchen, F. 243°. — *Anhydrid der β-Oxy-α-brombenzolsulfonzimtsäure*, $C_{15}H_9O_4SBr$, Stäbchen, F. 244°. — *Anhydrid der β-Oxy-α-jodbenzolsulfonzimtsäure*, $C_{15}H_9O_4SJ$, Stäbchen, F. 248°.



Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Acetamide und Essigester gegen Brom. Die Einw. von Brom auf Benzol-, p-Chlor- u. p-Brombenzolsulfonessigester ergab uneinheitliche Prodd. Wird das Bromierungsprod. des p-Chlorbenzolsulfonessigesters aber mit alkoh. Kalilauge verseift, so gelangt man zum *Dibrommethyl-p-chlorbenzolsulfon*, $C_7H_5O_2SClBr_3 = ClC_6H_4SO_2CHBr_2$, weiße Blättchen, F. 115°. Das in analoger Weise erhältliche *Dibrommethyl-p-brombenzolsulfon*, $C_7H_5O_2SBr_3$, bildet weiße Blättchen vom F. 118°. — Behandelt man die Arylsulfonacetonitrile in alkoh. oder besser in Eg.-Lsg. mit Brom, so werden die beiden H-Atome der Methylengruppe glatt durch Br_2 ersetzt. — *Benzolsulfondibromacetonitril*, $C_8H_5O_2NSBr_2 = C_6H_5SO_2CBr_2CN$, Stäbchen, F. 123°. — *p-Chlorbenzolsulfondibromacetonitril*, $C_8H_4O_2NSClBr_2$, Stäbchen, F. 126°. — *p-Brombenzolsulfondibromacetonitril*, $C_8H_4O_2NSBr_3$, Stäbchen, F. 129°. — *p-Jodbenzolsulfondibromacetonitril*,

$C_8H_4O_2NSBr_2J$, Stäbchen, F. 131°. Die gleichen Dibromderivate erhält man durch Einw. von Brom auf die wss. Lsgg. der Na-Salze der Oxime der betreffenden Arylsulfonacetonitrile. Diese Bromderivate reagieren mit feuchtem Silberoxyd u., noch besser, mit K_2S-Lsgg. (Arch. der Pharm. **247**. 618—49. 31/12. 1909. u. 20/1. 1910. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

H. D. Dakin, *Die Oxydation von Oxyderivaten des Benzaldehyds, Acetophenons und ähnlicher Substanzen.* Vf. beschreibt eine neue u. eigenartige Rk., bei welcher unter bestimmten Bedingungen durch Oxydation von Oxyderivaten des Benzaldehyds und Acetophenons *mehrwertige Phenole* entstehen.

Löst man *o- oder p-Oxybenzaldehyd* in der äquimolekularen Menge wss., n. NaOH und versetzt die gelbe Lsg. des Na-Salzes mit der äquimolekularen Menge 2—3%ig. H_2O_2, so wird die Lsg. unter Wärmeentw. rotbraun u. bei der Extraktion mit Lösungsmitteln erhält man in fast theoretischer Ausbeute *Brenzcatechin*, bezw. *Hydrochinon.* Im wss. Rückstand ist Ameisensäure leicht nachweisbar, die bei Ggw. von überschüssigem H_2O_2 zum Teil weiter zu CO_2 oxydiert wird. In keinem Falle wird eine in Betracht kommende Menge Oxybenzoesäure gebildet. In entsprechender Weise geben *o- und p-Oxyacetophenon* Brenzcatechin u. Hydrochinon. Auch aus p-Oxyphenyläthylketon wird eine kleine, aber deutlich nachweisbare Menge Hydrochinon gebildet. Die gleiche Rk. tritt ein bei den meisten Halogen-, Oxy- und Nitroderivaten des o- und p-Oxybenzaldehyds. Unter den dargestellten Prodd. sind mehrere noch nicht beschriebene, substituierte mehrwertige Phenole, und da in vielen Fällen die Ausbeuten gute sind, lassen sich auf diesem Wege einige bisher nur schwer zugängliche Verbb. leicht darstellen. Beim m-Oxybenzaldehyd u. seinen Derivaten tritt eine solche Rk. nicht ein. Die B. von Resorcin oder dessen Derivaten konnte nicht beobachtet werden. Nur beim 4-Methoxy-3-oxybenzaldehyd (Isovanillin) wird möglicherweise ein Phenol gebildet.

Im folgenden sind die untersuchten Verbb. und in Klammern die aus diesen erhaltenen Prodd. angeführt. Die mit * versehenen Prodd. wurden nicht in reinem Zustande isoliert, sondern nur qualitativ nachgewiesen.

I. o- und p-Oxyderivate. *2-Oxybenzaldehyd* (Brenzcatechin), *4-Oxybenzaldehyd* (Hydrochinon), *5-Chlor-2-oxybenzaldehyd* (4-Chlorbrenzcatechin), *3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd* (3,5-Dichlorbrenzcatechin), *3,5-Dichlor-4-oxybenzaldehyd* (2,6-Dichlorhydrochinon), *5-Brom-2-oxybenzaldehyd* (4-Brombrenzcatechin), *3-Brom-4-oxybenzaldehyd* (Bromhydrochinon), *3,5-Dibrom-2-oxybenzaldehyd* (3,5-Dibrombrenzcatechin), *3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd* (2,6-Dibromhydrochinon), *3,5-Dijod-4-oxybenzaldehyd* (keine merkbare Phenolbildung), *3-Nitro-2-oxybenzaldehyd* (3-Nitrobrenzcatechin), *5-Nitro-2-oxybenzaldehyd* (4-Nitrobrenzcatechin), *2-Nitro-4-oxybenzaldehyd* (Nitrochinon*), *3-Nitro-4-oxybenzaldehyd* (keine merkbare Phenolrk.), *2,4-Dioxybenzaldehyd* (Oxyhydrochinon), *3,4-Dioxybenzaldehyd* (Oxyhydrochinon), *3-Methoxy-4-oxybenzaldehyd* (2-Methoxyhydrochinon), *3-Methoxy-4-oxy-5-brombenzaldehyd* (2-Methoxy-6-bromhydrochinon), *3-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzaldehyd* (keine merkbare Phenolrk.), *3-Methoxy-4-oxy-2-nitrobenzaldehyd* (3-Methoxy-2-nitrohydrochinon), *2-Oxyacetophenon* (Brenzcatechin), *4-Oxyacetophenon* (Hydrochinon), *2,4-Dioxyacetophenon* (Oxyhydrochinon), *2,5-Dioxyacetophenon* (Oxyhydrochinon*), *2-Oxy-4-methoxyacetophenon* (Methoxyhydrochinon*), *2-Oxy-4-äthoxyacetophenon* (Äthoxyhydrochinon*), *4-Oxyphenyläthylketon* (Hydrochinon).

II. m-Oxyderivate. *3-Oxybenzaldehyd, Brom-3-oxybenzaldehyd, 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd, 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd, 3-Oxy-4-methoxybenzaldehyd, 3-Oxyacetophenon.* Mit Ausnahme des 3-Oxy.4-methoxybenzaldehyds, bei dem es zweifelhaft ist, ob ein Phenol gebildet wird, entsteht bei keiner dieser Verbb. ein Phenol.

Außer den angeführten Verbb. wurde eine große Anzahl solcher Halogen-,

Nitro-, Amino- und Methoxyderivate des Benzaldehyds untersucht, die kein freies Hydroxyl in o- oder p-Stellung enthalten. Bei keiner dieser Verbb. konnte eine der in Frage stehenden Rk. entsprechende Einw. beobachtet werden. Nur solche Derivate des Benzaldehyds und Acetophenons geben bei der Oxydation mehrwertige Phenole, die freies Hydroxyl in o- oder p-Stellung enthalten.

Am Na-Salz des o-Oxybenzaldehyds, das am leichtesten durch H_2O_2 zu Brenzcatechin oxydiert wird, wurde sodann das Verhalten einer Reihe anderer Oxydationsmittel geprüft. Dabei zeigte sich, daß Na_2O_2, BaO_2, Benzoylhydroperoxyd, ($C_6H_5CO \cdot O \cdot OH$), u. CAROsche S. imstande sind, o-Oxybenzaldehyd unter B. von Brenzcatechin zu oxydieren, während PbO_2, MnO_2, Benzoylsuperoxyd, $C_6H_5CO \cdot O \cdot O \cdot COC_6H_5$, Ag_2O, $KMnO_4$, Kaliumdichromat u. Kaliumferricyanid in keinem Falle Brenzcatechin, meist aber Salicylsäure geben. Durch die obengenannten Superoxyde wird das Na-Salz des o-Oxybenzaldehyds nur bei Gegenwart von Wasser zu Brenzcatechin oxydiert.

Zur Erklärung der Rk. nimmt Vf. als das Wahrscheinlichste an, daß die Salze der o- und p-Oxyderivate des Benzaldehyds und Acetophenons in wss. Lösung wenigstens zum Teil die chinoide Form $O : C_6H_4 : C(OMe)R$ besitzen, und daß die Superoxyde nur den ionisierten Anteil des chinoiden Salzes, aber nicht die wirklichen Phenolsalze zu oxydieren vermögen. Auffallend ist, daß sowohl 3,5-Dichlor-, als auch 3,5-Dibrom-4-oxybenzaldehyd bei der Oxydation substituierte Hydrochinone geben, der entsprechende 3,5-Dijod-4-oxybenzaldehyd dagegen nicht. Ähnliche Fälle liegen beim 5-Nitrovanillin und dem 5-Nitro-4-oxybenzaldehyd vor, die nicht reagieren, während aus nahe verwandten Verbb., wie 5-Bromvanillin und 2-Nitrovanillin, leicht das mehrwertige Phenol entsteht. Für dieses Verhalten scheint weder die Natur des Substituenten, noch die Stellung allein maßgebend zu sein, sondern ein Zusammenwirken dieser beiden Faktoren.

Vf. beschreibt eine geeignete Methode zur Darst. von *Bromvanillin* (vgl. TIEMANN und HAARMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 614). Es wurde festgestellt, daß sich Br in 5-Stellung befindet.

Experimentelles. *3,5-Dichlorbrenzcatechin*, lange, farlose Prismen, F. 83 bis 84°, sll. in h., wl. in k. W. Die wss. Lsg. reduziert sofort ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. u. gibt mit $FeCl_3$ eine helle Grünfärbung, die auf Zusatz von $NaHCO_3$ violett wird. — *4-Brombrenzcatechin*, dicke Prismen (aus PAe.), F. 86—87°, ll. in W., A., l. in Bzl., wl. in PAe. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. sofort in der Kälte und gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, die auf Zusatz von $NaHCO_3$ violett wird. — Das aus 3,5-Dibrom-2-oxybenzaldehyd (F. 83—85°) entstehende *3,5-Dibrombrenzcatechin* ist schwer zu reinigen und wurde deshalb zu seiner Charakterisierung durch überschüssiges Br in das von HLASIWETZ (LIEBIGS Ann. **142**. 251) beschriebene *Tetrabrombrenzcatechin* (F. 189°) übergeführt. — *5-Nitrobrenzcatechin* (Ausbeute ca. 70%), F. 174°, sll. in W. — *2,6-Dichlorhydrochinon* (vgl. KEHRMANN, TIESLER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **40**. 481), Nadeln, F. 163—164°. Geht beim Erwärmen mit $FeCl_3$-Lsg. in 2,6-Dichlorchinon (F. 120°) über. — *Bromhydrochinon* (Ausbeute 60—70%), F. 113—115° (aus Bzl. + Lg.) (SARAW, LIEBIGS Ann. **209**. 105, gibt F. 110—111° an). — *Dibromhydrochinon*, gut ausgebildete Blättchen (aus W.), F. 163—164° (vgl. LING, Trans. Chem. Soc. **61**. 562). — *Oxyhydrochinon* wurde nicht rein erhalten. Es wurde durch Überführen in Tribromoxyhydrochinon (BARTH, SCHRÖDER, Monatshefte f. Chemie **5**. 593, F. 206—207°) identifiziert. — *2-Nitro-3-methoxyhydrochinon*, $C_7H_7O_5N$, große, tiefrote Prismen (aus Bzl.), F. 86,5—87,5°.

5-Bromvanillin. B. Eine Lsg. von 15,2 g Vanillin in 30 ccm w. Eg. versetzt man ziemlich schnell unter Kühlung in fließendem W. und unter Schütteln mit

einer Lsg. von 5,4 ccm Br in 20 ccm Eg. Man fügt dann W. hinzu und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus 95%ig. A. Ausbeute 20—21 g. Große Würfel, die anfangs vollkommen farblos sind, beim Stehen aber einen schwach gelblichen Ton annehmen, F. 163—164°, wl. in k., ll. in h. A., wl. in Ä., Bzl., unl. in W., l. in wss. KOH mit hellgelber Farbe. Beim Erwärmen mit viel überschüssigem Dimethylsulfat und 10%ig. KOH geht es in *5-Bromveratrinaldehyd* (weiße M. verfilzter Nadeln, aus 80%ig. A., F. 65—66°) über. Oxydiert man diesen Aldehyd mit Chromsäure und Eg. und verestert die entstandene S. in der üblichen Weise mit Methylalkohol, so erhält man den von ZINCKE und FRANKE (LIEBIGS Ann. **293**. 183) auf anderem Wege dargestellten *5-Bromveratrinsäuremethylester* (F. 69—70°). Daraus ergibt sich, daß Br im Bromvanillin in 5-Stellung steht. Bei der Oxydation des 5-Bromvanillins mit H_2O_2 bei Ggw. von KOH entsteht *5-Brom-3-methoxyhydrochinon*, $C_7H_7O_3Br$, dicke, farblose Prismen oder Nadeln (aus W.), F. 141—143°, ll. in h., wl. in k. W., ll. in Bzl., fast unl. in Petroleum. Die wss. Lsg. reduziert alkal. Silberlsgg. und FEHLINGsche Lsg. in der Kälte.

Derivate des Acetophenons. *o-Oxyacetophenon* entsteht in geringer Ausbeute aus o-Nitroacetophenon (CAMP, Arch. der Pharm. **240**. 1) durch Reduktion und Erwärmen einer Lsg. der diazotierten Base. — Die Ausbeuten an Oxyhydrochinon aus 2,4-Dioxyacetophenon (Resacetophenon) und aus 2,5-Dioxyacetophenon sind nur gering. (Amer. Chem. Journ. **42**. 477—98. Dez. 1909. New-York. Lab. of Dr. C. A. HERTER.) ALEXANDER.

F. Mauthner, *Über eine allgemeine Synthese der Phenylfettsäuren.* Wie Vf. gefunden hat, lassen sich *Arylfettsäuren* ganz allgemein und bequem aus aromatischen Aldehyden auf folgendem Wege gewinnen. Die aromatischen Aldehyde liefern durch Kondensation mit Hippursäure *Azlactone* (I.). Aus diesen erhält man durch Kochen mit Natronlauge die entsprechenden *Arylbrenztraubensäuren* (II.), die nicht isoliert zu werden brauchen, sondern in Lsg. mit Wassersoffsuperoxyd glatt *Arylfettsäuren* liefern (III.). Das entstandene Gemisch von Arylfettsäure u. Benzoesäure wird durch Wasserdampfdestillation getrennt.

$$\text{I.}\quad R\cdot CHO + \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} R\cdot CH{=}C{-}CO \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NCO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} R\cdot CH{=}C{-}CO \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NCO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + 3H_2O = R\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH + NH_3 + C_6H_5\cdot COOH$$

$$\text{III.}\quad R\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH + H_2O_2 = R\cdot CH_2\cdot COOH + CO_2 + H_2O$$

Experimenteller Teil. *Phenylessigsäure*, $C_8H_8O_2$. 5 g des Kondensationsprod. aus Benzaldehyd und Hippursäure (ERLENMEYER, LIEBIGS Ann. **271**. 164) werden 5 Stdn. mit 50 ccm 10%ig. Natronlauge gekocht. Nach Eiskühlung setzt man 25 ccm 10%ig. H_2O_2 zu, läßt über Nacht stehen, säuert an, bläst die Benzoesäure mit Wasserdampf ab u. äthert den Rückstand aus. — *p-Oxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_3$. 5 g des Kondensationsprod. aus p-Oxybenzaldehyd u. Hippursäure (ERLENMEYER, HALSEY, LIEBIGS Ann. **307**. 139; C. **99**. II. 300) werden im Wasserstoffstrom mit Natronlauge gekocht (5 Stdn.) nach dem Abkühlen mit 20 ccm Eg. versetzt und wie vorher mit H_2O_2 weiter verarbeitet. Nadeln aus Toluol; F. 148°. — *3-Acetoxy-4-methoxy-α-benzoyliminozimtsäureanhydrid*, $C_{19}H_{15}O_5N$. Aus 10 g Vanillin, 14 g Hippursäure, 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Krystalle aus A., F. 194—195°, ll. in A., Bzl., Eg. Rotgelb l. in konz. H_2SO_4. Liefert, nach der vorstehenden Vorschrift weiter verarbeitet, *Homovanillinsäure*, $C_9H_{10}O_4$. Krystalle aus Bzl., F. 142—143°. — *2-Methoxy-α-benzoyliminozimtsäureanhydrid*, $C_{17}H_{13}O_3N$. Aus 10 g o-Methoxybenzaldehyd, 14 g Hippur-

säure, 5 g Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (1 Stde.). Gelbe Blättchen aus A., F. 165—166°, ll. in Bzl. und Lg., wl. in k. A. Liefert in analoger Weise: *o-Methoxyphenylessigsäure*, $C_9H_{10}O_3$. Krystalle aus Bzl., F. 124°. — *p-Methoxyphenylessigsäure*, $C_9H_{10}O_3$. Aus dem Kondensationsprod. von p-Methoxybenzaldehyd u. Hippursäure in analoger Weise. Krystalle aus Bzl. und Lg., F. 85—86°. — *Homopiperonylsäure*, $C_9H_8O_4$. Aus Methylen-3,4-dioxy-α-benzoyliminozimtsäureanhydrid in analoger Weise. Krystalle aus Bzl. und Lg., F. 127°. — *Homotrimethylgallussäure.* Die Darst. ist schon früher (MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3663; C. **1908**. II. 1863) beschrieben worden, kann aber in der hier geschilderten Weise vereinfacht werden. (LIEBIGS Ann. **370**. 368—75. 3/12. [21/10.] 1909. Budapest. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Sanin, *Über die Zusammensetzung der mit Tannin und Brechweinstein gebildeten Niederschläge.* Es wurden ca. 2%ig. wss. Lsgg. verschiedener Tanninsorten hergestellt und mit der S. 424 angegebenen Brechweinsteinlsg. versetzt; die resultierenden Ndd. wurden bei 100° getrocknet und analysiert. Die Analysen entsprechen der Formel $C_{14}H_9(SbO)O_9$. Wurde die Fällung statt bei gewöhnlicher Temp. bei 80—90° vorgenommen, so resultierte ein Nd., dessen Zus. nach dem Trocknen bei 100° der Formel $[C_{14}H_8(SbO)O_9]_2SbOH$ entsprach; verwandte man endlich statt der konz., 20 g Brechweinstein in 100 ccm enthaltenden, Lsg. eine solche, die nur 2 g Brechweinstein in 100 ccm W. enthielt, so erhielt man einen Nd., der, bei 100° getrocknet, die Zus. $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$ aufwies. (Ztschr. f. Farbenindustrie **9**. 2—5. 1/1. Kiew. Polytechn. Inst.) HENLE.

John E. Bucher und **W. Clifton Slade**, *Die Anhydride der Isophthalsäure und Terephthalsäure.* Die häufig ausgesprochene Behauptung, daß Iso- und Terephthalsäure keine Anhydride geben, ist dahin einzuschränken, daß die beiden SS. beim Erhitzen nicht in ihr Anhydrid übergehen. Um das *Isophthalsäureanhydrid*, $[C_6H_4(CO)_2O]_x$, zu erhalten, kocht man Isophthalsäure mit Essigsäureanhydrid (150 ccm auf 25 g S.), destilliert den Überschuß des letzteren bei 200° ab u. hält den Rückstand 1 Stde. lang bei 10—15 mm Druck auf derselben Temp. Das Anhydrid ist eine in den gewöhnlichen neutralen organischen Lösungsmitteln unl. Substanz, die sich beim Erhitzen ohne scharfen F. zers., fast unl. in Sodalsg., ll. beim Erwärmen in NaOH. — Zur Darst. des *Terephthalsäureanhydrids*, $[C_6H_4(CO)_2O]_x$, wird ein größerer Überschuß an Essigsäureanhydrid (90 ccm auf 1 g S.) verwendet. Es hat dieselben Eigenschaften wie das m-Prod. Eine Mol.-Gew.-Best. konnte wegen der Unlöslichkeit nicht ausgeführt werden, doch ergibt sich aus den Eigenschaften der Anhydride, daß sie hohe Mol.-Geww. besitzen müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1319—21. Dezember 1909. Providence, R. J. BROWN Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Edward Hope und **William Henry Perkin jun.**, *Benzoylessigsäureäthylester.* Bei Einw. von Natriumäthylat und Alkyljodid auf eine alkoh. Lsg. von Benzoylessigester entstehen nur Monoalkylderivate, die durch 3%ig. wss. Alkali zu den entsprechenden SS. verseift werden können. Die Einführung eines zweiten Alkyls gelingt nur, wenn man die Na-Verb. des Monoalkylbenzoylessigesters unter Ausschluß von A. mit einem Alkylhalogenid umsetzt; bei diesen Rkk. zeigen sich aber erhebliche Unterschiede in den Ausbeuten, die von der Natur des angewandten Halogenids abhängen und durch dessen Reaktionsfähigkeit bestimmt sein müssen. Die freien disubstituierten Benzoylessigsäuren konnten nicht gewonnen werden, weil neben der Hydrolyse sofort Abspaltung von CO_2 und B. von Benzoesäure und Acetophenonderivaten eintritt. — Experimentelles. *α-Benzoylpropionsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ (Journ. Chem. Soc. London **49**. 156),

aus 30 g Benzoylessigester, Natriumäthylat (aus 3,6 g Na) und Methyljodid bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, $Kp._{18}$ 162—163°. — *α-Benzoylpropionsäure*, $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, aus ihrem Ester bei ca. 2-tägigem Schütteln mit 2 Mol. KOH in 3%ig. wss. Lsg.; man zieht mit Ä. aus und säuert die mit Eis versetzte wss. Lsg. an; farblose Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 82—83° (Gasentw.); $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braun. — *α-Benzoylisobuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus 15 g α-Benzoylpropionsäureäthylester und 1,8 g Na, in Toluol fein suspendiert, und 3-stdg. Kochen der entstandenen Lsg. mit 11 g Methyljodid; man mischt mit Ä., wäscht mit W. und verd. HCl und verdampft Ä. und Toluol; Öl, $Kp._{19}$ 153—156°. — *α-Benzoyl-β-phenylisobuttersäureäthylester*, $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht bei 3-stdg. Kochen der Lsg. von 1,7 g Na, in Toluol suspendiert angewendet, in 12,3 g α-Benzoylpropionsäureester mit 7,6 g Benzylchlorid, Öl, $Kp._{19}$ 223—228°.

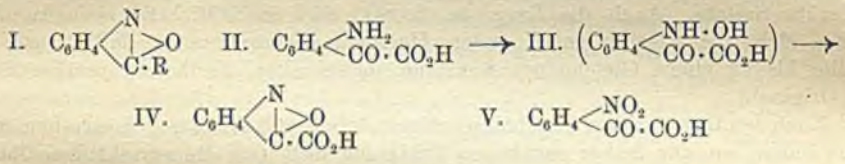
α-Benzoylbuttersäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, $Kp._{19}$ 168—171°, liefert beim 2-tägigen Schütteln mit 2 Mol. KOH in 3%ig. wss. Lsg. das Salz der *α-Benzoylbuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$, Tafeln aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 85—87° (Gasentw.). — *α-Benzoyl-α-äthylbuttersäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht in geringer Ausbeute beim Kochen der Lsg. von Natrium-α-benzoyl-α-äthylbuttersäureäthylester in Toluol mit Äthyljodid; die große Menge des unveränderten Esters wird durch Schütteln des destillierten Prod. mit 3%ig. wss. KOH entfernt; Öl, $Kp._{20}$ 179—183°. — *α-Benzoyl-α-methylbuttersäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, erhält man aus Natrium-α-benzoylbuttersäureäthylester in Toluol und CH_3J in viel besserer Ausbeute als aus Natrium-α-benzoylpropionsäureester und C_2H_5J, Öl, $Kp._{18}$ 163—165°. — *α-Benzoyl-β-phenyl-α-äthylpropionsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, aus Natrium-α-benzoylbuttersäureäthylester (15 g Ester u. 1,6 g Na in Toluol suspendiert) bei 1-stdg. Kochen mit Benzylchlorid (12 g), Öl, $Kp._{17}$ 225—229°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2042—51. Dezember 1909. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.) FRANZ.

J. Houben und **Walter Brassert**, *Über die Einwirkung von alkoholischem Chlorwasserstoff auf m-Methylnitrosaminbenzoesäure.* Das von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3742; C. **1909**. II. 1866) für die Darst. der p-Methylaminobenzoesäure aus der p-Methylnitrosaminbenzoesäure benutzte Verf. wird zur Gewinnung von reiner m-Methylaminobenzoesäure mit Hilfe des entsprechenden Nitrosamins angewandt. — Das Studium der Einw. von alkoh. HCl auf aromatische Nitrosamine hat ein besonderes Interesse im Hinblick auf die FISCHER-HEPPsche Umlagerung, worüber später berichtet werden soll. Bei den drei von den Vff. untersuchten Alkylnitrosaminbenzoesäuren ließ sich die Nitrosogruppe durch alkoh. HCl auch dann leicht von N abspalten, wenn keine Gelegenheit zur B. einer Kernnitrosoverb. gegeben war. Die m-Methylnitrosaminbenzoesäure gibt mit diesem Reagens m-Methylaminobenzoesäurehydrochlorid neben Nitrosylchlorid und A. Im Gegensatz zu dem Methylanthranilsäurehydrochlorid wirkt Nitrosylchlorid auf die m-Verb. nicht ein.

Kocht man Eg.-Lsg. von käuflicher m-Aminobenzoesäure mit Dimethylsulfat, so scheidet sich beim Erkalten das nicht ganz reine Sulfat der m-Aminobenzoesäure in lanzettförmigen Krystallen ab. Gibt man zu den Eg-Mutterlaugen des Salzes eine wss. Lsg. von $NaNO_2$ unter Kühlung, so wird durch Eintragen von Eis die *m-Methylnitrosaminbenzoesäure*, $C_6H_4(CO_2H) \cdot N(NO) \cdot CH_3$, in pfirsichblütroten Blättchen von F. 179—180° erhalten. Die S. läßt sich auch bei mehrfachem Umkrystallisieren nicht von hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen befreien. Sie ist fast unl. in k. W., wl. in Ä., ll. in A. und Chlf.; swl. in konz. HCl, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. — Beim Eintragen der rohen Nitrosaminverb. in mit HCl gesättigten

A. scheidet sich zunächst das m-Methylaminobenzoesäurehydrochlorid ab. Überläßt man das Gemisch ca. 2 Wochen sich selbst, so löst sich der Nd. Der ölige Rückstand der Lsg. gibt mit absol. Ä. das *salzsaure Salz des m-Methylaminobenzoesäureäthylesters*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot HCl$. Krystalle aus Aceton, F. 137° (korr.). — Das salzsaure Salz gibt mit salpetriger S. den *m-Methylnitrosaminbenzoesäureäthylester*, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; Nadeln aus PAe.; F. 32°; sll. in PAe. — Das *salzsaure Salz der m-Methylaminobenzoesäure* erhält man, wenn man, wie oben angegeben, die rohe Nitrosaminsäure mit alkoh. HCl behandelt und den erhaltenen Nd. nach 24 Sdn. abfiltriert; Blättchen aus absol. A., F. 244°, ll. in h. A. — Durch Umsetzung mit der theoretisch erforderlichen Menge NaOH liefert das HCl-Salz die *m-Methylaminobenzoesäure*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; rhombische Blättchen aus PAe., l. in W., sll. in w. Bzl. und Chlf., F. 127° (korr.) [CUMMING (Proc. Royal Soc. London **78**. Serie A. 103; C. **1906**. II. 1007): F. 147°]. Die wss. Lsg. färbt sich beim Eindampfen dunkelrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 206—12. 22/1. [5/1.] Berlin. Chem Inst. d. Univ.). SCHMIDT.

Eug. Bamberger und **Sven Lindberg**, *Beziehungen der Anthroxansäure (Iz-Anthranilcarbonsäure) zum Anthranil.* [*16. Mitteilung über Anthranil.*] (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1723; C. **1909**. II. 211.) o-Aminierte und o-nitrierte aromatische Aldehyde u. Ketone lassen sich durch gelinde Oxydation, bezw. Reduktion in Anthranile (Benz-β,γ-isoxazole = I.) überführen. Die Durchführung dierer Syn-



these für *Anthroxansäure* bekräftigt die Ansicht, daß diese *Anthranil-Iz-carbonsäure* (*Benz-β,γ-isoxazol-Iz-carbonsäure* = IV.) ist. Sie entsteht aus *Isatinsäure* (II.) durch Oxydation mit Sulfopersäure; zugleich erhält man o,o'-Azoxybenzoesäure und o-Nitrosobenzoesäure, was die Annahme wahrscheinlich macht, daß das erste Oxydationsprod. der Isatinsäure o-Hydroxylaminophenylglyoxalsäure (III.) ist. Ebenso bildet sich Anthroxansäure durch Reduktion von *o-Nitrophenylglyoxylsäure* (V.) mit Zinn und Eg., wahrscheinlich ebenfalls unter primärer B. von o-Hydroxylaminophenylglyoxalsäure. Dieses Zwischenprodukt dürfte auch bei der Umlagerung des N-Oxyisatins in Anthroxansäure auftreten. Die von HELLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 323; C. **1909**. II. 2145) verneinte B. von *Anthranil* aus Anthroxansäure wird bestätigt.

Experimenteller Teil. Zur *Oxydation von Isatinsäure* erwärmt man 10 g Isatin mit 300 g W. und 2,72 g NaOH bis zur vollständigen Lsg., versetzt bei 0° mit 300 ccm neutraler, auf 0° abgekühlter CAROscher Lsg. (Molekularverhältnis Isatin : O = 1 : 1), wobei sich die Fl. unter starker Gasentw. rotbraun färbt und gleichgefärbte Krystalle abscheidet, u. läßt einige Tage stehen. F. der gereinigten Anthroxansäure, $C_8H_5O_3N$, 197,5°; durch HCl wird sie aus ihrer wss. Lsg. gefällt. Ausbeute 2,59 g reine Anthroxansäure und 0,19 g Azoxybenzoesäure. — *Reduktion von o-Nitrophenylglyoxylsäure.* Man fügt zur Lsg. von 4,5 g o-Nitrophenylglyoxylsäure in 14 g Eg. 4,5 g Zinnfolie bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. — Ag-Salz der Anthroxansäure, $Ag \cdot C_8H_4O_3N$, weiße, gelatinöse, beim Erhitzen krysallinisch werdende Flocken, explodiert beim Erhitzen. — Erfolgt die Reduktion der o-Nitrophenylglyoxylsäure mit Sn in siedendem Eg., so entsteht auch eine Verb. vom F. 127°, vielleicht N-Acetyldioxindol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 122—27. 22/1. 1910. [20/12. 1909.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechnikums.) HÖHN.

F. Straus, *Über die Bindungsart der Halogenatome bei den Ketohalogeniden ungesättigter Ketone (Erste Abhandlung). (V. Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2168; C. **1909**. II. 363.) Läßt man auf die Chlorcarbinole, die als Umsetzungsprodd. der Ketochloride mit Silberoxyd früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1804; C. **1909**. II. 130) beschrieben sind, in hydroxylfreien Lösungsmitteln HBr einwirken, so gelangt man zu entsprechenden Chlorobromiden, in denen an Stelle des labilen Chlors ein Bromatom steht, das also labil sein muß. Vf. untersucht an der Hand dieser Verbb., unter welchen Bedingungen eine Kohlenstoffvalenz ionogen werden kann. Zur Unters. dienten die *Chlorobromide* des *pp-Dichlorbenzalacetophenons*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CClBr \cdot C_6H_4Cl$, und des *Dibenzalacetons*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CClBr \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Die Verbb. sind gelb gefärbt, ähneln den Ketochloriden u. bilden mit diesen isomorphe Mischungsreihen. Auch in den Rkk. stimmen die Chlorobromide mit den Ketochloriden vollkommen überein: Auch in ihnen hat eine der Doppelbindungen ihre Additionsfähigkeit eingebüßt, so daß das Benzalacetophenonderivat Brom überhaupt nicht addiert, daß Dibenzalacetonderivat aber nur ein Dibromid liefert. Bei allen Austauschrkk. wird nur ein Halogenatom ausgetauscht, und zwar überwiegend das Brom, teilweise aber auch das Chlor. So entsteht z. B. mit Silberoxyd ein Gemisch von Chlorcarbinol und Bromcarbinol. Die Bromide reagieren schneller als die früher beschriebenen Chloride, wie im Original in Kurven gezeigt wird. Die Chlorobromide bilden wie die Ketochloride mit konz. H_2SO_4 unter Halogenwasserstoffentw. gefärbte Sulfate. Auch die Lsgg. in fl. SO_2 sind gefärbt. Die Halogenatome lassen sich wechselseitig gegen andere Halogene austauschen, so daß die Rk. jeweilig bis zu einem Gleichgewichtszustand fortschreitet. (Näheres hierüber siehe im Original.)

Nach den theoretischen Ergebnissen dieser Arbeit hält Vf. entgegen verschiedenen Einwänden, an der früher gegebenen Erklärung fest, daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome durch eine von vornherein verschiedene Bindungsart des einen bedingt ist, in dem nur das eine, das sogenannte „typische" Halogenatom durch eine ionogene Valenz gebunden ist. In anderer Richtung müssen aber die früheren Vorstellungen erweitert werden. Nach der Bildungsweise der Chlorobromide sollte man erwarten, daß das Brom die Stelle des typischen Chloratoms einnimmt, bei allen weiteren Umsetzungen also ausschließlich in Rk. tritt. Dies ist aber nicht der Fall. Es tritt zwar im ganzen nur 1 Mol. Halogenwasserstoff aus, aber dieses stammt nur in der Hauptsache von labilem Brom, ein kleiner Teil verdankt seine Entstehung labilem Chlor, für das eine äquivalente Menge Brom sich der Umsetzung entzieht. Das ist ungezwungen nur zu verstehen, wenn man in den Chlorobromiden ein Gemisch zweier Isomeren annimmt, die sich durch die Natur des labilen Halogenatoms unterscheiden

$$\text{I. } (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2 \cdot CCl \sim\sim Br \quad \text{und} \quad \text{II. } (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2 \cdot CBr \sim\sim Cl$$

d. h. mit anderen Worten: Das Chlorobromid ist kein starres Gebilde, sondern die Bindung oszilliert zwischen den beiden Halogenatomen: Das Molekül existiert in zwei valenzisomeren Formen und stellt als Präparat ein Gleichgewicht dar, eine feste Lsg. beider Formen, in der I. überwiegt. Konsequenterweise muß man die gleiche Vorstellung auch für die Ketochloride annehmen. Die weiteren theoretischen Erörterungen, die sich hauptsächlich mit dem Zusammenhang von Komplexbildung und Färbung befassen, müssen im Original nachgelesen werden.

Experimenteller Teil. I. Chlorobromid des pp-Dichlorbenzalacetophenons (gemeinschaftlich mit **A. Ackermann**) *pp-Dichlorbenzalacetophenonchlorobromid*, $C_{15}H_{10}Cl_3Br = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(ClBr) \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Aus dem zugehörigen Chlorcarbinol (s. Einleitung) in Bzl. mit Bromcalcium und Bromwasserstoff unter

Eiskühlung. Hellgelbe Prismen aus viel PAe. F. 98,5—99,5°. Ll. in den meisten Lösungsmitteln. Addiert kein Brom. Löst sich in fl. SO_2 schwach gelblich; bei weiterem Verdünnen färbt sich die Lsg. violettrosa. Blaurot l. in konz. H_2SO_4 unter Halogenwasserstoffentw. Die Lsg. zeigt gelbroten Dichroismus und ist der Lsg. des Ketochlorids sehr ähnlich, aber spektroskopisch nicht völlig identisch mit ihr. Bildet mit $SnBr_4$, nicht aber mit $HgBr_2$, eine blaurote Komplexverb. Liefert beim Schütteln mit Chlorsilber u. Bzl. das Ketochlorid. Liefert mit Methylalkohol den öligen *Methyläther des Chlorcarbinols* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1815; C. **1909**. II. 131), mit W. oder Silberoxyd das *Chlorcarbinol*, dem etwas Bromcarbinol beigemengt ist.

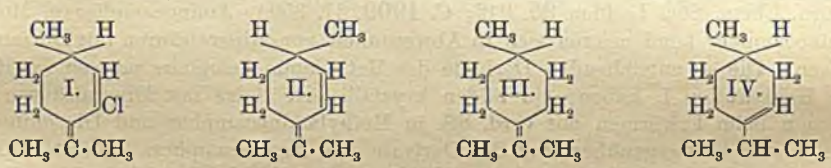
II. Chlorobromid des Dibenzalacetons. — *Dibenzalacetonchlorobromid*, $C_{17}H_{14}ClBr = (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CClBr$. Aus dem zugehörigen Chlorcarbinol in Bzl. mit Bromcalcium und HBr. Hellgelbe Blätter aus PAe. F. 91—92°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. Addiert 2 Atome Brom zu einem *Dibromid*, $C_{17}H_{14}ClBr_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(ClBr) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Farblose Prismen aus Bzl. Zers. sich bei 165—166°. Gibt mit konz. H_2SO_4 keine Färbung. Das Chlorobromid löst sich in H_2SO_4 mit violetter Farbe unter Halogenwasserstoffentw. Intensiv violett l. in fl. SO_2. — $C_{17}H_{14}ClBr, 4HgBr_2$. Krystallinischer Nd. von grüner Oberflächenfarbe aus äth. Lsg. — $SnBr_4$ bildet mit dem Chlorbromid eine leicht dissoziierende Komplexverb. Beim Schütteln mit AgCl entsteht das Ketochlorid. Mit Methylalkohol entsteht der schon bekannte *Methyläther* des *Dicinnamenylchlorcarbinols*, mit W. oder Silberoxyd das *Dicinnamenylchlorcarbinol* selbst.

III. Doppelter Austausch der Halogenatome. (In Gemeinschaft mit **G. Lutz.**) Sowohl im *Triphenylchlormethan* und *Triphenylbrommethan* als auch im *Dibenzalacetondichlorid* und *Dibenzalacetonchlorobromid* wird bei der Einw. von überschüssigem Halogenwasserstoff oder Halogencalcium Halogen bis zu einem gewissen Gleichgewicht gegenseitig ausgetauscht:

$$(C_6H_5)_3CCl + HBr \rightleftharpoons (C_6H_5)_3CBr + HCl$$
$$(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CCl_2 + HBr \rightleftharpoons (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CClBr + HCl$$
$$(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CClBr + HBr \rightleftharpoons (C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CBr_2 + HCl.$$

Auch beim *Tertiärbutylchlorid* und *Tertiärbutylbromid* läßt sich ein ähnlicher doppelter Austausch von Halogen konstatieren. Die näheren Angaben über alle diese Austauschverss. müssen im Original nachgesehen werden. Schließlich wurde die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *Tertiärbutylchlorid* sowie *Tertiärbutylbromid* und W. bestimmt. (Liebigs **370**. 315—67. 3/12. [23/10.] 1909. Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

K. Auwers, *Umwandlung von Pulegon in Menthene.* Da Cyclohexadiene mit konjugierten Doppelbindungen nur schwierig reduziert werden, war zu erwarten, daß man vom *Pulegon* aus über das Chlorid I. zu einem *Isoterpinolen* (II.) würde



gelangen können, dessen Darst. für spektrochemische Zwecke erwünscht war. Bei der Reduktion mit Natrium und absol. A. liefert das Chlorid in der Tat in befriedigender Ausbeute einen KW-stoff vom Kp. 174—176°, der anfangs für das erwartete Isoterpinolen gehalten wurde. Die Oxydation mit Permanganat, die Aceton,

β-Methyladipinsäure und 4-Methylcyclohexanon lieferte, zeigte jedoch, daß diese Annahme falsch war. Es erwies sich, daß neben dem Austausch des Chloratoms auch eine Addition von Wasserstoff, und zwar an die im Ring befindliche Doppelbindung stattgefunden hatte. In dem Reduktionsprod. konnten *$\Delta^{1(8)}$-Menthen* (*Dihydroterpinolen*) (III.) und *Δ^3-Menthen* (IV.) mit Sicherheit nachgewiesen werden. Δ^2-Menthen ist in größerer Menge jedenfalls nicht entstanden, dagegen ist das gesuchte *Isoterpinolen* (II.) in dem Reaktionsgemisch jedenfalls vorhanden, konnte aber nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Der Verlauf der Reduktion zeigt, daß der Eintritt von Halogenatomen die Reduzierbarkeit von Cyclohexadienen unter Umständen sehr erleichtert. Der vorliegende Fall zeigt, daß auch in dem einfachen System konjugierter Doppelbindungen ·C:C·C:C· die Addition von Wasserstoff entgegen der THIELEschen Theorie unsymm. erfolgen kann, u. steht im Einklang mit der namentlich von HINRICHSEN vertretenen Anschauung, nach der für den Verlauf von Additionsrkk., auch wenn es sich um konjugierte Doppelbindungen handelt, wesentlich der elektrochemische Charakter der im Molekül bereits vorhandenen und der neu eintretenden Atome bestimmend ist. Es folgt daraus, daß man die Konstitution einer durch partielle Reduktion eines Diens erhaltenen einfach ungesättigten Verb. nicht ohne weiteres als durch die THIELEsche Regel eindeutig bestimmt ansehen darf, und daß auch die Einheitlichkeit derartiger Prodd. zunächst fraglich bleibt.

Experimenteller Teil. *3-Chlorisoterpinolen*, $C_{10}H_{15}Cl$ (I.). Aus 50 g Pulegon und 75 g PCl_5 in 50 ccm niedrig siedendem PAe. Das Prod. sd. inkonstant. Kp.$_{17}$ ca. 83—88°. Besonders sorgfältig gereinigte Präparate ergaben folgende Konstanten:

Kp.$_{17}$ 83—84°; D.$^{16,9}_4$ 0,8909; $n_D^{19,8}$ = 1,49032; $M_\gamma - M_\alpha$ 1,67.
Kp.$_{17}$ 86—88°; D.$^{17,2}_4$ 0,9766; $n_D^{17,0}$ = 1,49069; $M_\gamma - M_\alpha$ 1,70.
Kp.$_{18}$ 91—92°; D.$^{16,4}_4$ 0,9802; $n_D^{16,7}$ = 1,49145; $M_\gamma - M_\alpha$ 1,67.

Die Prodd. waren also optisch annähernd normal, während bei der Konstitution des Körpers eine Exaltation der Mol.-Refr. und -Dispersion zu erwarten gewesen wäre, doch ist dies vermutlich auf ungenügende Reinheit der Prodd. zurückzuführen. Das Drehungsvermögen der einzelnen Präparate war ziemlich verschieden, im Mittel $[\alpha]_D$ = 104,3°. Die Natur des bei der Reduktion entstandenen KW-stoff-Gemisches ist schon in der Einleitung besprochen worden. Bei 12-stdg. Kochen mit 10%ig. alkoh. H_2SO_4 geht das Gemisch vollständig in Δ^3-Menthen über. Durch Addition von HCl in Eg. wurde *4-Chlormenthan*, $C_{10}H_{19}Cl$, dargestellt. Kp.^{18,5} 93—94°. D.$^{18,7}_4$ 0,9479. $n_D^{16,8}$ = 1,46549. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4895—4907. 29/12. [14/12.] 1909. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Martin Onslow Forster und **Charles Samuel Garland**, *Studien in der Camphanreihe.* Teil XXVII. *Camphorylphenyltriazen* (*Campherdiazoaminobenzol*) *und seine Bedeutung für die Konstitution der Diazoaminoverbindungen.* (Teil XXVI: Journ. Chem. Soc. London **95**. 942; C. **1909**. II. 359.) Aminocampher u. Methylaminocampher kondensieren sich in Abwesenheit von Mineralsäuren mit Diazoniumsalzen. Die so entstehenden Derivate des Methylaminocamphers müssen zweifellos die Konstitution I. haben; sie bilden krystallisierte Salze mit Mineralsäuren und werden beim Erwärmen mit verd. SS. in Methylaminocampher und Diazoniumsalz gespalten. Demgegenüber sind die Derivate des Aminocamphers äußerst empfindlich gegen SS., von denen sie unter N-Entw., ohne daß hierbei Diazoniumsalz entsteht, zers. werden; sie zeigen also viel mehr die Eigenschaften eines Campherdiazoaminobenzols (II.) als eines Benzoldiazoaminocamphers (III.). Diese Natur äußert sich auch in der Rk. mit Phenylcarbimid, die zu einem Campherdiazodiphenylcarbamid (IV.) führt, das in einen Campherrest, Diphenylharnstoff und Stickstoff ge-

spalten werden kann. Eine derartige Übereinstimmung im Verhalten gegen SS. und gegen Phenylcarbimid hat nun DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 670; C. **1905**. I. 730) bei den von ihm studierten aliphatisch-aromatischen Diazoaminoverbb. in keinem Falle beobachten können, so daß er diese Körper für tautomer halten mußte. Anscheinend liegt aber eine andere Ursache vor. Denn das Campherdiazodiphenylcarbamid läßt sich leicht u. quantitativ in ein Isomeres (V.) umlagern, das nun wie die DIMROTHschen Verbb. bei der Spaltung mit SS. Benzoldiazoniumsalze liefert, so daß man zu der Annahme geführt wird, daß in der Campherverb. durch besondere Umstände, vielleicht durch das Gewicht des Campherrestes, das primäre Prod. der Einw. des Phenylcarbimids hinreichend beständig ist, während in allen anderen Fällen die Umwandlung in die Isomeren zu schnell verläuft, um das primäre Prod. noch isolieren zu können. Hiernach haben die aliphatisch-aromatischen Triazene allgemein die Formel $X \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, von der, nach dem Verlauf ihrer Zers. zu schließen, auch die Bisdiazoaminoverbb. (DIMROTH, EBLE, GRUHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2390; C. **1907**. II. 315) herzuleiten sind.

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N(CH_3)\cdot N : N\cdot C_6H_4X\\ | \\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N : N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ | \\ CO\end{matrix}$

III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot NH\cdot N : N\cdot C_6H_5\\ | \\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N : N\cdot N\cdot C_6H_5\\ | \qquad\quad | \\ CO \qquad CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$

V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot N\cdot N : N\cdot C_6H_5\\ | \qquad\quad | \\ CO \qquad CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$

Experimentelles. *Camphorylphenyltriazen* (Campherdiazoaminobenzol), $C_{16}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{15}O \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Aminocampher und Benzoldiazoniumsalz in Ggw. von Na_2CO_3 unter Ausschluß von Licht; zur Isolierung des Prod. fügt man 20%ig. wss. Na_2CO_3 hinzu und löst dann noch krystallisiertes Natriumacetat in der Fl. auf; fast farblose Nadeln aus Bzn., zers. sich bei ca. 150°, etwas l. in sd. W., ll. in Methylalkohol, A., Essigester, Chlf., Ä., Bzl., $[\alpha]_D = +18{,}6°$ (0,3907 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); wird durch SS. unter N-Entw. zers., ohne daß eine mit alkal. β-Naphthol nachweisbare Menge Diazoniumsalz entsteht. $Ag \cdot C_{10}H_{20}ON_3$, grünlichgelbe Nadeln aus Aceton, die sich bei ca. 150° dunkel färben und bei 180° völlig zers. — *Campherdiazodiphenylcarbamid*, $C_{23}H_{26}O_2N_4 = C_{10}H_{15}O \cdot N : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 9 g Camphorylphenyltriazen, in 100 ccm trocknem Bzl. gel., und 4 g Phenylcarbimid bei 48-stdg. Stehen; farblose Nadeln aus Bzn., F. 147° (Zers.), ll. in Chlf., l. in Methylalkohol, A., Bzl., Essigester, swl. in sd. PAc. (1000 g lösen ca. 1 g), $[\alpha]_D = +154{,}7°$ (0,1002 g in 20 ccm der Lsg. in Pyridin); die Drehung nimmt unter Umwandlung in die isomere Verb. zu; verliert beim Erwärmen mit Eg. genau die Hälfte des N als solchen, wobei gleichzeitig Diphenylharnstoff und ein bisher nicht identifiziertes Campherderivat entsteht. — Beim Kochen der Lsg. in Pyridin erfolgt die Umlagerung in das isomere Carbamid, $C_{23}H_{26}O_2N_4$ (V.), Nadeln aus Eg., F. 209° (Zers.), ll. in Pyridin, l. in k. Ä., Bzl., Chlf., A., $[\alpha]_D = +220{,}6°$ (0,1020 g in 20 ccm Pyridin); ist gegen SS. viel beständiger als das Isomere; zerfällt beim Erwärmen mit HCl oder HNO_3 in Eg. in Benzoldiazoniumsalz u. *Camphorylphenylcarbamid*, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, das auch beim Kochen von Aminocampher in Ä. mit Phenylcarbimid entsteht; in beiden Fällen erhält man ein amorphes Prod., das durch 8-stdg. Digerieren mit 10%ig. wss. KOH (Journ. Chem. Soc. London **87**. 110; C. **1905**. I. 1017) in *Camphorylphenyl-ψ-harnstoff*, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, umgewandelt wird, der Prismen mit 1 CH_4O aus Methylalkohol bildet, die bei ca. 60° sintern und nach dem Trocknen bei 152° schm., ll. in Methylalkohol, A., Bzl., Chlf., Essigester, swl. in sd. Lg., $[\alpha]_D = +12{,}4°$ (0,2008 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.).

Camphoryl-o-nitrophenyltriazen (Campherdiazoamino-o-nitrobzl.), $C_{16}H_{20}O_3N_4$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Aminocampher und diazotiertem o-Nitroanilin in Ggw. von Na_2CO_3, goldgelbe Blättchen aus Aceton durch W. abgeschieden. schm. unscharf bei ca. 120° unter Gasentw., wl. in Methylalkohol, A., ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Essigester, swl. in Lg., $[\alpha]_D$ = —242,8° (0,1064 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); auf Zusatz von wenig HCl zur Lsg. in Eg. tritt lebhafte Gasentw. ein ohne B. einer erkennbaren Menge Diazoniumsalz. — *Camphoryl-m-nitrophenyltriazen* (Campherdiazoamino-m-nitrobenzol), $C_{16}H_{20}O_3N_4$, Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. und Lg., zers. sich in der Nähe von 122°, ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Aceton, l. in Bzl.; eine Spur Mineralsäure bewirkt sofortige Zers. des in Eg. gel. Triazens unter lebhafter Gasentw. — *Camphoryl-p-nitrophenyltriazen* (Campherdiazoamino-p-nitrobenzol), $C_{16}H_{20}O_3N_4$, entsteht auf Zusatz von 20%ig. wss. Na_2CO_3 zu einer eiskalten essigsauren Lsg. von 15 g Aminocampher, 6 g diazotiertem p-Nitroanilin, gelbliche Nadeln aus Aceton, durch W. abgeschieden, F. 167° (unter lebhafter Gasentw.), l. in Methylalkohol, A., ll. in Essigester, wl. in sd. Bzl., unl. in Lg., $[\alpha]_D$ = +114,8° (0,1089 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); wird, in Eg. suspendiert, durch HCl zers.; Alkali färbt die alkoh. Lsg. rot.

Camphoryl-p-methoxyphenyltriazen (Campherdiazoamino-p-methoxybenzol), $C_{17}H_{23}O_2N_3$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Aminocampher und diazotiertem p-Anisidin in Ggw. von Na_2CO_3 bei 24-stdg. Stehen im Eisschrank, farblose, sechsseitige Blättchen, aus k. Bzl. durch PAc. abgeschieden, F. 142° (Zers.), ll. in Aceton, Chlf., l. in A., Bzl., wl. in sd. Lg., $[\alpha]_D$ = +49,0° (0,2100 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); wird bei Zusatz von HCl zur Lsg. in Eg. in normaler Weise zers.; beim Überschichten der festen Substanz mit konz. HCl entsteht aber Diazoniumsalz, mit alkal. β-Naphthol nachweisbar, so daß also dieses Triazen zum Teil als $C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ zers. wird. — *Camphoryl-p-bromphenyltriazen* (Campherdiazoamino-p-brombenzol), $C_{16}H_{20}ON_3Br$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, aus Aminocampher und p-Brombenzoldiazoniumsalz in Ggw. von Na_2CO_3 bei 24-stdg. Stehen im Dunkeln bei 0°, farblose Nadeln aus k. Bzl. + Lg., F. 152° (Zers.), ll. in Methylalkohol., A., Aceton, Essigester, Chlf., l. in Bzl., wl. in sd. Lg., $[\alpha]_D$ = +62,7° (0,2290 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); wird erst durch w. HCl ohne B. von Diazoniumsalz zers.

Camphorylphenylmethyltriazen (Benzoldiazomethylaminocampher), $C_{17}H_{23}ON_3$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5$, aus Methylaminocampher und Benzoldiazoniumchlorid in Ggw. von Na_2CO_3, bräunliche Prismen aus k. Aceton + W., F. 98°, ll. in Aceton, A., Lg., $[\alpha]_D$ = +235,2° (0,2161 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); beim Auflösen in k. konz. HCl entsteht quantitativ Benzoldiazoniumchlorid, als Benzolazo-β-naphthol isoliert. — *Camphoryl-o-nitrophenylmethyltriazen*, $C_{17}H_{22}O_3N_4$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln aus Bzn., F. 116°, ll. in Aceton, Bzl., Essigester, Chlf., zl. in k. A., wl. in k. Lg., $[\alpha]_D$ = +301,0° (0,2353 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); beim Erwärmen mit konz. HCl entsteht Diazoniumsalz. — *Camphoryl-m-nitrophenylmethyltriazen*, $C_{17}H_{22}O_3N_4$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Methylaminocampher und m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, gelbe Nadeln aus Lg., F. 81—82°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., h. A., Lg., $[\alpha]_D$ = +181,6° (0,1239 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); bildet mit konz. HCl ein Chlorhydrat, das beim Erwärmen Diazoniumsalz abspaltet. — *Camphoryl-p-nitrophenylmethyltriazen* (p-Nitrobenzoldiazomethylaminocampher), $C_{17}H_{22}O_3N_4$ = $C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Methylaminocampher und p-Nitrobenzoldiazoniumsalz in verd. Essigsäure bei Zusatz von Na_2CO_3, gelbliche Nadeln aus wss. Aceton, F. 150°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., l. in A., h. Lg., $[\alpha]_D$ = +310,8° (0,2359 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); wird beim Erwärmen mit HCl in Eg. unter Abspaltung von Diazoniumsalz zers. Kann aus seinen Salzen, die aus Ä. gefällt werden, durch NH_3 wieder frei gemacht

werden. $C_{17}H_{29}O_3N_4 \cdot HCl$, F. 146° (Zers.); $(C_{17}H_{22}O_3N_4)_2 \cdot H_2SO_4$, F. 151° (Zers.); $C_{17}H_{22}O_3N_4 \cdot HNO_3$, F. 124° (Zers.). — *Camphoryl - p - methoxyphenylmethyltriazen* (p-Methoxybenzoldiazomethylaminocampher), $C_{18}H_{25}O_2N_3 = C_{10}H_{15}O \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus p-Methoxybenzoldiazoniumsalz und Methylaminocampher in Ggw. von Na_2CO_3, farblose Nadeln aus verd. A., F. 74°, ll. in organischen Fll., $[\alpha]_D = +232{,}7°$ (0,1862 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); beim Erwärmen mit konz. HCl wird Diazoniumsalz abgespalten. — *Camphoryl-p-bromphenylmethyltriazen* (p-Brombenzoldiazomethylaminocampher), $C_{17}H_{22}ON_3Br$, aus p-Brombenzoldiazoniumchlorid und Methylaminocampher in Ggw. von Na_2CO_3, existiert in zwei Formen; Nadeln aus aus PAe., F. 112°, $[\alpha]_D = +218°$ (0,2246 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.) oder Prismen aus PAe., F. 121°, $[\alpha]_D = -232{,}1°$ (0,2253 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); beide Formen sind ll. in organischen Fll. und spalten beim Erwärmen mit HCl Diazoniumsalz ab; sie dürften stereoisomer sein. Salze der Form mit F. 112°: $C_{17}H_{22}ON_2Br \cdot HCl$, F. 130° (Zers.); $(C_{17}H_{22}ON_3Br)_2 \cdot H_2SO_4$, F. 153° (Zers.); $C_{17}H_{22}ON_3Br \cdot HNO_3$, F. 137° (Zers.); Na_2CO_3 macht aus ihnen das Triazen, F. 112°, wieder frei. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2051—71. Dez. 1909. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

H. Thoms, *Über Maticoblätter und Maticoöle.* (Vgl. Arbb. aus dem pharm. Inst. d. Univ. Berlin **2**. 125.) Die neuerdings in den Verkehr gelangenden u. zur Darst. von äth. Maticoöl benutzten Blätter entstammen verschiedenen Piperarten. Nur selten findet man auf dem Markte noch ein einheitliches Blättermaterial von Piper angustifolium R. et P.; hieraus erklären sich auch die beobachteten erheblichen Schwankungen der Ausbeute an äth. Öl, sowie die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben. — 1. Maticoöl der Firma SCHIMMEL & Co. aus dem Jahre 1907. D.^{20} 0,948, $\alpha_D = -16°40'$, Aldehyde und Ketone fehlen, Phenole: 0,1%, SS. (hauptsächlich Palmitinsäure): 0,7%. Die Bestandteile dieses Öles ließen sich nicht identifizieren und wichen erheblich von denjenigen anderer Maticoöle ab. Dillapiol schien vorhanden zu sein. Ein in dem Öl aufgefundenes Sesquiterpen vom Kp.$_{17}$ 138—139° steht dem Cadinen u. Caryophyllen nahe und gehört wie diese wohl in die Gruppe der dicyclischen Sesquiterpene, deren Mol.-Refr. sich zu 66,15 berechnet. — 2. Maticoöl, selbst destilliert aus Maticoblättern, bezogen von E. H. WORLÉE & Co., Hamburg, im August 1907. Ausbeute 0,4%; D. 0,9185, $\alpha_D = -4°55'$, Phenole: 0,8%. SS. (vorwiegend Palmitinsäure): 4%, Aldehyde: in kleinen Mengen. Das Öl enthielt reichliche Mengen von *Dillapiol.* Eine Unters., des Blattmaterials der Öle 1. und 2. ergab, daß dasselbe voneinander verschieden und in beiden Fällen nicht einheitlich war. — Eine Droge, welche zu 75% aus Blättern von Piper lineatum R. et P. und zu 25% aus einer neuen Piperart, nämlich Piper camphoriferum, bestand, lieferte 0,59% Öl, D.^{20} 0,9341, $\alpha_D = +17°12'$, welches neben Phenolen, Aldehyden und 1,8% SS. Campher und Borneol enthielt.

3. Maticoöl von Piper camphoriferum C. D. C. Ausbeute 1,11%, D.^{20} 0,9500, $\alpha_D = +19°21'$. Das Öl enthielt außer SS., Phenolen und Terpenen ein Gemisch aus 2 Tln. *Campher* und 1 Tl. *Borneol* und einem Sesquiterpenalkohol, $\alpha_D = +5°$, $n_D = 1{,}50208$. — 4. Maticoöl von Piper lineatum R. et P. Ausbeute 0,44%, D.^{20} 0,958, $\alpha_D = +8°45'$. Das Öl enthielt keinen Campher u. keine Phenoläther, sondern bestand zu einem beträchtlichen Teil aus Sesquiterpenen. — 5. Maticoöl von Piper angustifolium var. Ossanum C. D. C. Ausbeute 0,875%. Das Öl enthielt nur Spuren von Phenoläthern und schied bei der Dest. im Vakuum ein vermutlich aus Campher und Borneol bestehendes Gemisch vom F. 195° ab. — 6. Maticoöl von Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium, Blattbasis ungleich. Ausbeute 0,8%, D.^{20} 1,10, $\alpha_D = +0°24'$.

Das Öl enthielt 1,5% SS., Phenole, aber keine Aldehyde u. Ketone, ferner *Pinen*, ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, $Kp._{12}$ 147—149°, und 78,8% *Dillapiol*. — 7. Maticoöl von Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium, Blattbasis herzförmig. Ausbeute 0,8%, $D.^{20}$ 0,939, $\alpha_D = +0° 24'$. Das Öl, von SCHIMMEL & Co. destilliert, enthielt neben 1% SS. u. Phenolen *Pinen*, einen *Terpenalkohol*, $C_{10}H_{16}O$, $Kp._{11}$ 117—119°, $n_D = 1,4714$, ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$ (ca. 55%), $Kp._{11}$ 133—134°, $D.^{20}$ 0,916, $\alpha_D = -10° 50'$, $n_D = 1,50542$, und 15% *Dillapiol*.

Nach C. DE CANDOLLE, Genf, handelt es sich bei dieser Droge um die unteren Blätter noch nicht blühender Exemplare, während die sub 5 genannten Blätter aus einer späteren Vegetationsperiode derselben Pflanze stammen. — Die botanischen, bezw. pharmakognostischen Unterss. wurden von GILG, DAHLEM, & C. DE CANDOLLE, Genf, ausgeführt. (Arch. der Pharm. **247**. 591—612. 31/12. 1909. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. J. Enklaar, *Über das ätherische Öl der Hyazinthen.* Durch Extraktion frischer Hyazinthenblüten mit k. Bzl., Abdestillieren des Bzl. und Reinigung des so gewonnenen Prod. mit Hilfe von verd. A. und PAe., durch welche Reagenzien fettes Öl und Wachs ausgefällt wurden, erhielt man geringe Mengen eines noch Fette etc. enthaltenden äth. Öls (0,01% vom Gewicht der Blüten), dessen Dämpfe in konz. Zustand scharf und unangenehm rochen, in starker Verdünnung aber den Geruch der Blüten vollkommen wiedergaben. Das Öl (7,7 g) siedete unter 10 mm Druck bei 90—150° und bestand zu ca. 50% aus einer ca. 83,5% C u. 9,3% H enthaltenden, O-haltigen Fl. von durchdringendem Geruch, die $Kp._{10}$ 92—94°, $Kp._{760}$ 205—206°, $D.^{15}$ 0,907, $n_D^{16} = 1,4914$ zeigte. Das Prod. gab keine Ketonreaktion u. verhielt sich gegen $KMnO_4$ gesättigt; das O-Atom ist wahrscheinlich ätherartig gebunden. Außerdem ließen sich *Benzylalkohol* und *Benzylbenzoat* und ein stickstoffreier, fluorescierender Bestandteil in dem Öl nachweisen. (Chemisch Weekblad **7**. 1—11. 1/1. s'-Hertogenbosch.) HENLE.

K. A. Hofmann, A. Metzler und **H. Lecher**, *Oxoniumperchlorate.* (Vgl. HOFMANN, Graf ZEDTWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2031; C. **1909**. II. 175.) Da die *Überchlorsäure* ausgesprochene Neigung zur Bindung von Wassermolekülen zeigt, ist zu erwarten, daß auch Äther, Aldehyde und Ketone angelagert werden. Die Vff. fanden, daß 70%ig. Überchlorsäure (dargestellt aus der käuflichen verd. S. durch Eindampfen bis 137° und darauffolgendes Destillieren) mit *Ketonen* schön krystallisierte Verbb. liefert, die dazu dienen können, manche Ketone zu charakterisieren und sogar zu isolieren. *Xanthonperchlorat*, $C_{13}H_8O_2$, $1 ClO_4H$; Darst. durch Fällen der Lsg. von Xanthon in Tetrachloräthan mit konz. ClO_4H; aus sd. h. Tetrachloräthan unzers. umkrystallisierbar. Große, hellgelbe Prismen, mit lebhaften Polarisationsfarben, grünlich fluorescierend. Durch W., ebenfalls an feuchter Luft, erfolgt fast momentan Zers. in freie S. u. unverändertes *Xanthon*. Absoluter A., Eg., sowie ganz trockener Ä. lösen unter Spaltung fast farblos auf; Chlf., Tetrachloräthan, Essigsäureanhydrid liefern gelbe Lsgg., Bzl. u. CCl_4 lösen nicht. — Im Xanthonperchlorat ist die S. wahrscheinlich an Carbonyl u. nicht an den Brücken-O gebunden; denn *Diphenylenketon* (*Fluorenon*), das keinen Brücken-O enthält, gibt in CCl_4-Lsg. ein orangegelbes, krystallisiertes *Perchlorat*, $C_{13}H_8O, 1 ClO_4H$; mit W. entsteht hieraus wieder unverändertes Keton. — *Carbazolperchlorat*, $C_{12}H_9N, 1 ClO_4H$; entsteht sowohl ohne Verdünnung, als auch in Ggw. von CCl_4. Farblose, glänzende Blätter. W. liefert freie S. und das Ausgangsprod. Bei längerem Aufbewahren, besonders mit überschüssiger ClO_4H, bildet sich ein schön grünblauer Körper. — *Chinondiimid* (WILLSTÄTTER) gibt mit ClO_4H ein ebenfalls farbloses *Perchlorat*; man behandelt zur Darst. das Chlor-

hydrat unter trockenem Ä. mit konz. ClO_4H. Weißes Krystallpulver; explodiert beim Erhitzen. Mit W. färbt es sich blaugrün, dann violett und braun; die abgespaltene Säuremenge entspricht nahezu 2 Mol. Chinondiimid. — *Benzophenonperchlorat*; aus Benzophenon und konz. ClO_4H erhält man nach mehreren Stdn. eine gelbe Lsg. und eine hellbräunlichgelbe, krystallinische M., die auf Ton im Vakuum über P_2O_5 ein blaßgelbes Krystallpulver liefert. Luftfeuchtigkeit bewirkt sofort Zerfließen zu braungelben Tropfen; mit W. wird alle ClO_4H abgespalten, während farblose, ölige Tropfen hinterbleiben, die erst in Berührung mit krystallinischem Benzophenon in dieses übergehen. Die Verb. leitet sich vom allotropen Benzophenon (ZINCKE) ab. — Anthrachinon und Alizarin gaben keine Perchlorate.

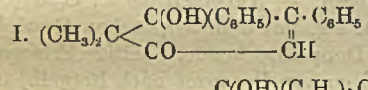
Phenanthrenchinonperchlorat, $C_{14}H_8O_2$, 1 ClO_4H; entsteht aus dem Chinon und überschüssiger erwärmter, konz. ClO_4H als blutroter Krystallbrei; nach dem Trocknen auf Ton über P_2O_5 ziegelrote Nadeln. An der Luft färbt sich die Substanz schnell hellorange; mit W. erfolgt Spaltung in reines Phenanthrenchinon u. ClO_4H; auch trockener Ä. wirkt wasserabspaltend. — *Phenanthrenchinonsemiperchlorat*, $(C_{14}H_8O_2)_2$, 1 ClO_4H; entsteht beim Einengen der Lsg. von 2 g Phenanthrenchinon und 7 g konz. ClO_4H in Eg. über P_2O_5 im Vakuum. Nach dem Trocknen flache Prismen mit lebhaften Polarisationsfarben und Auslöschung parallel der langen Kante, auffallend pleochroitisch aus Hellgelb nach Braunrot, in der Aufsicht dunkelrot. Mit W. wird reines Phenanthrenchinon zurückgebildet; sowohl absol. A., als auch trockener Ä. spalten S. ab. — Die Zus. des Semiperchlorats spricht gegen die Formulierung der *Oxoniumsalze* im Sinne der Valenzlehre mit 4-wertigem Sauerstoff; die beste Erklärung ist die WERNERsche durch Nebenvalenzen, die von Säure-Wasserstoff und O-Atomen ausgehen. — *Retenchinonhemiperchlorat*, $(C_{18}H_{16}O_2)_2$, 1 ClO_4H; Krystallform, optische Eigenschaften u. Zersetzbarkeit durch W., wie beim vorhergehenden Körper. — *p-Benzochinon*, sowie *α- und β-Naphthochinon* liefern mit ClO_4H krystallisierte Verbb.; daneben entstehen aber auch tiefgefärbte Oxydations- oder Zersetzungsprodd. — *Naphthazarinperchlorat*, $C_{10}H_6O_4$, 1 H_2O, 1 ClO_4H; aus äth. Lsg. von Naphthazarin in Ggw. der 5-fachen Menge ClO_4H beim Eindunsten über H_2SO_4. Im Vakuum über P_2O_5 auf Ton getrocknet: große, rechteckige, dicke Tafeln, sehr stark pleochroitisch von Gelb nach Dunkelrot mit hellem Bronzeglanz. Beim Erwärmen mit W. erhält man reines *Naphthazarin* in langen Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 178—83. 22/1. 1910. [27/12. 1909.] München. Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften.) BUGGE.

K. A. Hofmann, H. Kirmreuther, A. Thal, *Carboniumperchlorate (2. Mitteilung) und das Lösungsvermögen der gechlorten Äthane.* (Vgl. S. 447.) Die Vff. untersuchten *Perchlorate* von *Triphenylcarbinolen.* Die gute Krystallisierbarkeit dieser Verbb. ermöglicht die Gewinnung reiner Präparate, wie z. B. von *Trianisylcarbinol* und *Aurin.* Ferner läßt sich an diesen Perchloraten der Zusammenhang swischen *Konstitution* u. *Farbe* vorzüglich studieren. — *Aurinperchlorat*, $C_{19}H_{14}O_3$, ClO_4H, 1 H_2O; zur Darst. wird eine Aurinlsg. in Eg. mit dem $2^1/_2$-fachen Gewicht konz. ClO_4H im Vakuum über Kalk konzentriert. Doppelbrechende, 4-seitige Prismen, parallel der langen Seite auslöschend, pleochroitisch von Braunrot nach Rotgelb, im auffallenden Licht orangerot mit hellblauem Reflex. Nach längerem Trocknen nähert sich die Zus. der Substanz dem wasserfreien Salz. In Ä. und Chlf. kaum l., ll. in A., Eg. und Essigsäureanhydrid, mit leuchtend rotgelber Farbe. Mit W. erfolgt erst nach längerer Zeit Austritt der S. — *Benzaurin* bleibt gegen H_2SO_4 u. gegen 70%ig. ClO_4H fast indifferent, während Aurin mit diesen SS., im Überschuß angewandt, sich rötlichgelb färbt. — *Fluoresceinmonoperchlorat*, aus Lsgg. von Fluorescein (1 Tl.) in Essigsäureanhydrid u. der 3-fachen Gewichtsmenge konz. ClO_4H. Kugelig vereinte, hellorangefarbene Nadeln. — *p-Trianisylperchlorat*, $C_{22}H_{21}O_3$,

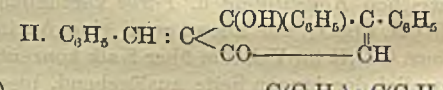
ClO_4, entsteht aus der äth. Lsg. von p-Trianisylcarbinol durch Fällen mit konz. ClO_4H als zinnoberroter Nd., der mit trockenem Ä. gewaschen u. aus Aceton umkrystallisiert werden kann. Zinnoberrote, flache Nadeln, pleochroitisch von Orange nach Rot, parallel der langen Kante auslöschend. Gegen feuchte Luft relativ beständig. — Überchlorsäure (9,4 g auf 100 ccm) gibt mit *Triphenylcarbinol* gelbe, mit *Tri-o-anisylcarbinol violette*, und mit Tri-p-anisylcarbinol rote Krystalle; mit verd. S. verbindet sich nur noch das Tri-p-anisylcarbinol zu dem roten Salz.

Die Vff. untersuchten ferner das Lösungsvermögen der gechlorten Derivate von CH_4, C_2H_6 und C_2H_4 gegenüber den halochromen Salzen der Carbinolreihe, sowie des Dibenzalacetons. *Triphenylmethylchlorid* wird von *Tetrachloräthan* blaßgelb gel.; in der Hitze wird die Farbe intensiver. *Tetrachlorkohlenstoff* und *Perchloräthylen* lösen auch in der Siedehitze farblos. Nach der Intensität der Färbung von bei 18° gesättigten Lsgg. der *Perchlorate* von *Triphenylcarbinol*, *Tri-p-anisylcarbinol*, *Dibenzalaceton*, *Tribiphenylcarbinol* (*Schlenck*) ergibt sich für die untersuchten Lösungsmittel die Reihenfolge: *Äthylenchlorid*, *Tetrachloräthan*, *Chlf.*, *Dichloräthylen* (*Kp. 55°*), *Pentachloräthan*, *Trichloräthylen*, *Perchloräthylen*, CCl_4. Die beiden letzten Lösungsmittel werden selbst vom Tribiphenylcarbinolperchlorat nicht mehr gefärbt; nur in der Siedehitze färben sie sich violettrot. — *Quecksilberchlorid* löst sich in den erwähnten Solvenzien in derselben Reihenfolge. Dies läßt auf eine metallisch-salzartige Natur der gel. Stoffe schließen; nicht salzartige Stoffe, Schwefel z. B. wird in einer ganz anderen Reihenfolge gel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 183—88. 22/1. [3/1.] München. Chem. Lab. d. Akademie d. Wissenschaften.) BUGGE.

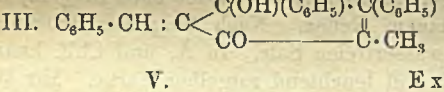
Francis William Gray, *Direkte Beweise des Vorhandenseins der Hydroxylgruppe in Derivaten des Anhydroacetonbenzils.* Die aus Benzil und aliphatischen Ketonen in Ggw. von Alkali entstehenden Anhydroacetonbenzile (JAPP, KNOX, Journ. Chem. Soc. London **87**. 675; C. **1905**. II. 243) sollten, da sie eine Hydroxylgruppe enthalten, Acetylderivate liefern. Ein solches ist bisher nur vom β-Isopropylidenanhydroacetonbenzil bekannt. Nun konnten ferner mittels Essigsäureanhydrid in Ggw. von wenig H_2SO_4 noch β,β-Dimethyl- (I.) und Benzalanhydroacetonbenzil (II.) acetyliert werden, in denen beide H der Methylengruppe der Stammverb substituiert sind. Obwohl aber dem Benzal-α-methylanhydroacetonbenzil (III.) dasselbe konstitutionelle Merkmal zukommt, wird es nicht acetyliert; sondern es erleidet eine Wasserabspaltung, die indessen anders zu verlaufen scheint als die von JAPP studierten Dehydratationen, da das Prod. derselben, wahrscheinlich 3,4-Diphenyl-5-benzal-2-methylen-Δ^3-cyclopentenon (IV.), ohne CO-Entw. schm. Ein Analogon zu den JAPPschen Dehydratationen bildet der Verlauf der Einw. von Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 auf α,β-Dimethylanhydroacetonbenzil (V.). α-Methylanhydroacetonbenzile werden durch A. und H_2SO_4 in die Äthyläther umgewandelt.



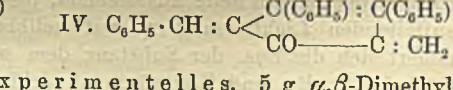
I.



II.

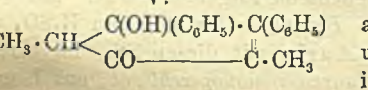


III.



IV.

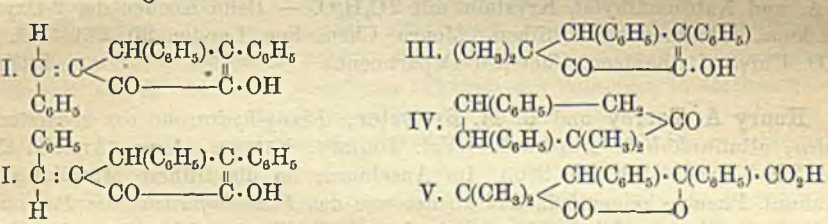
V.



Experimentelles. 5 g α,β-Dimethylanhydroacetonbenzil, in 20 ccm Essigsäureanhydrid u. 10 Tropfen konz. H_2SO_4 gel., verwandelt sich in *Verb.* $C_{33}H_{32}O_2$, rechtwinklige Prismen aus A., F. 181—182°. — *4-Äthoxy-3,4-diphenyl-2-methyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{20}H_{20}O_2$, aus 3 g α-Methylanhydroacetonbenzil bei 3-stdg. Kochen mit 60 ccm absol. A. u. 3 Tropfen

konz. H_2SO_4, Blättchen aus A., F. 110°; wird durch H_2O_2 in Eg. in α-Methylanhydroacetonbenzil zurückverwandelt, ebenso durch kurzes Kochen mit konz. HJ. — *4-Methoxy-3,4-diphenyl-2-methyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{19}H_{18}O_2$, analog dargestellt, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 69°. — *4-Äthoxy-3,4-diphenyl-5-benzal-2-methyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{27}H_{24}O_2$, aus 4-Äthoxy-3,4-diphenyl-2-methyl-Δ^2-cyclopentenon, in alkoh. KOH (3 g KOH in 50 g absol. A.) gel., und 1 g Benzaldehyd bei 24-stdg. Stehen oder aus Benzal-α-methylanhydroacetonbenzil bei mehrstdg. Kochen mit alkoh. H_2SO_4, sechs- oder achtseitige Tafeln aus PAe., F. 150°. — *3,4-Diphenyl-5-benzal-2-methylen-Δ^3-cyclopentenon*, $C_{25}H_{18}O$, aus 10 g Benzal-α-methylanhydroacetonbenzil bei 4-tägigem Stehen seiner Lsg. in 60 g Essigsäureanhydrid und 6 Tropfen H_2SO_4, gelbe Krystalle aus Bzl. + A., F. 245°, unl. in A., sll. in Bzl. — *4-Acetoxy-3,4-diphenyl-5-benzal-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{26}H_{20}O_3$, aus 16 g Benzalanhydroacetonbenzil bei 1-tägigem Stehen mit 128 ccm Essigsäureanhydrid und 16 Tropfen konz. H_2SO_4, gelbe Nadeln aus A., F. 175° (vgl. folgendes Ref.). — *4-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{21}H_{20}O_3$, aus 72 g β,β-Dimethylanhydroacetonbenzil beim Erhitzen mit 120 g Essigsäureanhydrid und 15 Tropfen H_2SO_4 bis zur erfolgten Auflösung, vierseitige Tafeln aus A., F. 137°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2131—37. Dez. 1909. Univ. of Aberdeen. Chemical Department.) FRANZ.

Francis William Gray, *Isomere des Anhydroacetonbenzils und seiner Derivate.* Die Acetylderivate des Benzal- und des β,β-Dimethylanhydroacetonbenzils (vgl. vorst. Ref.) liefern bei der Hydrolyse nicht die Stammverbb. zurück, sondern an deren Stelle Isomere mit der HO-Gruppe in der 2-Stellung, die selbst wieder acetyliert u. aus ihren Acetylderivaten regeneriert werden können. Das dem Anhydroacetonbenzil selbst entsprechende 2-Oxyisomere ist von VORLÄNDER u. SCHROEDTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1490; C. **1903**. I. 1350) aus Dibenzalaceton dargestellt worden. Letzteres liefert eine Benzalverb., F. 223°, die isomer ist mit der aus dem acetylierten Benzalanhydroacetonbenzil erhaltenen, F. 216°; beide geben aber dasselbe Acetylderivat, dessen Hydrolyse zur Verb. F. 216° führt, die durch alkoh. HCl in das Isomere, F. 223°, verwandelt wird. Sehr wahrscheinlich sind diese beiden Körper im Sinne der Formeln I. und II. stereoisomer. Der Konstitutionsbeweis für das 2-Oxyisomere des β,β-Dimethylanhydroacetonbenzils schließt sich der Beweisführung VORLÄNDERS an.

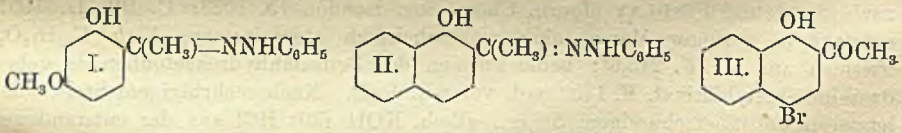


Experimentelles. Bei der Darst. von *Benzalanhydroacetonbenzil*, F. 232°, nach JAPP und FINDLAY (Journ. Chem. Soc. London **75**. 1023; C. **99**. II. 1051) entsteht in geringer Menge eine wahrscheinlich stereoisomere *Verb.* $C_{24}H_{18}O_2$, Prismen aus A., F. 213,5°; beide Formen des Benzalanhydroacetonbenzils geben dasselbe Acetylderivat, F. 175° (vgl. vorstch. Ref.). Nach mehrtägigem Stehen des letzteren mit überschüssigem 5%ig., alkoh. KOH fällt HCl aus der entstandenen roten Lsg. *3,4-Diphenyl-5-benzal-Δ^2-cyclopenten-1-on-2-ol*, $C_{24}H_{18}O_2$, Nadeln aus A., F. 216°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelbraun; wird aus seiner alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt. — Aus seiner Lsg. in konz., alkoh. HCl scheidet sich die stereoisomere Form, $C_{24}H_{18}O_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 223°, ab, die auch bei der Konden-

sation von 1 g 3,4-Diphenyl-Δ^2-cyclopenten-1-on-2-ol, in 30 ccm absol. A. gel., mit 0,5 g Benzaldehyd durch 1 g KOH entsteht. — *2-Acetoxy-3,4-diphenyl-5-benzal-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{26}H_{20}O_3$, entsteht beim Acetylieren von beiden Formen des 3,4-Diphenyl-5-benzal-Δ^2-cyclopenten-1-on-2-ols mittels Essigsäureanhydrid in Ggw. von einigen Tropfen H_2SO_4; Nadeln aus A., F. 175—176°; liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH die 2-Oxyverb. vom F. 216°. — Neben dieser Acetylverb. erhält man aus der 2-Oxyverb. vom F. 216° in geringer Menge ein isomeres *2-Acetoxy-3,4-diphenyl-5-benzal-Δ^2-cyclopentenon*, rhombische Tafeln aus Bzl., F. ca. 152° (nach dem Erweichen bei 148—149°), das bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH die 2-Oxyverb. vom F. 223° ergibt.

3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopenten-1-on-2-ol, $C_{19}H_{18}O_2$ (III.), aus 5 g acetyliertem β,β-Dimethylanhydroacetonbenzil bei mehrtägigem Stehen mit 50 ccm einer 5%ig., alkoh. KOH-Lsg. u. Ansäuern der Lsg., rote Nadeln aus A., F. 155—156°, sll. in A.; wird durch CO_2 aus seiner alkal. Lsg. gefällt; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelbraun. — *Phenylhydrazon*, $C_{25}H_{24}ON_2$, gelbe Tafeln aus Bzl., F. 244° (Zers.). — *β,β-Dimethylanhydroacetonbenziloxim*, $C_{19}H_{19}O_2N$, Tafeln aus A., F. 190° (Zers.). — *4-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopentenonoxim*, $C_{21}H_{21}O_3N$, Nadeln aus A., F. 164° (Zers.). — *2-Methoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{20}H_{20}O_2$, aus der 2-Oxyverb. bei Einw. von CH_3J und Natriummethylat, Nadeln aus A., F. 88,5°. — *2-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_{21}H_{20}O_3$, aus der 2-Oxyverb. und Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., Nadeln aus A., F. 92,5°, liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH die 2-Oxyverb. zurück. — *3,4-Diphenyl-5,5-dimethylcyclopentanon*, $C_{19}H_{20}O$ (IV.), aus 10 g 3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopentenon-2-ol bei 2-stdg. Kochen mit 15 Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) und 20 g rotem Phosphor, Tafeln aus A., F. 153°. — *Oxim*, $C_{19}H_{21}ON$, Krystalle mit $^1/_4 C_2H_6O$ aus A. — *α-Desylisobuttersäure*, $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus 9 g 3,4-Diphenyl-5,5-dimethyl-Δ^2-cyclopenten-1-on-2-ol und 18 g $KMnO_4$ in Ggw. von wss. KOH bei gewöhnlicher Temp., Krystalle aus A., F. 218° (Gasentw.). — *β,γ-Diphenyl-α,α-dimethylbutyrolacton-γ-carbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_4$ (V.), aus der 2-Oxyverb. bei der Oxydation mit KOBr, Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. A., F. 197°, sll. in A., Eg., Bzl., unl. in PAe. $Ag \cdot C_{19}H_{19}O_5$. — *α-Oxy-α,β-diphenyl-γ,γ-dimethylglutarsaures Natrium*, $Na_2 \cdot C_{19}H_{18}O_5 = Na \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2Na$, aus dem Lacton in A. und Natriumäthylat, Krystalle mit $2C_2H_6O$. — Beim Kochen der 2-Oxyverb. mit konz. Alkali entsteht Stilben. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2138—51. Dez. 1909. Univ. of Aberdeen. Chemical Department.) FRANZ.

Henry A. Torrey und **C. M. Brewster**, *Phenylhydrazone von α-Acetonaphtholen; alkaliunlösliche Naphthole.* (Vgl. TORREY, KIPPER, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 836; C. **1908**. II. 306.) Im Anschlusse an die frühere Mitteilung über alkaliunl. Phenole zeigen Vff., daß ebenso wie das *Phenylhydrazon des Paeonols* (I.) auch das *α-Acetonaphthols* (II.) sich in konz. Alkalilauge nicht löst. Die Gruppe —CH : CH · CH : CH— wirkt also ebenso wie Methoxyl.



Experimenteller Teil. *Monobrom-α-acetonaphthol* entsteht aus α-Acetonaphthol u. Br (1 Mol.) in A. Gelbgrüne Krystalle, F. 126—127° (aus Eg. u. A.), l. in Ä., Bzl., Lg., CCl_4, Chlf., CS_2 und Anilin. Daß dieses Br-Derivat mit dem von ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1468; C. **97**. II. 307) dargestellten, in

der Seitenkette bromierten Prod. nicht identisch ist, ergibt sich daraus, daß beim Erhitzen mit NaOH das Br erhalten bleibt, sowie daraus, daß mit Benzaldehyd ein Br-haltiges Prod. entsteht. Da die Nitrierung in p-Stellung zum Hydroxyl einsetzt (FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28.** 1948), ist die Konstitution (III.) wahrscheinlich. — *Benzalbromacetonaphthol*, $C_{10}H_5OHBrCOCH:C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Bromacetonaphthol und Benzaldehyd in A. bei Ggw. von trockenem NaOH. Orangefarbige Krystalle (aus Eg.), F. 176—177°, l. in CCl_4, Bzl., Anilin, Aceton, CS_2 und h. Lg., wl. in A., Ä. und Eg. — *Acetonaphtholphenylhydrazon*, $C_{10}H_6(OH)^1[C(CH_3):N\cdot NHC_6H_5]^2$, aus Acetonaphthol und Phenylhydrazin in A. bei Ggw. von wenig Eg. Weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 136—137°, werden beim Stehen braun, l. in Eg., A., Ä., CCl_4, Chlf., CS_2, h. Lg. und h. Anilin, unl. in wss. NaOH. — *Bromacetonaphtholphenylhydrazon*, $C_{10}H_5Br(OH)^1[C(CH_3):N\cdot NHC_6H_5]^2$, aus den Komponenten in A. bei Ggw. von Eg. Hellgelbe Nadeln (aus A.), zers. sich bei 159°, l. in A., CCl_4, CS_2, Bzl., Chlf., Ä., Lg.; unl. in wss. NaOH. Ändert im Sonnenlicht seine Farbe in tiefes Braun. — *Acetonaphthol-p-bromphenylhydrazon*, $C_{10}H_5(OH)^1[C(CH_3):N\cdot NHC_6H_4Br]^2$, entsteht bei 1-stünd. Kochen der Komponenten in A. bei Ggw. von Eg. Silberweiße Platten (aus Eg.), F. 185—186°, l. in A., Bzl., CCl_4, Ä., Chlf., Anilin, Aceton; wl. in Eg. und Lg., ganz unl. in wss. NaOH. — *Bromacetonaphthol-p-bromphenylhydrazon*, $C_{10}H_5Br(OH)^1[C(CH_3):N\cdot NHC_6H_4Br]^2$, bildet sich analog den vorigen Verbb. Farblose Krystalle (aus Eg.), F. 160° (unter Zers.), l. in A., CCl_4, Chlf., Bzl., Ä., Anilin u. Aceton; weniger l. in Lg., u. Eg.; unl. in kochender, wss. NaOH. — *Acetonaphthol-m-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_6(OH)^1\cdot[C(CH_3):N\cdot NHC_6H_4NO_2]^2$. Kompakte, tiefrote Nadeln (aus Eg.), F. 232—233° (unter Zers.), l. in A., Bzl., Chlf., Aceton, Anilin, etwas weniger l. in Eg., Ä., CS_2, unl. in CCl_4 und Lg., sowie in wss. Alkalien. — *Bromacetonaphthol-m-nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_5Br(OH)^1[C(CH_3):N\cdot NHC_6H_4NO_2]^2$. Tieforange gefärbte Krystalle (aus h. Aceton und A.), F. 201—204° unter Zers., ll. in h. Aceton und Anilin, wl. in Bzl. und h. Eg., unl. in A., Ä. und Lg. Wird beim Kochen mit wss. Alkali nicht verändert, löst sich aber in alkoh. Alkali (wie überhaupt die alkaliunl. Phenole). Der Eintritt eines Br in den Kern scheint die Farbe beträchtlich aufzuhellen, da das Acetonaphthol-m-nitrophenylhydrazon tiefrot, das bromierte Prod. nur orange ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 1322—25. Dez. 1909. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) ALEXANDER.

N. H. Cohen, *Über das Lupeol.* (Vgl. Arch. der Pharm. **245.** 245; **246.** 520; C. **1907.** II. 1251; **1908.** II. 1612.) Zur Isolierung des Lupeols behandelte Vf. *Bresk* mit sd. A. und das sich beim Erkalten des Auszuges in weißen Flocken abscheidende Prod. mit sd. alkoh. Kalilauge, goß die Fl. in W., löste den Nd. nach dem Trocknen in etwas Bzl., behandelte die Lsg. mit Benzoylchlorid und Pyridin, kochte das resultierende Gemisch von Benzoylderivaten mehrfach mit reichlichen Mengen Aceton aus, krystallisierte das zurückbleibende Lupeolbenzoat aus Aceton um und verseifte letzteres. Weiße Nadeln aus A. oder Aceton, Zus. $C_{31}H_{50}O$, F. 211°, korr. 215°, $[\alpha]_D = +27°2$ (1,208 g gel. in 25 ccm Chlf.). *Benzoat*, $C_{31}H_{49}O\cdot COC_6H_5$, flache Nadeln, F. 265—266°, korr. 273—274°, $[\alpha]_D = +60°03$ (0,6156 g gel. in 25 ccm Chlf.), $= +61°2$ (0,780 g gel. in 25 ccm Chlf.). *Acetat*, Nadeln aus Aceton, F. 214°, korr. 218°. *Cinnamat*, Blättchen aus Aceton, F. 243,5 bis 244°, korr. 249—250°, $[\alpha]_D = +45°5$ (0,9151 g gel. in 25 ccm Chlf.). — *Monobromlupeol*, $C_{31}H_{49}OBr$, aus Lupeol und 2 At. Brom in Ggw. von CS_2 oder Chlf. bei 0°, krystallisiert aus Holzgeist in weißen, harten Nadeln mit 1 Mol. CH_3OH, welches bei 100° entweicht, F. 184°, korr. 185°, $[\alpha]_D = +3°8$ (0,7867 g gel. in 25 ccm Chlf.). — *Monobrombenzoyllupeol*, $C_{31}H_{48}OBrCOC_6H_5$, aus Lupeolbenzoat und etwas mehr als 1 Mol. Br in Ggw. von CS_2 und Eg. bei 0° und Auskochen

des Reaktionsprod. mit Aceton, schwere Krystalle aus Essigester, schm. unter Zers., F. 243° in dem zuvor auf 240° erhitzten App., $[\alpha]_D = +44°9$ (0,6235 g gel. in 25 ccm Chlf.), liefert bei der Verseifung Benzoesäure und ein Bromlupeol vom F. 165°, in dem vermutlich ein unreines Prod. vorliegt. Aus dem in Aceton ll. Anteil des Bromierungsprod. konnte Vf. eine Verb. von bestimmtem F. nicht isolieren.

Wird Lupeol in Benzollsg. mit KILIANIschem Oxydationsgemisch behandelt, so geht es in *Lupeon*, $C_{31}H_{48}O$, über; farblose, rhombisch-dipyramidale Krystalle aus Aceton, $D.^{18}$ 1,115, a : b : c = 0,8071 : 1 : 1,2248, $\chi : \psi : \omega$ = 5,9247 : 7,3407 : 8,9910, F. 169°, korr. 170°, $[\alpha]_D = +63°1$ (0,8174 g gel. in 25 ccm Chlf.). *Oxim*, $C_{31}H_{49}ON$, weiße Nadeln aus Essigester, schm. unter Zers., F. 267°, bezw. 278,5° in dem zuvor auf 260°, bezw. 278° erhitzten App., $[\alpha]_D = +20°5$ (0,7012 g gel. in 25 ccm Chlf.). — *Dibromlupeon*, $C_{31}H_{46}OBr_2$, aus Lupeon und 2 Mol. Br in Eg.-Lsg. bei 0°, Nadeln aus Bzl. + Eg., schm. unter Zers., F. 248°, bezw. 254° in dem zuvor auf 240°, bezw. 253° erhitzten App., $[\alpha]_D = +21°4$ (0,6708 g gel. in 25 ccm Chlf.). — *Lupeoncyanhydrin*, $C_{32}H_{49}ON$, aus Lupeon und überschüssiger HCN in äth. Lsg. in Ggw. einer Spur von NH_3, Prismen, die sich beim Umkrystallisieren und Schmelzen zersetzen, F. 179—183°, bezw. 194° in dem zuvor auf 170°, bezw. 192° erhitzten App.

Beim Schütteln einer Benzollsg. des Lupeols mit einer 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. in Ggw. von 2% H_2SO_4 entsteht Lupeon und ein in Nadeln krystallisierendes Prod., aus dem eine einheitliche Verb. nicht isoliert werden konnte. Oxydation des Lupeols mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. führt nur zu einer geringen Menge einer amorphen S., so daß das Lupeol wie das Cholesterin nur hydrierte Ketten enthalten dürfte. — Lupeolacetat liefert bei der Oxydation in Eg.-Lsg. durch die gleiche Gewichtsmenge CrO_3 ein *Oxydationsprod.* $C_{33}H_{52}O_4$, mkr. Nadeln aus Eg. und Aceton, erweichen bei 287° und schmelzen dann unter Braunfärbung bei 295° in dem zuvor auf 285° erhitzten Apparat. Die Verb. ist in alkoh. Lsg. Lackmus gegenüber neutral, läßt sich dagegen in Ggw. von Phenolphthalein durch alkoh. Kalilauge titrieren, wobei ein Mol. KOH absorbiert wird. Letzteres ist auch bei dem Verseifungsprod. dieser Verb., $C_{31}H_{50}O_3$, welches in Nadeln von wechselndem F. krystallisiert, der Fall. Behandelt man das Oxydationsprod., $C_{33}H_{52}O_4$, und dessen Verseifungsprod., $C_{31}H_{50}O_3$, mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, so erhält man in beiden Fällen das gleiche *Diacetat*, $C_{35}H_{54}O_5$, Nadeln aus PAe, erweichen in dem zuvor auf 195° erhitzten App., schm. dann bei 198°, erstarren weiterhin wieder, um oberhalb 260° sich von neuem zu verflüssigen.

Lupeon wird durch Na und absol. A. zu Lupeol reduziert, welches seinerseits gegen Na und Amylalkohol beständig ist. Mit einer sd. Acetonlsg. von $KMnO_4$ reagieren Lupeol und Lupeolacetat nicht. — Bei der Bromierung des Lupeols, Lupeolbenzoats und Lupeons wird anscheinend zuerst Brom addiert, worauf Abspaltung von HBr und B. der endgültigen Bromderivate erfolgt. Beststs. der HÜBLschen Jodzahl ergaben die Anwesenheit einer Doppelbindung im Lupeol und Lupeon und die Abwesenheit einer solchen in dem Oxydationsprod. des Lupeolacetats und dem Bromderivat des Lupeols und Lupeolbenzoats. — Die Hauptstütze für die Formel des Lupeols, $C_{31}H_{50}O$, erblickt Vf. in der Analyse des Dibromlupeons. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 368—90. 15/12. 1909. Utrecht. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

N. H. Cohen, *Über α- und β-Amyrin.* (Vgl. Arch. der Pharm. **245**. 236; C. **1907**. II. 1251.) *α-Amyrin*, $C_{30}H_{50}O$, Nadeln, F. 185°, korr. 186°, $[\alpha]_D = +82°8'$ (0,5975 g), $= +82°3'$ (0,5469 g gel. in 25 ccm Chlf.), $= +88°2'$ (0,5496 g gel. in 25 ccm Bzl.). — *α-Amyrinacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$, Nadeln, F. 220—221°, korr. 224—225°,

$[\alpha]_D = +75^0\,6'$ (0,8406 g), $= +76^0\,0'$ (0,8300 g gel. in 25 ccm Chlf.). — *α-Amyrinbenzoat*, harte Nadeln aus Aceton, F. 192°, korr. 194°. — *α-Amyrincinnamat*, Nadeln aus A. und Aceton, F. 176,5—177°, korr. 178°. — *β-Amyrin*, $C_{30}H_{50}O$, harte Nadeln aus A., F. 195°, korr. 197—197,5°, $[\alpha]_D = +88^0\,43'$ (0,5183 g), $= +87^0\,97'$ (0,5377 g), $= +87^0\,85'$ (0,4482 g), $= +87^0\,87'$ (0,5328 g gel. in 25 ccm Chlf.), $= +98^0\,1'$ (0,4611 g gel. in 25 ccm Bzl.). — *β-Amyrinacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$, Nadeln, F. 235°, korr. 240—241°, $[\alpha]_D = +81^0\,36'$ (0,5403 g), $= +81^0\,07'$ (0,5014 g gel. in 25 ccm Chlf.). — *β-Amyrinbenzoat*, rechtwinklige Blättchen aus Aceton, F. 230°, korr. 234—235°. — *β-Amyrincinnamat*, Nadeln aus Aceton, F. 236,6°, korr. 241°. — Auffällig ist, daß in Chloroformlsg. der Unterschied im Drehungsvermögen des α-Amyrins und α-Amyrinacetats der gleiche ist, wie beim β-Amyrin und dessen Acetat, während sich in Benzollsg. diese Regelmäßigkeit nicht zeigt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 391—94. 15/12. 1909. Utrecht. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

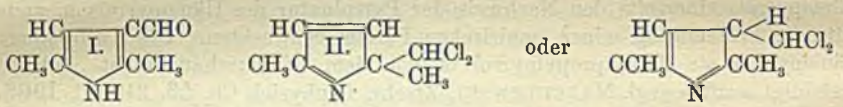
L. Marchlewski, *Zur Hämopyrrolfrage.* Die Mitteilungen von PILOTY (S. 361) veranlassen den Vf., darauf hinzuweisen, daß seine Unterss. über die Azoverbb. des Hämopyrrols einerseits den Nachweis der Pyrrolnatur des Hämopyrrols u. andererseits die Feststellung seiner empirischen Formel bezweckten. Die Auffassung des Hämopyrrols als Methylpropylpyrrol ist von dem Vf. durchaus nicht „anhaltend" verteidigt worden (vgl. MARCHLEWSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 319; C. **1908**. II. 798). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 259—60. 22/1. [4/1.] Krakau. Med.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Marchlewski und **J. Robel**, *Über Azofarbstoffe des 2,4-Dimethylpyrrols und Hämopyrrols.* Wie MARCHLEWSKI und seine Mitarbeiter gezeigt haben, gibt das Hämopyrrol mit Diazoniumsalzen die Azofarbstoffe $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_8H_{11}N \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, HCl u. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_8H_{11}N \cdot C_8H_{11}N \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, HCl. Unter gleichen Bedingungen liefert das 2,4-Dimethylpyrrol neben dem von PLANCHER u. SONCINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **10**. I. 299; C. **1901**. I. 1323) beschriebenen Monoazoderivat ein Prod., das dem zweiten aus Hämopyrrol gewonnenen Körper sehr ähnlich und analog zusammengesetzt ist. — Das nach der KNORRschen Methode dargestellte 2,4-Dimethylpyrrol wird in äth. Lsg. mit einer Benzoldiazoniumchloridlsg. geschüttelt, die äth. Lsg. nach Entfernung der wss. Lsg. und des auskrystallisierten Hydrochlorids des Monoazobenzoldimethylpyrrols konz. und mit A. versetzt. Es scheidet sich die *Verb.* $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_7N \cdot C_6H_7N \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, HCl (vgl. MARCHLEWSKI, BARABAS, Biochem. Ztschr. **21**. 548; C. **1909**. II. 2171) in rubinroten, metallisch glänzenden Nadeln aus, die sich durch Fällen ihrer konz. Chlf.-Lsg. mittels A. umkrystallisieren lassen. Schm. nicht bei 300°. Unl. in W., swl. in Lg., wl. in A. und Ä. mit blauer Farbe, l. in Bzl., leichter l. in Chlf. mit violettblauer Farbe. Zers. sich beim Erwärmen mit A. Seine B. wird durch die Ggw. von A. verhindert. Wird durch alkoh. KOH zers. Die violettblaue Färbung der Chlf.-Lsg. geht beim Schütteln mit methylalkoh. Na-Acetat unter B, des freien Farbstoffs in Blau über. Spektroskopische Unters. der Lsg. des HCl-Salzes bei 5 mm Schichtendichte: Band I: λ 573,0—552,0, Band II: λ 528,0—482,5; zeigt im Rot u. Ultrarot eine sehr starke Absorption, die sich bis λ 633,5 erstreckt; im Ultraviolett sind zwei Bänder von der ungefähren Lage λ 395,5—410 u. λ 417—430 nachgewiesen. Der freie Farbstoff zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums nur ein verschwommenes Band (ca. λ 537—538,5).

Aus einem Vergleich der obigen Verbb. mit der entsprechenden aus Hämopyrrol (vgl. LEYKO, MARCHLEWSKI, S. 538) ergibt sich hinsichtlich der Zus. und Konstitution völlige Übereinstimmung. Die B. von zwei Azoverbb. des Dimethylpyrrols läßt den Schluß zu, daß auch die drei aus dem Hämopyrrol entstehenden

Azokörper aus einem und demselben Pyrrolhomologen sich bilden. Allerdings könnte der Verbindung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_8H_{11}N \cdot C_8H_{11}N \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ auch ein Dihämopyrrol, $C_8H_{12}N \cdot C_8H_{12}N$, zugrunde liegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 260—66. 22/1. [5/1.] Krakau. Med.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Plancher und **U. Ponti**, *Einwirkung von Chloroform auf das symmetrische Dimethylpyrrol.* (Vgl. S. 182.) (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 130; C. **1907**. I. 1135.) Pyrrole und Indole geben mit Chlf. in Ggw. von Alkali entweder Dichlormethylderivate u. daraus sich bildende substituierte Chlorpyridine oder aber, so besonders die Pyrrole und Indole mit unbesetzter β-Stellung, direkt Aldehyde. Daß diese die Rk. von ANGELI nicht geben, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die alkal. Rk., in der man arbeitet, die B. der Oximethylenform bei diesen Körpern begünstigt. — Das *α,α'-Dimethylpyrrol* (8 g) wurde in 100 g 95 %ig. A. mit 36 ccm Chlf. tropfenweise unter Rühren mit 25 g KOH in 25 ccm W. und 200 ccm A. in etwa 3 Stdn. versetzt und dann 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Dabei werden erhalten a) *2,5-Dimethyl-3-methylalpyrrol*, C_7H_9ON (Formel I.) (Aus-

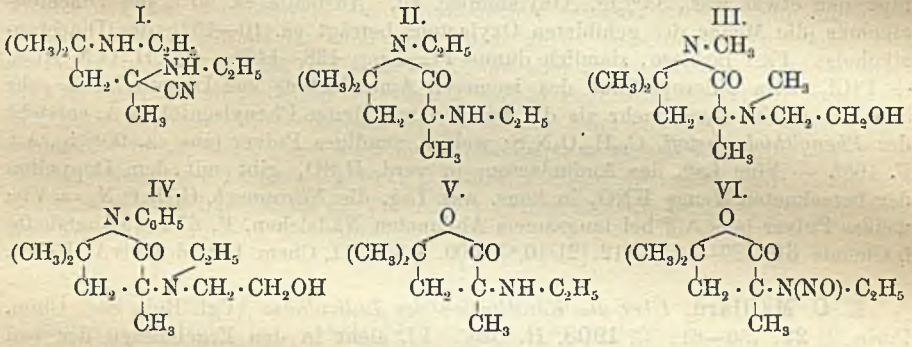


beute etwa 1,2 g). Farblose Krystalle (aus W.), F. 144°, sll. in sd. W., A., Essigester, wl. in Ä. Reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., liefert in w., alkoh. Lsg. mit äquimolekularen Mengen von β-Naphthylamin u. Brenztraubensäure nach DOEBNER die entsprechende *Naphthocinchoninsäure*, Krystalle (aus A.), F. 267°, u. bei schwachem Erhitzen mit p-Nitrophenylhydrazin u. etwas Essigsäure das *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{14}O_2N_4$, granatrote Kryställchen (aus A.), F. 234°. — b) *2,3-Dimethyl (?) dichlormethylpyrrolenin* (Formel II. oder III.), das in das nicht leicht zugängliche *Pikrat*, $C_7H_9HCl_2, C_6H_3O_7N_3$, rhombische Schuppen (aus sd. A.), F. 144°, übergeführt wurde, in dessen Mutterlaugen sich das löslichere Pikrat von c) *2,6-Dimethyl-3-chlorpyridin*, $C_7H_8HCl, C_6H_3O_7N_3$, fand, das direkt aus der öligen Base dargestellt wurde. Nadeln (aus absol. A.), F. 149°, bereits von O. BOCCHI (Gaz. chim. ital. **30**. I. 91; C. **1900**. I. 817) beschrieben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 469—74. 21/11. 1909. Parma. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Moritz Kohn und **Friedrich Bum**, *Zur Kenntnis der aus dem Mesityloxyd gewinnbaren Aminopyrrolidonderivate und der aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolactone.* Nach der BUCHERER-ZELINSKYschen Methode zur Darst. von Aminosäuren lassen sich aus Methyldiacetonamin Aminopyrrolidonderivate, aus Diacetonalkohol Aminolacton gewinnen. Vorliegende Arbeit ist eine Vervollständigung des über beide Körperklassen bereits mitgeteilten (vgl. Monatshefte f. Chemie **29**. 497. 509; **30**. 401; C. **1908**. II. 1035. 1037; **1909**. II. 902). — Das früher nur als dicke Fl. erhaltene *Anhydrid der 2-Methylamino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure*, $C_9H_{18}ON_2$, konnte nun auch in krystallisierter Form erhalten werden. Zu einem sich sehr ähnlich verhaltenden Homologen dieses Anhydrids, dem *Anhydrid der 2-Äthylamino-4-äthylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure* (II.) gelangt man, wenn man auf das Äthyldiacetonamin, das durch Addition von Äthylamin an das Mesityloxyd entsteht, KCN u. salzsaures Äthylamin einwirken läßt und das gebildete Diaminonitril (I.) verseift.

Die Aminopyrrolidonderivate $C_9H_{18}ON_2$ u. II. vereinigen sich mit Äthylenoxyd zu den *Äthanolderivaten* III. u. IV., Anhydriden von Diaminomonooxysäuren, die nicht rein isoliert wurden. III. liefert ein beständiges Golddoppelsalz, aus III. und

IV. lassen sich über die Jodmethylate die entsprechenden Platindoppelsalze der Chlormethylate darstellen. — Das Verf. zur Darst. von Aminolactonen aus Diacetonalkohol (l. c.) wurde derart abgeändert, daß zunächst nach beendeter Verseifung des Oxyaminonitrils der bereits eingedampfte, das salzsaure Aminolacton enthaltende, sirupöse Rückstand mit wenig W. aufgenommen wurde. Aus der sehr wss. Lsg. lassen sich durch erschöpfendes Extrahieren mit Ä. mehr oder minder große Mengen des entsprechenden Oxylactons isolieren. Aus dem vom Oxylacton befreiten Reaktionsgemisch macht man durch Übersättigen mit Pottasche die Aminolactone frei. — Das *Lacton der 2-Dimethylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure* liefert wie seine beiden niedrigeren Homologen, $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$, eine Verb. mit 1 Mol. Pikrinsäure. — Aus Diacetonalkohol, salzsaurem Äthylamin und KCN erhält man das *Lacton der 2-Äthylamino-2,4-dimethylpenton-4-ol-1-säure* = V.; dieses gibt mit Phenylsenföl glatt den entsprechenden Phenylthioharnstoff, mit HNO_2 die Nitrosoverb. VI., das erste bekannte Nitrosaminolacton.



Bei der Darst. des *Anhydrids der 2-Methylamino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure*, $C_9H_{18}ON_2$, extrahiert man den Abdampfrückstand der salzsauren Lsg. nicht erst zur Entfernung von NH_4Cl u. KCl mit A., sondern übersättigt sogleich mit KOH. Ausbeute ca. 60% des verwendeten Mesityloxyds. Fast rein weiße, faserige Krystallmasse, F. ca. 32°, $Kp._{11}$ 121—122°. — Durch Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. Äthylenoxyd zu einer Lsg. der Base $C_9H_{18}ON_2$ in ca. dem gleichen Mol. W. unter Kühlung, 24-stünd. Stehen im verschlossenen Gefäß und möglichst vollständiges Abdestillieren des W. im Vakuum erhält man das *Äthanolderivat* III.; weißes, kleisteriges Pulver. $C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$, feuriggelbe Kryställchen (aus h., etwas HCl enthaltendem W.), verfärbt sich beim Erhitzen und zers. sich bei ca. 167°. — Durch Lösen des rohen Äthanolkörpers in CH_3J, 24-stünd. Stehen bei gewöhnlicher Temp., Entfernen des überschüssigen CH_3J mit Ä., Entjoden der wss. Lsg. mit AgCl und Fällung in verd. salzsaurer Lsg. mit $PtCl_4$ erhält man das Chloroplatinat, $C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl \cdot CH_3Cl + PtCl_4$; orangefarbene, warzige Krystalle.

Das *Anhydrid der 2-Äthylamino-4-äthylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure*, $C_{11}H_{22}ON_2$ = II., wird analog der Verb. $C_9H_{18}ON_2$ erhalten; Ausbeute 80—100% des verwendeten Mesityloxyds. Schwach gefärbtes, dickliches Öl, $Kp._{13-14}$ 127—132°; die feuchte Base ist im Gegensatz zu ihrem niederen Homologen ll. in Ä. — Mit Äthylenoxyd entsteht das *Äthanolderivat* IV., eine sehr dicke, gelbliche Fl., aus der sich ein analysenreines Gold- oder Platindoppelsalz nicht gewinnen läßt. Über das Jodmethylat etc. erhält man das rötlichgelbe, pulverige Chloroplatinat, $C_{13}H_{26} \cdot O_2N_2 \cdot HCl \cdot CH_3Cl + PtCl_4$. — Bei der Darst. des *Lactons der 2-Amino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure* (Ausbeute 40% des Diacetonalkohols) entstehen ca. 25% des Diacetonalkohols an Oxylaceton, $C_7H_{12}O_3$. *Pikrat* des Aminolactons, $C_7H_{13}O_2N \cdot$

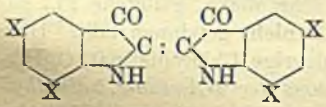
BIBLIOTEKA GŁ. w Krakowie

$C_6H_3O_7N_3$, krümeliges, gelbes, krystallinisches Pulver (aus h. W. oder wss. A.), F. 145—146°; färbt sich beim Aufbewahren an der Oberfläche braun. — Bei der Bereitung des *Lactons der 2-Methylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure* werden ca. 5—10% des Diacetonalkohols in Oxylacton umgewandelt. Ausbeute an Aminolacton ca. 40% des Diacetonalkohols. *Pikrat*, $C_8H_{15}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe, beim Aufbewahren beständige Nadeln, F. 179°. — Das *Lacton der 2-Dimethylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure*, $C_9H_{17}O_2N$, entsteht in besserer Ausbeute, wenn dem Reaktionsgemisch etwas freies Dimethylamin beigemischt wird. Die Ausbeute an Aminolacton + Oxylacton, von dem ungefähr die gleiche Menge entsteht, beträgt ca. 75% des Diacetonalkohols. $Kp._{11}$ 111°. — *Pikrat*, $C_9H_{17}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$, citronengelbe, beim Aufbewahren beständige Nadeln, F. 175°. — $(C_9H_{17}O_2N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, orangerote Tafeln.

Das *Lacton der 2-Äthylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure*, $C_9H_{17}O_2N$ = V., wird wie die Lactone $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$ dargestellt; dem Reaktionsgemisch fügt man etwas wss., 33%ig. Äthylaminlsg. zu. Ausbeute ca. 90% des Diacetonalkohols (die Menge des gebildeten Oxylactons beträgt ca. 10—15% des Diacetonalkohols). Fast farblose, ziemlich dünne Fl., $Kp._{15}$ 138—140°. — $(C_9H_{17}O_2N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, dem Chloroplatinat des isomeren Aminolactons aus Dimethylamin sehr ähnlich. — Mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföl in Ä. entsteht der *Phenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{22}O_2N_2S$; weißes, sandiges Pulver (aus ca. 90%ig. A.), F. 168°. — Eine Lsg. des Aminolactons in verd. H_2SO_4 gibt mit dem Doppelten der berechneten Menge KNO_2 in konz. wss. Lsg. die *Nitrosoverb.* $C_9H_{16}O_3N_2$ = VI.; weißes Pulver (aus Ä.), bei langsamem Abdunsten Nädelchen, F. 67°. (Monatshefte f. Chemie **30**. 729—43. 31/12. [21/10.*] 1909. Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

L. C. Maillard, *Über die Konstitution des Indirubins.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 756—61; C. **1903**. II. 628.) Vf. sieht in den Ergebnissen der von BECKMANN, GABEL und VAUBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2611. 3587; C. **1906**. II. 1200; **1907**. I. 48) ausgeführten Messungen des Mol.-Gew. des Indigos nur einen Beweis für die Unzulänglichkeit der physikalisch-chemischen Methoden, die wahre Konstitution des Indirubins unter den gewöhnlichsten Umständen zu ermitteln. Auch die Synthese des Indirubins von WAHL und BAGARD (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1041; C. **1909**. II. 2173) beweise die Konstitution des Indirubins keineswegs endgültig, weil die sonst notwendige Annahme, daß bei dieser Synthese keine Drehung des Pyrrolkerns stattfinde, unvereinbar erscheine mit der Tatsache, daß die 12-stdg. Einw. von säurehaltigem Chlf. bereits genügt, das Indigotin in Indirubin zu verwandeln. Die Isomerie dieser beiden Körper muß von anderer Art als die der α- u. β-Indogenide sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1153—58. 20/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

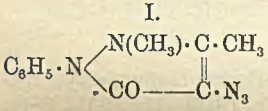
Danaila, *Über die Synthese des 5,7,5',7'-Tetrabromindigos und des 5,7,5',7'-Tetrachlorindigos.* (Vgl. GRANDMOUGIN, S. 283.) Die beiden tetrahalogensubstituierten Indigos wurden dargestellt durch Reduktion des Dibrom- u. Dichlorisatinchlorids nach BAEYER mittels HJ in Eg.-Lsg. Da einerseits die Stellung der beiden Bromatome im Dibromisatin bekannt ist, andererseits das verwendete Dichlorisatin beim Schmelzen mit KOH 2,4-Dichloranilin lieferte, müssen die resultierenden Tetrabrom- und Tetrachlorindigos die nebenstehende Konstitution besitzen; X = Br oder Cl. Der *5,7,5',7'-Tetrabromindigo* krystallisiert aus sd. Nitrobenzol oder Xylol in kleinen, violetten Krystallen, wl. in Eg., leichter in H_2SO_4, Nitrobenzol und Xylol. Das Absorptionsspektrum zeigt in Xylollsg. ein Absorptionsband bei



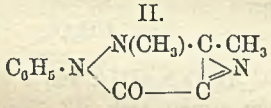
$\lambda = 611{,}5$, in Nitrobenzollsg. ein solches bei $\lambda = 620$. Der *5,7,5',7'-Tetrachlorindigo* ist etwas stärker violett gefärbt, gleicht im übrigen dem Tetrabromderivat. Das Absorptionsband liegt hier bei $\lambda = 604{,}5$, bezw. 615. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1383—85. [27/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und **Robert Müller**, *Die Triazogruppe.* Teil X. *Triazoantipyrin.* (Teil IX.: Journ. Chem. Soc. London **95**. 433; C. **1909**. I. 1655.) Unter allen bisher beschriebenen Triazoketonen (Journ. Chem. Soc. London **93**. 669; C. **1908**. I. 2019) ist das aus Antipyryldiazoniumsulfat und Stickstoffwasserstoffsäure dargestellte Triazoantipyrin (I.) durch das Fehlen von Wasserstoff in der Nähe der Triazogruppe ausgezeichnet, womit offenbar seine Beständigkeit gegen Alkalien zu erklären ist. Sehr bemerkenswert ist ferner der spontane Übergang des Triazoantipyrins in Azoantipyrin. Für letzteres kämen die zwei Formeln II. und III. in Betracht, zwischen denen aber keine Entscheidung getroffen werden konnte, da das Azoantipyrin nicht krystallisiert erhalten wurde. Nur die Überlegung, daß die Formel II. wohl aus einem zuvor entstandenen Osotriazol (IV.) hätte hervorgehen müssen (vgl. Teil VIII.), die aber im allgemeinen nicht so unbeständig sind, daß sie freiwillig N verlieren, spricht zugunsten von III. Die Existenz von Diazoderivaten pentacyclischer Verbb. ist nur dann mit der CAINschen *Diazotheorie* vereinbar, wenn diese nach dem Vorschlag von MORGAN u. MICKLETHWAIT (Journ. Chem. Soc. London **93**. 617; C. **1908**. I. 1769) erweitert wird; Antipyryldiazoniumchlorid hätte dann die Formel V.; analog sind die Derivate des Tetrazols und der Tetronsäure zu formulieren.

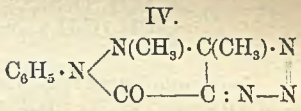
I.



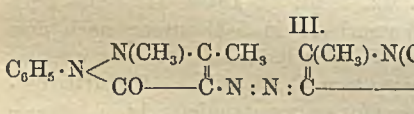
II.



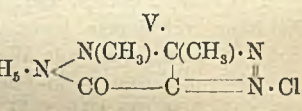
IV.



III.



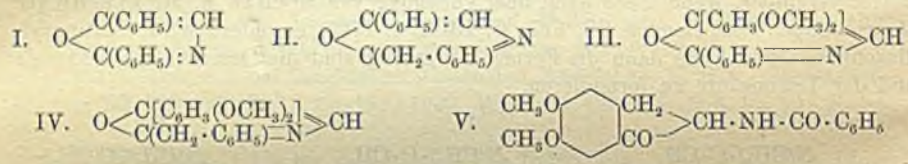
V.



Experimentelles. *4-Triazo-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolon* (Triazoantipyrin), $C_{11}H_{11}ON_5$, aus Antipyrindiazoniumsulfat und Natriumazid in Ggw. von Eis und verd. H_2SO_4 unter Ausschluß von Licht, strohfarbige Krystalle aus Bzl. durch PAe. abgeschieden, F. 74° (Zers.), ll. in Methylalkohol, A., Bzl., Aceton, unl. in k. PAe.; 25%ig. H_2SO_4 spaltet $^2/_3$ des Triazostickstoffs als solchen ab, mit konzentrierterer H_2SO_4 ist die Zers. sehr lebhaft; $SnCl_2$ und HCl bewirken ebenfalls N-Entw.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg.; ist gegen wss. KOH beständig. — Bleibt das Triazoantipyrin in seiner Mutterlauge suspendiert, so zerfällt es, auch im Dunkeln, bald in N und *Azoantipyrin*, $C_{22}H_{22}O_2N_6$, rotes Pulver aus Chlf. durch Essigester gefällt, zers. sich oberhalb 165° unter Aufschäumen, ll. in Chlf., Pyridin, A., wl. in Essigester, PAe.; bei 40—50° verläuft die Zers. des Triazoantipyrins in 8 bis 10 Stdn.; Azoantipyrin reagiert weder mit H_2SO_4, noch mit ammoniakalischer Ag-Lsg. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2072—76. Dezember 1909. London SW. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Robert Robinson, *Eine neue Synthese von Oxazolderivaten.* Eine wahrscheinlich sehr allgemein anwendbare Synthese von *Oxazolen* besteht in der Einw. von H_2SO_4 auf acylierte ω-Aminoacetophenone, deren Dienolform hierbei $1H_2O$ verliert. — *ω-Benzoylaminoacetophenon*, $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Aminoacetophenon und Benzoylchlorid in Ggw. von wss. Alkali, Nadeln aus A.,

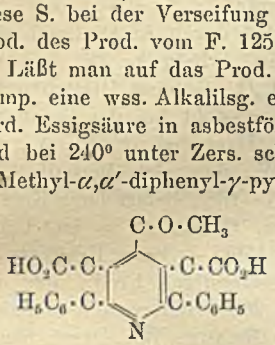
F. 123°. — *2,5-Diphenyloxazol* (I.), aus 1 g Benzoyl-ω-aminoacetophenon u. 5 ccm konz. H_2SO_4 beim Erhitzen auf dem Wasserbade in 2 Minuten; man gießt das Prod. in W.; farblose Krystalle aus PAe., F. 73° (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 207); die Lsg. in Bzl. fluoresciert im Magnesiumlicht stark violettblau. — *ω-Phenylacetylaminoacetophenon*, $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus 50 g ω-Aminoacetophenonstannichlorid in 250 ccm W. und 30 g Phenylacetylchlorid bei Einw. von 175 ccm 40%ig. wss. KOH unter Eiskühlung, farblose Nadeln oder Prismen aus Ä., F. 104°. — *Oxim*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Prismen aus verd. A., F. 154°. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{21}ON_3$, mkr. Krystalle aus A., F. 184 bis 185°. — *5-Phenyl-2-benzyloxazol*, $C_{16}H_{13}ON$ (II.), aus 2 g ω-Phenylacetylaminoacetophenon, in 10 ccm kon. H_2SO_4 gel., bei 2-stünd. Stehen und Verdünnen der Lsg. mit W., Nadeln aus PAe., F. 89°, ll. in vielen organischen Solvenzien außer k. PAe., wl. in sd. W.; fluoresciert in Lsgg. nicht. Pikrat, $C_{16}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbliche Prismen, F. 103°, ll. in A. — *α-Oxy-β-phenylacetylamino-α-phenyläthan*, $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus ω-Phenylacetylaminoacetophenon in wss. Methylalkohol bei der Reduktion mit Na-Amalgam unter Einleiten von CO_2, farblose Prismen aus Ä., F. 99°; konnte nicht in ein Dihydrooxazol verwandelt werden; beim Erhitzen mit P_2O_5 in Bzl. entsteht vielleicht eine kleine Menge Benzylisochinolin.



2-Phenyl-5-veratryloxazol, $C_{17}H_{15}O_3N$ (III.), aus 1 g ω-Benzoylaminoacetylveratron (PICTET, GAMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2948; C. **1909**. II. 1255) beim Erhitzen mit 5 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in 5 Minuten; nach dem Erkalten verd. man mit W.; Nadeln aus PAe., F. 97°, ll. in A., Bzl. mit intensiv blauer Fluorescenz. — *ω-Phenylacetylaminoacetoveratron*, $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus 25 g ω-Aminoacetoveratronstannichlorid in 150 ccm W. und 25 g Phenylacetylchlorid in Ggw. von KOH unter Eiskühlung, Krystalle aus Methylalkohol, F. 135°. — *2-Benzyl-5-veratryloxazol*, $C_{18}H_{17}O_3N$ (IV.), aus 1 g ω-Phenylacetylaminoacetoveratron beim Auflösen in 5 ccm konz. H_2SO_4 und Verdünnen der Lsg. nach 5 Min. mit W., farblose Nadeln aus PAe., F. 86°, ll. in A., Bzl. ohne Fluorescenz. — Bei der Reduktion von 2-Oximino-5,6-dimethoxy-1-hydrindon (PERKIN, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1074; C. **1907**. II. 601) mit Zinnchlorür und konz. HCl entsteht das Stannichlorid des *2-Amino-5,6-dimethoxy-1-hydrindons*, aus dem man durch Zers. mit H_2S das Chlorhydrat darstellt; Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}O_3N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, goldene Nadeln. — Das Chlorhydrat, in W. gel., liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali *2-Benzoylamino-5,6-dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{18}H_{17}O_4N$ (V.), Nadeln aus A., F. 224°, wl. in organischen Fll.; wird durch konz. H_2SO_4 oder alkoh. HCl nicht verändert, wenn man nicht so hohe Tempp. anwendet, daß völlige Zers. eintritt. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2167—74. Dez. 1909. Manchester. Univ.) FRANZ.

P. Petrenko-Kritschenko und **Joh. Schöttle**, *Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen.* VI. Mitteilung: *Über die Tautomerie des α,α'-Diphenyl-γ-pyridon-β,β'-dicarbonsäureesters.* (V. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3683; C. **1909**. II. 1657.) Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2024; C. **1909**. II. 291) gezeigt haben, wird bei der Methy-

lierung des α,α'-Diphenyl-γ-pyridon-β,β'-dicarbonsäureesters in alkal. Lsg. neben dem Diäthylester der N-Methyl-α,α'-diphenyl-γ-pyridon-β,β'-dicarbonsäure ein Prod. vom F. 125—130° erhalten. Dieses gibt bei der Verseifung bisweilen die N-Methyl-α,α'-diphenyl-γ-pyridondicarbonsäure vom F. 270°. Die früher gemachte Annahme, daß diese S. bei der Verseifung infolge Isomerisation entstände u. als das Verseifungsprod. des Prod. vom F. 125—130° anzusehen sei, hat sich als irrtümlich erwiesen. — Läßt man auf das Prod. vom F. 125—130° während 7 Tagen bei gewöhnlicher Temp. eine wss. Alkalilsg. einwirken, so erhält man eine *Säure* $C_{20}H_{15}O_5N$, die aus verd. Essigsäure in asbestförmigen Plättchen mit $1^1/_2$ Mol. Essigsäure krystallisiert und bei 240° unter Zers. schm. — $Ag_2 \cdot C_{20}H_{13}O_5N$. — Die S. ist isomer mit der N-Methyl-α,α'-diphenyl-γ-pyridon-β,β'-dicarbonsäure vom F. 270°; ihr dürfte die nebenstehende Formel zukommen. Die beiden SS. unterscheiden sich, abgesehen von ihren FF., ferner dadurch, daß die S. vom F. 270° aus Essigsäure sich in kleinen Körnchen mit 1 Mol. Essigsäure ausscheidet u. in Essigsäure sich schwerer löst als die S. vom F. 240°. — Der Äthylester der S. vom F. 270° schm. bei 244°, der der S. vom F. 240° nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 229—230°, er ist in NH_3 unl. und liefert bei der Verseifung die S. vom F. 240° zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 203—6. 22/1. [3/1.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.



Frank Tutin, Frederic William Caton und **Archie Cecil Osborn Hann**, *Synthesen in der Epinephrinreihe. ω-Chlor-p-oxyacetophenon*, gelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 148°, wird am besten nach KUNCKELL und JOHANNSSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 167; C. **98**. I. 606) aus Anisol und Chloracetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ dargestellt. Versucht man, es aus Essigsäurephenylester u. Chloracetylchlorid in CS_2 in Ggw. von $AlCl_3$ darzustellen, so erhält man dafür das unter Acetylwanderung entstandene *Chloracetyl-p-oxyacetophenon*, $C_{10}H_9O_3Cl$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 73—74°. Aus Phenol selbst erhält man ω-Chlor-p-oxyacetophenon in geringer Ausbeute bei der Kondensation mit Chloracetylchlorid in Nitrobenzol. Mit Ammoniak bildet ω-Chlor-p-oxyacetophenon eine wenig beständige *Additionsverb.*, $C_8H_7O_2Cl \cdot NH_3$; eine Ersetzung des Cl durch NH_2 gelang nicht; ebenso verhält sich Methylamin. Die Einführung der NH_2-Gruppe erfolgte durch Umsetzung des *ω-Chlor-p-acetoxyacetophenons*, $C_{10}H_9O_3Cl$, Prismen aus A., F. 89 bis 90°, mit Phthalimidkalium bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 120—125°; *p-Acetoxy-ω-phthaliminoacetophenon*, $C_{18}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N{<}(CO)_2{>}C_6H_4$, farblose Nadeln aus A., F. 174°, zwl. in A., l. in Bzl., Essigester, Eg., unl. in W., PAe. Die Phthalsäure spaltet man durch 3-stdg. Erhitzen mit Eg. und konz. HCl ab; aus dem durch Eindampfen unter vermindertem Druck und Krystallisation aus A. in Prismen erhaltenen Chlorhydrat, $C_8H_9O_2N \cdot HCl$, zers. sich bei 245—252°, ll. in W., wl. in A., unl. in Essigester, gewinnt man das *ω-Amino-p-oxyacetophenon*, $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, durch Zers. mit Na_2CO_3; die Base fällt in farblosen Tafeln aus, F. 190—193° (Zers.), swl. in W., A., Essigester, unl. in Chlf., Ä.; ll. in SS. und Basen; färbt sich an der Luft, besonders in alkal. Lsg., schnell rot. Pikrat, Nadeln, F. 192°. — *ω-Benzoylamino-p-benzoyloxyacetophenon*, $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, farblose Nadeln, F. 173—174°.

β-p-Dioxy-β-phenyläthylamin, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, entsteht bei der Reduktion von ω-Amino-p-oxyacetophenon mit Na und A.; weder die Base, die sehr empfindlich gegen den Luftsauerstoff ist, noch das Chlorhydrat konnten krystallisiert erhalten werden. Das nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellte *Tribenzoylderivat*, $C_{29}H_{23}O_5N$, Nadeln aus Bzl., F. 182°, geht beim Kochen mit 80%ig.

A. in das *Dibenzoylderivat*, $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Blättchen aus Bzl., F. 210°, swl. in Bzl., über. — Nach Verss. von H. H. DALE ist die blutdrucksteigernde Wrkg. der Ketonbase ebenso groß, wie die des Ketons des Epinephrins; dagegen wird aber die Aktivität bei der Reduktion nur doppelt so groß, bleibt also weit hinter der des Epinephrins zurück.

p-Oxyacetophenon, in wss. Methylalkohol gel., wird durch Al-Amalgam zum *Pinakon*, $C_{16}H_{18}O_4$, farblose Prismen aus A., F. 207—208°, wl. in A., W., fast unl. in Essigester, reduziert, das ein *Tetraacetylderivat*, $C_{24}H_{26}O_8$, farblose Blättchen aus A., F. 188—189°, liefert. — *α-p-Oxyphenyläthylamin* entsteht bei der Reduktion von p-Oxyacetophenonoxim mit Na-Amalgam, amorphes Harz, wl. in W., A., unl. in Ä., Chlf.; Chlorhydrat, $C_8H_{11}ON \cdot HCl$, Prismen aus W., zers. sich oberhalb 200°; *Dibenzoylderivat*, $C_{22}H_{19}O_3N$, Nadeln aus verd. A., F. 187—188°, liefert beim Kochen mit 5%ig., alkoh. KOH *α-p-Oxy-N-benzoyläthylamin*, $C_{15}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, hexagonale Prismen aus A., F. 156°. — Beim Erhitzen des α-p-Oxyphenyläthylaminnitrits entsteht ein sehr unbeständiges Prod., das mit Essigsäureanhydrid eine Verb. $C_{10}H_{12}O_3$, Öl, Kp.$_{20}$ ca. 200°, liefert, die vielleicht *Monoacetyl-α-p-dioxy-α-phenyläthan* ist. — p-Vinylanisol (KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3595; C. **1903**. II. 1365) vereinigt sich in äth. Lsg. mit Brom zu *α,β-Dibrom-p-methoxy-α-phenyläthan*, $C_9H_{10}OBr_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, Nadeln aus PAe., F. 80—81°, das sich beim Stehen seiner Lsg. in wasserhaltigem Aceton in das fl. Bromhydrin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$, umwandelt. Letzteres wird, trotzdem es ein sekundärer A. ist (vgl. MUSET, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 775; C. **1907**. I. 1313), durch Acetylchlorid nicht acetyliert, sondern chloriert. *α-Chlor-β-brom-p-methoxy-α-phenyläthan*, $C_9H_{10}OClBr = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2Br$, bildet Nadeln aus PAe., F. 39—40°. — NH_3 erzeugt aus dem Bromhydrin eine geringe Menge basischer Prodd., aus denen durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure die *Base* $C_9H_{11}ON = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NH_2$ (?), Würfel aus Bzl., F. 165—166°, isoliert werden konnte; Pikrat, Prismen, F. 188°; Benzoylderivat, Nadeln, F. 108°. — *m-Aminostyrol*, nach KOMPPA aus m-Nitrobenzaldehyd dargestellt, bildet das Chlorhydrat $C_8H_9N \cdot HCl + H_2O$, Prismen aus A., F. 181°; das W. wird bei 150° noch festgehalten. — *m-Benzoylaminostyrol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$, H_2O, hexagonale Tafeln aus A., F. 126—127°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2113—26. Dez. 1909. London, E. C. The WELLCOME Chemical Research Lab.)

FRANZ.

George Barger, *Synthese des Hordenins, des Alkaloids der Gerste.* Nach der von LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 916; C. **1907**. I. 483) aufgestellten Formel des Hordenins, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, erscheint dasselbe als das N-Dimethylderivat des p-Oxyphenyläthylamins (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1123; C. **1909**. II. 834); da letzteres aber bei Einw. von CH_3J sofort in das quartäre Jodid übergeht, war eine Synthese des Hordenins auf diesem Wege nicht möglich, doch konnte die Beziehung der beiden Alkaloide zueinander dadurch erwiesen werden, daß Hordenin dasselbe quartäre Jodid liefert. — Dagegen konnte Hordenin aus Phenyläthylalkohol dargestellt werden, indem man das aus diesem gewonnene α-Chlor-β-phenyläthan mit Dimethylamin zu α-Dimethylamino-β-phenyläthan umsetzte, letzteres nitrierte und schließlich die Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzte. *α-Chlor-β-phenyläthan*, $C_8H_9Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, entsteht bei langsamem Zusatz von 24,4 g Phenyläthylalkohol zu 41,7 g PCl_5, das mit 100 ccm Chlf. überschichtet ist, und 2-stdg. Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade, Öl, Kp. 190—200° (unter geringer Zers.), Kp.$_{20}$ 91—92°. — *α-Dimethylamino-β-phenyläthan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, aus 3 g des Chlorids bei mehrstdg. Erhitzen mit 4 ccm 33%ig., alkoh. Dimethylamin auf 100°, Kp. 198—202°. — *α-Dimethylamino-β-p-nitrophenyläthan*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, aus 2,5 g der tertiären Base beim Eintropfen in

10 ccm HNO_3 (D. 1,5) bei —10°; man verd. mit Eis, macht alkal., zieht mit Ä. aus und fällt die äth. Lsg. mit äth. Oxalsäure; das so erhaltene Oxalat, $C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot C_2H_2O_4$, bildet Blättchen aus 95%ig. A., F. 153—154°, swl. in absol. A., ll. in verd. A. — *α-Chlor-β-p-nitrophenyläthan*, $C_8H_8O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, aus α-Chlor-β-phenyläthan beim Eintropfen in HNO_3 (D. 1,5) unter Kühlung mit Kältemischung, Krystalle aus PAe., F. 49°, $Kp._{18}$ 175—179°, liefert mit Dimethylamin ebenfalls α-Dimethylamino-β-p-nitrophenyläthan. — Das Oxalat löst man in A., reduziert es mit Zinn und konz. HCl, macht die Lsg. alkal. und zieht das Amin mit Ä. aus; zur sd. Lsg. der Base in verd. H_2SO_4 fügt man $NaNO_2$ und entzieht der k. filtrierten Lsg. nach Zusatz von Na_2CO_3 das entstandene *Hordenin*, F. 117 bis 117,5°, $Kp._{11}$ 173—174°. — *Hordeninjodmethylat*, $C_{11}H_{18}ON \cdot J$, aus p-Oxyphenyläthylamin beim Erhitzen mit CH_3J in Methylalkohol, derbe Krystalle aus W., F. 230—231°. — *Benzoylhordeninjodmethylat*, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$, hexagonale Blättchen aus W., F. 252—254°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2193 bis 2197. Dez. 1909. London. Herne Hill. WELLCOME Physiolog. Research Lab.)

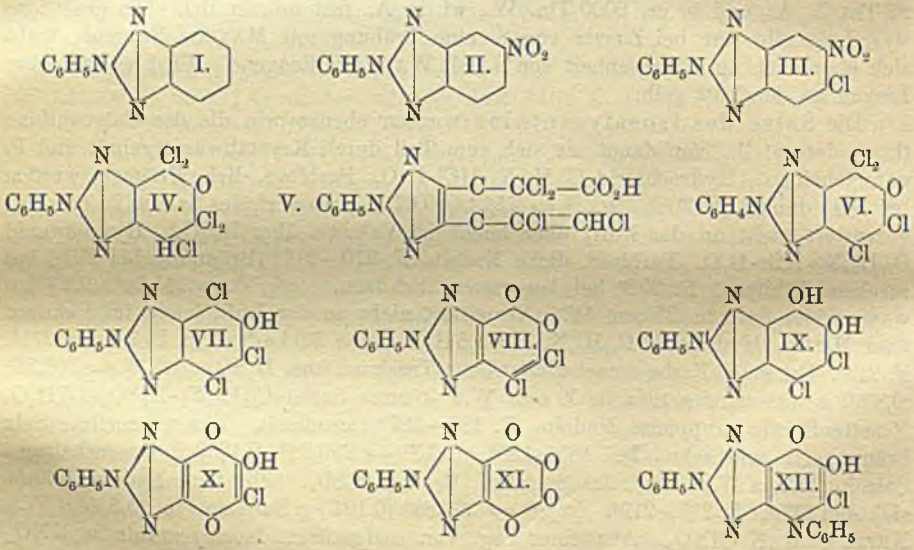
FRANZ.

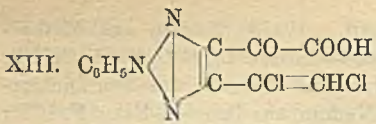
H. M. Gordin, *Über das krystallisierte Alkaloid aus Calycanthus Glaucus. Dritte Mitteilung. Isocalycanthin, ein Isomeres des Calycanthins.* (Vgl. GORDIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 144. 1418; C. **1905**. I. 1029. **1906**. I. 59.) Beim Verarbeiten einer neuen Portion Calycanthussamen erhielt Vf. ein bei anderer Temp. als Calycanthin schm. Alkaloid, das im Gegensatz zum Calycanthin sein Krystallwasser weder an der Luft noch im Vakuum ohne Zers. vollkommen abgibt. Um dieses *Isocalycanthin* genannte Alkaloid wasserfrei zu erhalten, krystallisiert man es aus Aceton + W., löst das Hydrat in Chlf., trocknet die durch W. getrübte Lsg. mit K_2CO_3 und verdunstet dann im Vakuum oder versetzt mit viel PAe. Die Zus. entspricht der Formel $C_{11}H_{14}N_2$. Dicke Prismen, F. 235—236°, klar l. in Chlf. $[\alpha]_D^{22} = 697,97°$ (!) (0,4779 g in 25 ccm Aceton). — Die wasserhaltige Base, wahrscheinlich $C_{11}H_{14}N_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$, bildet bisphenoidale, orthorhombische Krystalle (EDWARD H. KRAUS) a : b : c = 1,2557 : 1 : 1,3226. Die krystallographischen Verhältnisse beweisen, daß Isocalycanthin identisch ist mit dem Alkaloid von WILLY (Druggist's Circular **1896**. 56—57). F. 212—214°. Äußerst ll. in Pyridin, l. in ca. 8 Tln. Aceton, in 20 Volumteilen Chlf. (zu einer trüben Lsg.), in ca. 80 Tln. k., ca. 25 Tln. h. A., und in ca. 6000 Tln. W., wl. in Ä., fast unl. in Bzl. Die gesättigte wss. Lsg. gibt nur bei Zusatz von S. eine Trübung mit MAYERS Reagens, trübt sich aber auch bei Abwesenheit von S. mit WAGNERS Reagens. Wird bei längerem Liegen an der Luft gelb.

Die Salze des Isocalycanthins wurden ebenso wie die des Calycanthins (l. c.) dargestellt, von denen sie sich zum Teil durch Krystallwassergehalt und F. unterscheiden. Hydrochlorid $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$. Farblose, dicke Prismen, werden bei 204° dunkel, F. 208°. $[\alpha]_D^{23} = 414,14$ (0,6755 g wasserfreies Salz in 25 ccm W.) verwittert nicht an der Luft, aber leicht im Vakuum über H_2SO_4. Hydrobromid $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HBr \cdot H_2O$. Farblose, dicke Nadeln, F. 210—211° (Bräunung bei 207°) bei raschem Erhitzen, F. 202° bei langsamem Erhitzen. $[\alpha]_D^{19,5} = 345,36°$ (0,3576 g wasserfreies Salz in 25 ccm W.) Verwittert nicht an der Luft, leicht im Vakuum über H_2SO_4. Hydrojodid $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot 1,5 H_2O$, gelbe flache Nadeln, Bräunung 211°, F. 213°. Die gelbe Farbe verschwindet beim Trocknen über H_2SO_4. $[\alpha]_D^{24} = 300,75°$ (0,3591 g wasserfreies Salz in 50 ccm W.). Saures Sulfat $C_{11}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 1,5 H_2O$. Rosettenförmig gruppierte Nadeln, F. 186—187° (unscharf). Das wasserfreie Salz bräunt sich und schm. bei 185—186°. $[\alpha]_D^{27} = 289,28°$ (0,4239 g wasserhaltiges Salz in 25 ccm W.). Neutrales Sulfat $(C_{11}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Sehr feine Nadeln, bräunt sich bei 208°, F. 218—219°. $[\alpha]_D^{28} = 360,89°$ (0,1943 g Substanz in 25,5 ccm W.). Nitrat $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$. Aus einer Lsg. von essigsaurem Isocalycanthin u. KNO_3

beim Stehen über Nacht. Schwere farblose Platten. Wird bei 184,5° gelb, F. 192—194° (im evakuierten Capillarrohr). $[\alpha]_D^{20} = 372{,}99°$ (0,3043 g in 100 ccm W.). Chloroplatinat $(C_{11}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$. Dicke gelbe Stäbe, bräunt sich bei 213°, schm. nicht bis 310°. Verliert im Vakuum bei 110° 1 Mol. W., das zweite erst bei 150°. Zers. sich bei höherem Erhitzen. Chloraurat $3(C_{11}H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4) \cdot 2(C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl) \cdot 2H_2O$. Braune Nadeln, wird dunkel bei 186,5°, schm. nicht bis 260°. Pikrat $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot {}^3/_4H_2O$. Lange, seidenglänzende gelbe Nadeln, F. 175—180°. Picrolonat $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbbraune, seidenglänzende Nadeln, F. 200°, fast unl. in W., ll. in A. — *Isocalycanthinnitrosamin*, $C_{11}H_{13}N_2 \cdot NO$. Beim Behandeln des Hydrochlorids mit HNO_2. Amorphes gelbes Pulver, dunkelt bei 99°, F. 106 bis 107° (aus Pyridin). — Es gelang nicht, eine Benzoyl- oder Acetylverb. darzustellen. Mit H_2SO_4 scheint eine Sulfosäure zu entstehen. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1305—12. Dez. 1909. Chicago. Illinois. Northwestern. Univ. School of Pharm.) ALEXANDER.

Th. Zincke, *Über Ketochloride und Chinone heterocyclischer Verbindungen und deren Umwandlungsprodukte.* Dritte Mitteilung. *Über Ketochloride und Chinone des Phenylpseudoazimidobenzols.* (Bearbeitet von **E. Scharff.**) Es ist früher (LIEBIGS Ann. **311**. 276; **313**. 251; C. **1900**. II. 379; **1901**. I. 116) gezeigt worden, daß *Azimidobenzol* und sein *Phenylderivat* in bezug auf B. von Ketochloriden und Chinonen große Ähnlichkeit mit dem Naphthalin haben. Die damals unbefriedigend verlaufenen Verss. mit *Phenylpseudoazimidobenzol* (I.) hat Vf. jetzt wieder aufgenommen. Sowohl *Phenylpseudoazimido-2-nitrobenzol* (II.) als auch *Phenylpseudoazimido-2,3-nitrochlorbenzol* (III.) lieferten das gleiche *Pentachlorketochlorid* (IV.), das mit den verschiedenen Reagenzien die gleichen Umwandlungen erleidet, wie das entsprechende Derivat des *Phenylazimidobenzols.* Bei den Spaltungen treten dagegen kleine Unterschiede zutage, doch sind die bisher erhaltenen Resultate noch lückenhaft. Das *Pentachlorketochlorid* (IV.) und das *Dichlor-o-chinon* (VIII.) liefern bei der Spaltung mit Natronlauge eine *Säure* $C_6H_5N_3 : C_6HCl_5O$, die wahrscheinlich die Konstitution (V.) besitzt, obwohl das Ausbleiben der Ringschließung bei der sonstigen großen Übereinstimmung zwischen den Azimidoderivaten und den Naphthalinderivaten für eine andere Konstitution zu sprechen scheint.



XIII. 

Experimenteller Teil. *Phenylpseudoazimido-2-nitrobenzol* (II.) wurde nach den Angaben von KEHRMANN u. MESSINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 898) dargestellt. — *1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol.* Aus 75 g 1,3-Dichlorbenzol und einer Mischung von 101,5 g Salpeter und 375 ccm konz. H_2SO_4 beim Schütteln. Dasselbe liefert beim Kochen mit 1 Tl. Phenylhydrazin, 0,6 Tln. kryst. Natriumacetat und 10 Tln. A. *Phenylpseudoazimido-2,3-nitrochlorbenzol*, $C_{12}H_7O_2N_4Cl$ (III.). Hellgelbe Nadeln aus Bzl. F. 196°; wl. in A., zll. in Bzl. und Eg. — *Phenylpseudoazimido-2-aminobenzol* (analog II.). Aus 20 g Phenylpseudoazimidonitrobenzol beim Kochen mit 200 ccm A., 25 g gran. Sn und 80 g konz. Salzsäure. Krystalle aus A. F. 183°; ll. in A., wl. in Bzl. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln; zll. in A., wl. in W. — Sulfat; wl. in A. und W. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_{12}ON_4$. Schwach rötliche Nadeln aus 50%ig. Eg. F. 192°; wl. in Ä. u. Bzl., ll. in A. und Eg. — *Phenylpseudoazimido-2,3-aminochlorbenzol*, $C_{12}H_9N_4Cl$ (analog III.). Aus Phenylpseudoazimido-2,3-nitrochlorbenzol durch Reduktion mit Sn, HCl und A. Bräunlichgelbe Blättchen oder Nadeln aus verd. Eg. F. 221—222°; wl. in A., ll. in Eg. — *Acetylverb.* Weiße Nadeln aus Eg. F. 221°. — *Phenylpseudoazimidopentachlorketotetrahydrobenzol*, $C_{12}H_6ON_3Cl_5$ (IV.). Aus je 5 g Zinndoppelsalz des Phenylpseudoazimido-2-amino- oder -2,3-aminochlorbenzols in 30 ccm Eg. + 5 ccm konz. Salzsäure durch mehrfaches kurzes Einleiten von Chlor. Gelbgrüne, monokline Krystalle. F. 128°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Liefert bei der Reduktion untrennbare Gemische von Di- und Trichlorphenolverbb. — *Phenylpseudoazimidotetrachlorketodihydrobenzol*, $C_{12}H_5ON_4Cl_4$ (VI.). Aus 4 g der vorstehenden Pentachlorverb. beim Kochen mit 10 ccm Eg. + 20 ccm 10%ig., essigsaurer Kaliumacetatlsg. Gelbe Nadeln aus Bzn. F. 168°; ll. in Bzl., wl. in Ä. und A. — *Phenylpseudoazimidotrichlorphenol*, $C_{12}H_6ON_3Cl_3$ (VII.). Aus vorstehender Tetrachlorketoverb. in Eg. beim Erwärmen mit 5 Tln. Zinnchlorür. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 167—168°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Liefert mit Chlor wieder das Tetrachlorketochlorid zurück. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_8O_2N_3Cl_3$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 179—180°; ll. in Bzl., wl. in A.

Phenylpseudoazimidodichlor-o-chinon, $C_{12}H_5O_2N_3Cl_2$ (VIII.). Aus 2 g Phenylpseudoazimidotrichlorphenol in 10 ccm Eg. beim Zutropfen von 1 ccm HNO_3 (D. 1,4) und Erhitzen. Rote Krystalle aus Eg. + HNO_3. F. 191°; zll. in Ä., Eg. u. Bzl., zwl. in A. — *Phenylpseudoazimidodichlorbrenzcatechin*, $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2$ (IX.). Aus vorstehendem Dichlor-o-chinon in Eg. bei Zusatz von Zinnchlorürlsg. Farblose Nadeln aus verd. Eg. Sintert bei langsamem Erhitzen bei 130° und schm. bei 154—155° unter Zers. F. bei schnellem Erhitzen 170° unter Zers.; ll. in Eg. und A., wl. in Bzl. HNO_3 liefert das O-Chinon zurück. — *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 189—190°. — *Phenylpseudoazimidomonochloroxy-p-chinon*, $C_{12}H_6O_3N_3Cl$ (X.). Aus dem Dichlor-o-chinon (VIII.) beim Erhitzen mit 20%ig. Sodalsg. Bräunlichgelbe Krystalle aus Eg. + HCl. F. 265—266° nach vorhergehender Braunfärbung; ll. in A., zwl. in Eg. und Bzl. Liefert beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,4) offenbar *Phenylpseudoazimidotetraketotetrahydrobenzol* (XI.) von dem aber keine stimmenden Analysen erhalten werden konnten. Fast farblose Nadeln aus verd. HNO_3. Sintert bei 155°. F. 165—170° unter Zers. — *Phenylpseudoazimidoanilidomonochloroxy-p-chinon*, $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl$ (XII.). Aus dem Dichlor-o-chinon (VIII.) beim Erwärmen mit Eg. und Anilin. Braunrote Nadeln aus Eg. Sintert bei 228°. F. 234—236° unter Zers.; wl. in Eg. und A. Unverändert l. in w., verd. Natronlauge. Alkoh. HCl liefert das Chloroxychinon (X.).

Säure $C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$ (V.?). Aus dem Pentachlorketochlorid (IV.) beim Verreiben mit 5%ig. Natronlauge. Weiße Nadeln aus Bzn. F. 62—63°; ll. in A. u.

h. Bzl., zwl. in Eg. — *Methylester*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_4$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 67—68°; ll. in Methylalkohol und Bzl. — *Säure* $C_{12}H_7O_3N_3Cl_2$ (XIII.). Aus dem Na-Salz der vorstehenden S. beim Erhitzen mit W. oder aus dem Dichlor-o-chinon (VIII.) mit 5%ig. Natronlauge. Weiße Nadeln aus Bzn. + Bzl. F. 177°; ll. in A., Eg., Bzl. — Na-Salz; ll. in W., wl. in Sodalsg. — *Methylester*, $C_{13}H_9O_3N_3Cl$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 152—153°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. (LIEBIGS Ann. **370**. 297—314. 3/12. [14/8.] 1909. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

R. E. Liesegang, *Eine Farbreaktion der Gelatine.* Wird einer Mischung von 14 ccm 40%ig. K_3PO_4-Lsg. u. 1 ccm 10%ig. $CuCl_2$-Lsg. 10%ig. Gelatinegallerte zugesetzt, so zeigen sich nach 24 Stdn. die Gallerte und die Fl. stark violett gefärbt, wogegen der zunächst entstehende grüne Nd. von Cu-Phosphat sich allmählich vermindert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 248. November 1909.) HENLE.

Martin H. Fischer und **Gertrude Moore**, *Über die antagonistische Wirkung der Neutralsalze auf die Quellung des Fibrins in Säuren und Alkalien.* In Forts. früherer Unterss. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 330; PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **125**. 99; C. **1908**. I. 1400; II. 1610) wurde der Einfluß des Zusatzes von Salzen auf die Quellung des Fibrins in SS. u. Alkalien näher untersucht. Bei vergleichenden Versuchsserien mit Reihen von Salzen, die ein gemeinsames Kation hatten, zeigte sich, daß die Reihenfolge der Anionen in bezug auf den quellungshemmenden Effekt immer die gleiche war; ebenso zeigte sich beim Vergleich von Salzen mit gemeinsamem Anion, daß die Reihenfolge der Kationen stets dieselbe war. Man muß also annehmen, daß die hindernde Wrkg. irgend eines Salzes auf die Quellung des Fibrins in irgend einer S. oder Base der Ausdruck ist für die Summe der Einzelwrkgg. der konstituierenden Ionen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 197—99. Okt. 1909. Oakland, California.) HENLE.

G. Buglia, *Über die Hitzegerinnung von flüssigen und festen organischen Kolloiden.* Um festzustellen, ob die Erscheinungen der thermischen Verkürzung eines Muskelpräparats von der Gerinnung der das letztere bildenden Eiweißstoffe abhängen, wurde ein Vergleich angestellt zwischen den Erscheinungen der Wärmegerinnung der Eiweißstoffe im Organisationszustande (Muskeleiweißstoffe) und den Erscheinungen der Wärmegerinnung der Eiweißstoffe, welche die organischen kolloiden Flüssigkeiten (Blutserum) bilden. Es ergab sich eine große Ähnlichkeit hinsichtlich der Richtung der Kurven, welche die Gerinnungsgeschwindigkeit des Blutserums oder Serumalbumins in Abhängigkeit von der Temp. zum Ausdruck bringen, und der Richtung der Kurven, welche die Verkürzungsgeschwindigkeit des Muskel- und Sehnengewebes als Funktion der Temp. darstellen. Man muß also annehmen, daß die Veränderungen, welche die Wärme in organisierten u. nicht organisierten kolloiden Eiweißstoffen bewirkt, stets von derselben Art sind, wenngleich die Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Eiweißstoffe in der Wärme gerinnen, eine sehr verschiedene ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 291—93. Dez. 1909. Neapel. Univ.-Inst. f. exp. Physiologie.) HENLE.

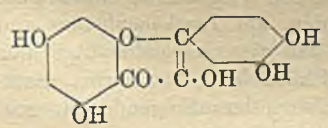
G. Buglia und **L. Karczag**, *Einfluß der stereochemischen Konfiguration auf einige physikochemischen Konstanten organischer Kolloide.* (Forts. von S. 455.) Die früheren Verss. hatten ergeben, daß die *Weinsäuren* auf die Koagulierbarkeit der Proteinstoffe in der Wärme von Einfluß sind, daß aber die verschiedene Wrkg. der Weinsäuren auf das Alkalialbumin, d. h. auf das nicht dialysierte Serum, zum größten Teile von den H^+-Ionen, d. h. also von dem verschiedenen Dissoziationsgrade der

SS. abhängt. Die Wrkg. der verschiedenen Weinsäuren auf das sogenannte neutrale Albumin, dialysiertes Blutserum, ist ebenfalls vorwiegend von den H^+-Ionen abhängig, wofern die Weinsäuren sich in sehr kleinen Konzentrationen finden; bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen ist die Wkg. der verschiedenen SS. vor allem ihrer verschiedenen stereochemischen Konfiguration zuzuschreiben. Mit der Zunahme der Konzentration der Weinsäuren nimmt ihr Dissoziationsgrad u. damit auch die Konzentration der H^+-Ionen ab. Die Wrkg. des undissoziierten Moleküls mit der der freien Anionen überwiegt, und gerade diese undissoziierten Moleküle u. diese Anionen charakterisieren ja die verschiedene stereochemische Konfiguration und optische Aktivität den Weinsäuren, so daß man versteht, daß sich erst in höheren Konzentrationen ein verschiedener Einfluß der verschiedenen Stereoisomeren äußern kann. Die Wrkg. der Weinsäuren auf die Muskelproteine (n. Froschmuskel) entspricht im allgemeinen der auf das Neutralalbumin. Die l-Weinsäure zeigt sich in beiden Fällen wirksamer als die d-Weinsäure sowohl hinsichtlich der Beschleunigung der Koagulation des Albumins wie hinsichtlich des Erreichens des Punktes der Unkoagulierbarkeit; r- und i-Weinsäure stehen in der Mitte zwischen l- u. d-Säuren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 474—81. 21/11. 1909. Neapel. Univ.-Inst. f. experim. Physiologie.) ROTH-Cöthen.

F. Sauerland, *Über den Eisengehalt der echten Nucleinsäure.* Nucleinsaures Na aus Kalbsthymus und freie Nucleinsäure aus Heringssperma gaben nach qualitativer und quantitativer Probe einen nur auf Verunreinigung hindeutenden Fe-Gehalt von 0,02—0,03% Fe, woraus geschlossen wird, daß die reine *Nucleinsäure* eisenfrei ist. Dasselbe Resultat wurde mit einem nach HAMMARSTEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **19**. 19) dargestellten Pankreasnucleoproteid erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 16—20. 3/1. 1910. [22/11. 1909.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

Arthur George Perkin, *Die Farbstoffe der Baumwollblüten. Gossypium Herbaceum.* Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **75**. 825; C. **99**. II. 624.) Der alkoh. Extrakt von Baumwollblüten aus Ägypten scheidet beim Eindampfen einen orangebraunen Nd. glucosidischer Natur ab. Da dieser aber ll. in W. ist, dürfte es sich um Salze von Glucosiden handeln, und zwar um K-Salze, da die Asche hauptsächlich K neben einer Spur Fe enthält. Aus der wss. Lsg. des Nd. fällt Bleiacetat einen roten Nd., der bei der Zers. durch H_2S ein aus h. W. als gelbes Krystallpulver sich abscheidendes Gemisch zweier Glucoside liefert, aus dem sich nach einer Reihe von Krystallisationen aus Methylalkohol u. W., zuletzt aus Pyridin und W., das bisher unbekannte Glucosid *Quercimeritrin* isolieren läßt; $C_{21}H_{20}O_{12}$, gelbe Tafeln mit $3H_2O$ aus wss. Pyridin, F. 247—249° (unkorr.), zll. in sd. W., fast unl. in k. W.; die alkal. Lsg. ist tiefgelb; gibt mit $FeCl_3$ eine olivengrüne Färbung; ist nur relativ schwer zu hydrolysieren. Beim 2-stdg. Kochen mit einem Gemisch von 4 ccm H_2SO_4 und 100 ccm W. zerfällt es in *Quercetin* u. d-Glucose. — *Acetylquercimeritrin*, $C_{21}H_{12}O_{12}(C_2H_3O)_8$, aus dem Glucosid bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid, Nadeln aus eines Gemisch von A. u. Eg., F. 214—216°, swl. in sd. A. — Quercimeritrin färbt gebeizte Wolle mit fast denselben Nuancen wie Quercetin (s. nebenstehende Formel) u. unterscheidet sich hierdurch von Quercitrin und Rutin (Journ. Chem. Soc. London **81**. 480; C. **1902**. I. 1356). Ein weiterer Vergleich mit den färberischen Eigenschaften des Kämpferols u. des Luteolins (Journ.



Chem. Soc. London **81**. 590; C. **1902**. I. 1356) führt dann zu dem Schlusse, daß im Quercimeritrin die 3'-, 4'- und 3-Oxygruppen des Quercetins unverändert erhalten sind, die Glucosidbindung also durch eine der beiden freien HO-Gruppen des Phloroglucinrestes bewirkt wird.

Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen vom Quercimeritrin erhält man in geringer Menge ein Glucosid *Gossypitrin*, $C_{21}H_{20}O_{13}$, blaß orangegelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 200—202°, swl. in absol. A., Eg.; gibt mit $FeCl_3$ eine olivengrüne Färbung; löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Liefert bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 *Gossypetin* (vgl. S. 288). Aus dem mit W. verd. Filtrat des rohen K-Salzes des Quercimeritrins fällt Bleiacetat noch eine weitere Menge des erwähnten roten Nd.; in dem sd. Filtrat desselben ruft basisches Bleiacetat einen gelben Nd. hervor, der bei der Zers. mit H_2S das Glucosid *Isoquercitrin*, $C_{21}H_{20}O_{12}$, liefert; gelbliche Nadeln aus Pyridin + W., F. 217—219°, wl. in sd. W., fast unl. in k. W.; die alkal. Lsg. ist tiefgelb; gibt mit $FeCl_3$ eine tief olivengrüne Färbung; liefert bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Quercetin. Nach den färberischen Eigenschaften des Glucosids steht der Zuckerrest in 3'-, 4'- oder 3-Stellung des Quercetins, (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2181—93. Dez. 1909. Leeds. Univ. CLOTHWORKERS' Research Lab.) FRANZ.

E. Pantanelli und **M. Sella**, *Elektive Absorption von Ionen durch die Wurzeln.* Verss. mit *Kürbiswurzeln* (Cucurbita Pepo nana.) unter Anwendung von KCl-, $CaCl_2$-, K_2SO_4-, $CaSO_4$-, KH_2PO_4- und $CaHPO_4$-Lsgg. ergaben, daß die Wurzeln im ersten Stadium der Entw. das Anion vom Kation zu scheiden vermögen, u. daß sie vorwiegend das Anion absorbieren. Das geschieht manchmal in so hohem Grade, daß sie das Anion vollständig der äußeren Fl. entziehen und das Kation zurücklassen, und zwar weit mehr das Ca^{++} als das K^+, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die die Absorptionsdaten für die verschiedenen Ionen, ausgedrückt in Milligrammionen, darstellt:

	KCl	$CaCl_2$	K_2SO_4	$CaSO_4$	KH_2PO_4	$CaHPO_4$
Kation	23,38	0	11,6	0	1,15	1,10
Anion	30,68	51,39	18,07	1,98	49,04	78,93.

Die Wurzelmembranen sind für die verschiedenen Ionen verschieden durchlässig. Je schneller die Absorption des Anions im Vergleich zum Kation ist, um so mehr Kohlensäure wird von den Wurzeln ausgesandt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 481—88. 21/11. 1909.) ROTH-Cöthen.

Henri Micheels, *Wirkung wässeriger Lösungen von Elektrolyten auf die Keimung.* Vf. entwickelt in ausführlicher Darst. die Anwendbarkeit der Theorie der Lsgg. auf biologische Fragen und untersucht die Wrkgg. verschiedener Elektrolyte in wechselnden Konzentrationen und Mischungen auf den Keimungsprozeß. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1076—1118. Sept. 1909. Lüttich. Phys. Inst. d. Univ.) LÖB.

R. Otto und **W. D. Kooper**, *Beiträge zur Abnahme, bezw. Rückwanderung der Stickstoffverbindungen aus den Blättern während der Nacht, sowie zur herbstlichen Rückwanderung von Stickstoffverbindungen aus den Blättern.* Vff. haben in verschiedenen Vegetationsstadien etwa alle 14 Tage bis 4 Wochen ausgebildete Blätter, die teils des Abends, teils des Morgens entnommen wurden, auf Trockensubstanz und Proteingehalt untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß die *Laubblätter* (Aesculus Hippocastanum, Syringa vulgaris, Phlox Drumondi, Philadelphus coronarius, Sambucus nigra) an jedem Abend stickstoffreicher sind, als am darauffolgenden Morgen.

Es muß daher tatsächlich des Nachts eine Abfuhr, bezw. Rückwanderung aus den Blättern in andere Teile der Pflanze stattfinden. Ferner war der Gehalt der Blätter an N-Verbb. in den frühesten Entwicklungsstadien (April-Mai) am höchsten und nahm von da bis zum Absterben der Blätter (September) allmählich u. kontinuierlich ab. Die Ursachen, welche diesen Erscheinungen zugrunde liegen können, werden eingehend erörtert. (Landw. Jahrbb. **39**. 167—72. 1/12. [4/7.] 1909. Proskau. Chem. Abt. d. Vers.-Stat. d. pomol. Inst.) MACH.

A. Nestler, *Ein Schutzmittel der Preiselbeere.* Die auffallende Widerstandsfähigkeit der Preiselbeere gegen pflanzliche und tierische Parasiten erklärt sich nach Vf. ungezwungen durch ihren verhältnismäßig hohen Gehalt an *Benzoesäure.* Im Zusammenhang damit steht auch die große Haltbarkeit des Preiselbeersaftes und -kompottes. Schädliche Wrkgg. dieses Kompotts sind nicht bekannt geworden. Gegen die Zulassung der Benzoesäure als Konservierungsmittel für Obst, Marmeladen, Fruchtsäfte u. a. scheint daher kein Einwand zu erheben zu sein. Da diese S. jedoch dann auch für andere Lebensmittel angewendet werden könnte, u. dann größere Mengen aufgenommen werden würden, muß die Zulassung von den Ergebnissen weiterer hierauf bezüglicher Verss. abhängig gemacht werden.

E. Bernhard, bemerkt hierzu, daß in den Vereinigten Staaten infolge der Verss. einer hierfür eingesetzten Kommission der Gebrauch der Benzoesäure zum Konservieren von Nahrungsmitteln für zulässig erklärt, u. daß sie nach LEWINSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 397; C. **1908**. I. 2192) auch in sehr hohen Dosen nicht gesundheitsschädlich ist. NESTLER betont dagegen, daß die Arbeiten der amerikanischen Kommission und von LEWINSKI sich auf das viel schwächer konservierend wirkende u. sehr wenig giftige *Natriumbenzoat* beziehen. (Die Umschau **13**. 1016—18. 4/12. 1909. u. 1086. 25/12. 1909.) MACH.

F. Gudzent, *Physikalisch-chemisches Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze im Blut.* Nachdem Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 25. 38; C. **1909**. II. 118) das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in reinem W. geprüft hatte, kommt er bei der Unters. derselben im Blut zu folgenden Schlüssen. 1. Die Harnsäure kann im Blut nur als Mononatriumurat existieren. 2. Das Mononatriumurat tritt in W. in zwei isomeren Formen auf, von denen die zuerst entstehende Form (a-Salz) zwar löslicher, aber unstabil ist und sich allmählich in die stabile, aber weniger l. Form (b-Salz) umlagert. Dieselbe Gesetzmäßigkeit hat sich auch in künstlichem Serum nachweisen lassen. Sie gilt höchstwahrscheinlich auch für das natürliche Serum. 3. Vom a-Salz lösen sich in 100 ccm Blutserum 18,4 mg, vom b-Salz nur 8,3 mg, der Löslichkeitsunterschied beträgt demnach rund 220%. 4. Durch den Nachweis, daß das Blut unter gewissen Umständen, vorzugsweise bei der Gicht, mit Mononatriumurat übersättigt sein kann, ist eine mögliche Erklärung für das Ausfallen von Urat in die Gewebe gegeben. 5. Die Bevorzugung einzelner Gewebe, insbesondere des Knorpels als Ablagerungsstätte des Mononatriumurats, ist jedoch damit noch nicht erklärt. Rein physikalisch können Kältewirkung, Stagnation der Säfte etc. als Ursache dieser Bevorzugung sehr wohl verstanden werden. Als weiterer Grund ist möglicherweise auch der große Reichtum des Knorpels an Na anzusehen. 6. Eine spezifische Affinität des Knorpels zur Harnsäure existiert nicht. (Ztschr. f. physiol Ch. **63**. 455—77. 20/12. [22/10.] 1909. Berlin. I. Med. Klinik d. Univ.) LÖB.

G. Pateïn, *Chemische Untersuchung der therapeutischen Seras.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 417; C. **1909**. I. 1941.) Die chemischen Unterschiede, welche sich an therapeutischen (fl. u. im Vakuum bei 37° getrockneten) Seras ver-

schiedener Stärke und verschiedener Natur (antitoxisch, antidiphtheritisch, antitetanisch) zeigen, sind nicht größer als die Unterschiede, welche man an normalen Seras beobachtet. Dieser Schluß ergab sich durch quantitative Best. der organischen und mineralischen Bestandteile, des Gesamteiweißes, des durch Essigsäure fällbaren Globulins (Acetoglobulin) und des nicht fällbaren Globulins u. des Serins. Das Verhältnis der einzelnen Eiweißkörper untereinander ist verändert. Die Koagulationstemp. der verschiedenen, von Acetoglobulin befreiten Seras zeigt keine charakteristischen Unterschiede. Das in 0,6%ig. NaCl-Lsg. gel. Acetoglobulin besteht in allen Fällen aus einem bei 56—58° und einem bei ca. 75° koagulierbaren Teil. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 537—46. 16/12. 1909.) GUGGENHEIM.

Mentz L. von Krogh, *Über die Reversibilität der Hämolyse.* Die Frage, ob die Bindung zwischen denjenigen Stoffen, die bei den Immunisierungsprozessen gebildet werden, reversibel sind oder nicht, ist noch nicht entschieden. Wie Vf. früher (S. 548) darlegte, geht der Hämolyse durch NaHO eine Bindung von Alkali bezw. Komplement voraus. Vf. unters., ob diese Bindung durch geeignete Stoffe, z. B. äquivalente Mengen von HCl, zu lösen sei. Außer Zusatz der S. wurde das Komplement durch einen Überschuß von Antikomplement neutralisiert. Die neutralisierenden Stoffe wurden zu verschiedenen Zeitpunkten und bei verschiedenen Temperaturen (0°, 8° und 20°) während der Inkubationszeit zugesetzt, wobei sich ein recht durchgreifender Unterschied zwischen der Hämolyse durch NaHO und der der amboceptorbeladenen Blutkörperchen durch Komplement zeigte. Die Affinität der OH-Ionen zu den Blutkörperchen ist in weitgehendem Maße von der Temperatur abhängig. An Geschwindigkeitskurven legt Vf. dar, daß HCl die Bindung zwischen den Blutkörperchen und HO-Ionen l. und daß diese Bindung somit eine reversible sein muß. — Durch die Einw. von Antikomplement (auf 56° erhitztes Serum eines mit Meerschweinchenblut vorbehandelten Kaninchen) ließ sich eine Reversibilität der Hämolyse nicht erzeugen, wie sie mit NaHO und HCl nachgewiesen werden konnte.

Die Beschleunigung des Verlaufes der Hämolyse kann wahrscheinlich durch Diffusionsströmungen herbeigeführt werden, indem die Bindung von Komplement und Antikomplement wenigstens teilweise innerhalb des Blutkörperchens sich vollstreckt. Es scheint, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten sowohl des Komplementes, als der H- und OH-Ionen sehr große sind, indem die Blutkörperchen sowohl für Ionen als für Komplement durchlässig sind. (Biochem. Zentralblatt **22**. 345—51. 17/11. [1/10.] 1909. Christiania. Lab. Städt. Krankenh.) PROSKAUER.

M. Ascoli, *Über Hämolyse durch kolloides Silber, Silber und Silbersalze.* Es wurden Aufschwemmungen roter Blutkörperchen vom Menschen, Hund, Kaninchen, Rind, Schwein, Meerschweinchen, Taube und Frosch hergestellt u. 2 Stdn. bei 37° der Einw. wechselnder Mengen kolloiden Silbers bei Ggw. von physiologischer NaCl-Lsg. unterworfen; nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank wurden die Resultate abgelesen. Es zeigte sich, daß kolloides Ag ein kräftiges hämolytisches Agens darstellt; das gleiche gilt, wie besondere Verss. ergaben, von Silbersalzen. Durch Blausäure oder Jod wird die Silberhämolyse nicht gehemmt. Durch Silberpulver wird gleichfalls Hämolyse erzielt, doch ist der Gang derselben äußerst träge. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 186—89. Okt. 1909. Pavia. Univ.-Inst. f. spez. Pathologie.) HENLE.

Ragnar Berg, *Die Alkalescenz des Speichels.* Vf. verwirft auf Grund ausführlicher Verss. (vgl. Original) die von VAN DER MOLEN und J. OFFRINGA (Biochem. Ztschr. **15**. 350; C. **1909**. I. 776) empfohlene Verwendung von Methylorange als

Indicator zur Best. der *Speichelalkalescenz.* Bei der Verwendung von Lackmus werden die angefochtenen Resultate von Röse bestätigt und wird festgestellt, daß die Speichelalkalescenz etwa zu $^1/_{10}$ durch Diphosphate, zu $^2/_{10}$ durch Bicarbonat und zu $^7/_{10}$ durch organische SS. verursacht wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 67 bis 72. 3/1. 1910. [29/11. 1909.] Dresden. Physiol.-chem. Lab. in Dr. Lahmanns Sanatorium.) Guggenheim.

Filippo Bottazzi und **Noè Scalinci**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse. XI. Wasseraufnahme der Linse in Wasser von verschiedenen Temperaturen, in Säuren und Alkalien.* Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 288; C. **1909**. II. 2185. Linsen vom Hund werden untersucht, wobei darauf zu achten ist, daß die Linsen etwa das gleiche Gewicht und somit die gleiche Oberfläche haben, da die Resultate sonst nicht vergleichbar sind. Man muß möglichst bei konstanter Temp. arbeiten. Der Gewichtsverlust der Linse durch Austritt von Eiweiß ist in Alkali am größten, weil das Fakoprotein in Alkalien ll. ist.

Bei höherer Temp. (26°) wird das W. schneller aufgenommen als bei tiefer (12°), auch die Gesamtaufnahme steigt etwas mit der Temp. an; doch ist hier der Unterschied nicht sehr groß. Individuelle Störungen werden des öfteren beobachtet.

An Lsgg. werden untersucht solche von Salz-, Schwefel- und Essigsäure in Konzentrationen zwischen $^1/_{50}$- u. $^1/_{200}$-n., u. Lsgg. von Natriumhydroxyd zwischen $^1/_{50}$- und $^1/_{300}$-n. In Lsgg. von HCl und von NaOH wird mehr W. aufgenommen als in reinem W., in NaOH am meisten, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration ist (mit einer Diskontinuität bei der $^1/_{50}$-n. Lsg.). Bei HCl-Lsgg. ist die Abhängigkeit von der Konzentration bei weitem nicht so groß. In den anderen SS. ist die Wasseraufnahme etwas geringer als in W. Das H'-Ion muß also die Wasseraufnahme fördern, das SO_4'' und $CH_3 \cdot CO_2H'$-Ion sie hemmen. In $^1/_{100}$-n. Lsgg. ist die Reihenfolge also: Essigsäure $<$ Schwefelsäure $<$ W. $<$ Salzsäure $<$ Natronlauge. Die Wasseraufnahme geht nicht der Stärke der SS. parallel. Das Trübwerden der Linse in SS. beruht wahrscheinlich auf der Ausfällung des elektronegativen Fakoproteins. Bei der stärksten S. ist die Trübung am geringsten, wohl weil sie das Eiweiß am schnellsten in das Acidoprotein verwandelt.

Die schwächeren SS. vermögen das nicht, fällen also stärker. In den alkal. Lsgg. bleibt die Linse vollständig klar. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Quellung und dem Trübwerden besteht also nicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 327—39. 7/11. 1909. Neapel. Inst. f. experim. Physiol. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

T. Imabuchi, *Über den Nährwert der Eiweißkörper des Blutes.* Die durch Koagulation von defibriniertem Rinderblut erhaltenen Eiweißkörper (N-Gehalt = 14,59%) wurden getrocknet und mit Fleisch u. Speck (46,1 g Blutkoagulum, 100 g Fleisch, 50 g Speck) gemischt an eine in N-Gleichgewicht befindliche Hündin verfüttert. Ein Ersatz des Fleischzusatzes durch Fleischextrakt war wegen Verdauungsstörungen nicht möglich. Während in der Vor- und Nachperiode (Pferdefleisch und Specknahrung) 94,04% des eingeführten N resorbiert wurden, betrug die Resorption in der 10-tägigen Versuchsperiode nur 86,57%. Dies, sowie die negative N-Bilanz beweist eine schlechte Ausnutzung der verfütterten Nahrung. Die Best. der Kreatininausscheidung deutet auf eine Entstehung von *Kreatinin* beim Abbau von Körpereiweiß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 1—9. 3/1. 1910. [23/11. 1909.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.) Guggenheim.

T. Imabuchi, *Über den Eisengehalt der Leber nach Verfütterung von Ferratin.* Nach Verabreichung von 45 g *Ferratin* (Schmiedeberg, Arch. f. exp. Pathol. u.

Pharmak. **33.** 101—16) mit 2,7 g Fe-Gehalt an Kaninchen gelangten nur 10,91 mg Fe = 0,4% zur Ablagerung in der Leber. Auf 100 g Leber kommen vor der Fütterung 11,15 mg, nachher 14,08 mg Fe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64.** 10—15. 3/1. 1910. [23/11. 1909.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

T. G. Brodie und **Hans Vogt**, *Der Gasaustausch im Dünndarm bei Resorption von Wasser und Salzlösungen.* Um den Einfluß der Arbeit auf den *Gasaustausch des Dünndarms* zu untersuchen, wurde in die isolierte Darmschlinge eines anästhetisierten, künstlich atmenden Hundes destilliertes W., physiologische u. konz. NaCl-Lsg., verd. HCl- und $MgSO_4$-Lsg. eingeführt u. in bestimmten Zeiträumen Proben arteriellen und venösen Blutes zur O- und CO_2-Best. entnommen. Es ergab sich bei der Darmtätigkeit eine ausgesprochene Zunahme der O-Absorption, die nach 55 Min. wieder abklingt. In gleichem Sinne erfolgen die Änderungen der Stromgeschwindigkeit. Die CO_2-Ausscheidung ist während der Versuchsdauer niedriger als in der Ruheperiode. (Zentralblatt f. Physiol. **23.** 324—27. [12/7. 1909.] London. Physiol. Lab. d. School of Medicine for Women u. des Royal Veterinary College.) GUGGENHEIM.

G. Izar, *Beiträge zur Kenntnis der Harnsäurebildung.* Die in der II. Mitteilung (ASCOLI, IZAR, Ztschr. f. physiol. Ch. **62.** 329; C. **1909.** II. 1679) beobachtete Wiederbildung zerstörter Harnsäure in der Leber bei Durchströmung mit CO_2-gesättigtem Blut findet bei Anwesenheit von O auch bei saurer Rk. nicht statt. In vitro bei Luftabschluß oder CO_2-Sättigung angestellte Verss. ergaben sowohl bei alkal. als bei saurer Rk. Rückbildung der durch vorausgegangene Autolyse zerstörten Harnsäure. Kleine Mengen von SS. (Milchsäure) oder Alkalien (NaOH) üben keinen Einfluß auf die Rückbildung aus. Größere Mengen von SS. und von Alkalien verzögern, bezw. hemmen die Rückbildung. Die Hemmung durch Alkalien erfolgt bei niedrigerer Konzentration als die Hemmung durch SS. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64.** 62—66. 3/1. 1910. [24/11. 1909.] Pavia. Univ.-Inst. f. spez. Pathol. innerer Krankheiten.) GUGGENHEIM.

C. Tollens und **F. Stern**, *Über die Menge der im normalen und pathologischen menschlichen Urine ausgeschiedenen Glucuronsäuren.* Mittels der von C. TOLLENS (Ztschr. f. physiol. Ch. **61.** 95—111; C. **1909.** II. 1014) ausgearbeiteten Best. der Glucuronsäure durch die Furfurol-HCl-Destillation werden die *Ausscheidungsverhältnisse der Glucuronsäure* in einer Reihe von normalen und krankhaften Zuständen verfolgt. Von den nach dieser Methode gefundenen Werten sind 13 mg Furfurolphloroglucid auf das in den Destillationskolben gebrachte Filtrierpapier zu beziehen und zu subtrahieren. Der tägliche Durchschnittswert im normalen Harn beträgt 0,37 g Glucuronsäure. Reine Fleischkost unter Vermeidung jeglicher Kohlenhydrate hatte keine wesentliche Veränderung in der Glucuronsäureausscheidung zur Folge. Nach Eingabe von Arzneimitteln (Natrium salicyl., Chloralhydrat, Kresolvergiftung) ergab sich eine bedeutende Steigerung der Glucuronsäurewerte, die jedoch nicht nur von der Menge des verabreichten Medikaments abhängt. In mehreren Fällen von Coma diabeticum war die Naphthoresorcinprobe negativ und wurde auch nach Eingabe von 3 g Natrium salicyl. nicht positiv. Der Diabetiker hatte demnach keine Glucuronsäure zur Verfügung zur Paarung mit der Salicylsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64.** 39—46. 3/1. 1910. [30/11. 1909.] Kiel. Städt. Krankenanstalt.) GUGGENHEIM.

Adolf Hecht, *Das Verhalten der Fettsäurebildung im Darminhalt des Säuglings.* Bei Brustkindern zeigen die flüchtigen Fettsäuren ein schwankendes Verhalten. Ameisensäure ist nur manchmal im Darminhalt nachweisbar, Essigsäure vorherrschend; die Rk. schwankt zwischen 47,5 und 86,0 ccm $^1/_{10}$-n. Alkalihydrat für 100 g

feuchten Stuhles. Milchsäure tritt gegenüber den flüchtigen SS. an Menge zurück. Bei Verabreichung einer großen Fettmenge findet eine Verminderung dieser SS. statt. (Münch. med. Wchschr. **57**. 63—67. 11/1. Wien. Univ. Kinderkl.) PROSKAUER.

Hugo Holländer, *Branntweinvergiftungen, zugleich ein Verfahren zum qualitativen Nachweis von Amylalkohol (Fuselöl) in spirituösen Lösungen.* Der Methylalkohol verursacht in verhältnismäßig großen Dosen rasch auftretende und oft letal verlaufende Vergiftungsfälle, der Amylalkohol aber kann bei häufiger Zuführung kleinster Mengen zu besonders gearteten chronischen Alkoholvergiftungen führen. Zum *Nachweise der Amylalkohole* werden 25 ccm des zu prüfenden Branntweines mit 1 ccm n. Kalilauge vollständig abdestilliert; 5 ccm des Destillates kocht man mit 5 ccm konz. Essigsäure 1 Min. lang, und fügt einen Tropfen Phenylhydrazin hinzu. Die klare Lsg. wird wieder aufgekocht und dann abgekühlt. Wird die erkaltete Lsg. mit konz. HCl unterschichtet, so entsteht auf der Berührungsfläche ein deutlich grüner Ring, der bei höherer Konzentration intensiv smaragdgrün ist. Die Kalilauge dient zur Verseifung etwa vorhandener Amylester, die Essigsäure zur Überführung des Amylalkohols in Amylacetat, der mit Phenylhydrazin sich zu Acetylamylphenylhydrazin verbindet; letzteres bildet mit HCl in der Kälte den hitzeunbeständigen grünen Farbstoff, der für Amylalkohole spezifisch ist. (Münch. med. Wchschr. **57**. 82—83. 11/1. Pest. Hyg. bakter. Inst. d. kgl. ungar. Minist.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Laurent Raybaud, *Über die schädliche Wirkung der Sonnenstrahlung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 634; C. **1909**. II. 1936.) Der Vf. dehnt seine früheren Verss. über die Einw. der *ultravioletten* Strahlen auf Pilzkulturen auf weitere *Schimmelpilzarten* aus. Die Wirksamkeit beginnt bei den Strahlen der Wellenlänge $\lambda = 3030$ u. erstreckt sich bis an das äußerste Ende des Spektrums, wo sie langsam abnimmt. Die physiologische Wrkg. der Strahlen des *Sonnenspektrums* ist abhängig von der Absorption der Strahlen durch die Atmosphäre u. daher in großen Höhen merkbarer als in geringen. — *Kautschuk* wird durch *ultraviolette Strahlen* rasch verändert. Durch Zwischenschaltung einer Glasplatte kann man die Wrkg. sehr abschwächen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 985—86. [29/11.* 1909.].) BUGGE.

P. Cernovodeanu und **Victor Henri**, *Studium der Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Bakterien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 365—68; C. **1909**. II. 1001.) Vf. studieren den Einfluß physikalischer und chemischer Veränderungen auf die *baktericiden Eigenschaften der ultravioletten Strahlen* verschiedener Quarz-Hg-Lampen. Die baktericide Wrkg. wächst rascher als das Quadrat der Entfernung. Die Lampe von 220 Volt ist für geringe Entfernungen 5-mal wirksamer als die Lampe von 110 Volt. Für große Entfernungen ist der Unterschied der beiden Lampen noch größer. Die Wrkg. auf die Bakterienemulsion ist etwas stärker in einer Schicht von 25 cm Dicke, als in einer Schicht von 2 cm oder 0,5 cm. Die Wrkg. ist dieselbe bei Tempp. von 0 bis 55°, bei O-Ggw. u. O-Abwesenheit. Eine vorherige Bestrahlung des Mediums, sowie H_2O_2-Zusatz erhöht die baktericide Wrkg. nicht, diese ist demnach keine H_2O_2-Wrkg. Die verschiedenen Bakterien zeigen eine in folgender Reihe steigende Widerstandsfähigkeit (5—60 Sekunden) gegen die Strahlen: Staphylococcus aureus, Vibrio chol., Bacillus coli, B. typhi, B. dysentericus, Pneumobacillus Friedl., Sarcina alba, S. aurant., B. carbon., B. subtilis, B. tetani, B. megatherium. Die wirksamsten Strahlen besitzen eine Wellen-

länge von 2800 Angströmeinheiten. Die Strahlen mit einer Wellenlänge unter 2900 Angström werden durch Protoplasma absorbiert. Auf dieser Absorption beruhen die abtötenden Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 52—54. [3/1.*].) GUGGENHEIM.

Y. Fukuhara, *Über die baktericiden und hämolytischen Eigenschaften der alkoholischen Bakterienextrakte.* Das V. von baktericiden bezw. hämolysierenden Stoffen in den alkoh. Bakterienextrakten ist je nach der Bakterienart und dem Stamme ein und derselben Art verschieden; bei Staphylokokken und Pyocyaneusbacillen sind baktericide und hämolysierende Stoffe fast stets nachweisbar; sie gehen allmählich in die Kulturmedien über. In vivo sind sie nicht nachweisbar. Durch HCl und NaHO, sowie Verdauungsfermente und Hitze werden sie nicht vernichtet. Die baktericide und hämolytische Wrkg. wird aber nicht bloß durch die Erwärmung in einer serumeiweißhaltigen Fl., sondern auch schon durch Zusatz von Serumeiweiß inaktiviert. Die wirksamen Substanzen der Bakterien gehen durch poröse Filter zum kleinen Teil hindurch.

Die antihämolytische Wrkg. des n. Serums gegen die alkoh. Bakterienextrakte beruht auf der Ggw. des Serumeiweißes, nicht aber auf derjenigen des Serumlipoids. Unter den Serumeiweißbestandteilen spielen Euglobulin, Pseudoglobulin u. Albumin eine große Rolle bezüglich der antihämolytischen Wrkg. des n. Serums; die letztere wird durch Pepsinverdauung aufgehoben. Die wss. Organextrakte von Kaninchenleber, -Niere, -Gehirn u. -Lunge haben ebenfalls mehr oder minder antihämolytische Wrkg. gegenüber den in A. 1. Bakterienhämotoxinen. Die Bakteriensubst. ist zur B. von Antikörpern nicht befähigt, also kein Antigen und wahrscheinlich schon in der lebenden Bakterienzelle als solche vorhanden; sie läßt sich durch vorausgehende Autolyse leichter aus den Bakterienleibern ausziehen. Die hämolysierende Bakteriensubst. erfährt keine Steigerung ihrer Wirksamkeit durch Zusatz von Lecithin u. trägt demnach nicht den Charakter eines Toxolecithides. (Arch. f. Hyg. **71**. 387—414. Japan.) PROSKAUER.

Kurt Schern, *Über das Verhalten verschiedener Stämme des Bacillus paratyphosus B. und des Bacillus enteritidis Gärtner in Arabinose- u. Xyloselackmusbouillon.* Es gelingt, mit Hilfe der erwähnten Nährlsgg. die unters. Bakterienarten in Gruppen einzuteilen, und zwar die unters. Paratyphus-B.-Stämme, die von Menschen herrühren, in 5, diejenigen von Enteritis Gärtner in 2 Gruppen. Viele vom Tier stammende Paratyphus-B. u. Gärtnerstämme verhalten sich in Arabinose- u. Xyloselackmusbouillon nicht wie die aus dem Menschen gezüchteten, andere dagegen lassen sich in die Gruppe der letzteren einreihen. Bei künftigen Funden von Paratyphus-B.- und Gärtnerbakterien sowohl beim Menschen, als auch beim Tier, in Nahrungsmitteln und überhaupt in der Außenwelt empfiehlt es sich, die Bakterien, daraufhin zu prüfen, ob sie Arabinose u. Xylose zu vergären imstande sind. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. **33**. 387—400. Januar.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. E. Walbum, *Formaldehyddesinfektion ohne Apparate.* Bei Anwendung von Autan oder $KMnO_4$ + Formalin kann man eine ebenso befriedigende Desinfektion erreichen, wie durch die älteren Apparatmethoden. Um indessen mit Autan dasselbe Resultat zu erhalten, sind größere Mengen der Desinfektionsmischungen nötig, als von den Fabriken angegeben wird, und zwar für die Desinfektion von 100 cbm Raum ca. 12 kg Autanpulver (oder zufolge der Dosierung der Fabrik,

Autan für 300 cbm Raum), oder 3,33 kg $KMnO_4$, 3,33 l Formalin (40% Formaldehyd enthaltend) und 3,33 l W. Die Permanganatmethode bietet gegenüber der Autanmethode den Vorteil, daß erstere nur etwa den 4. Teil der Kosten verursacht, wie letztere u. die Haltbarkeit der beiden Stoffe eine große ist. (Desinfektion **2**. 693—714. 31/12. [22/9.] 1909. Kopenhagen. Staatl. Seruminst.) PROSKAUER.

Georg Lockemann und **Fritz Croner**, *Über die Verwendung von Paraform und Permanganat zur Raumdesinfektion.* Vff. machen ausführliche Mitteilungen über ihre bereits früher veröffentlichen Verss. (Desinfektion **2**. 549; C. **1909**. II. 1581) über die *Reaktionsbedingungen* zwischen Paraform und $KMnO_4$. (Einfluß der Temp., Verwendung krystallinischen oder fein gepulverten $KMnO_4$, Einfluß gewisser Stoffe, wie SS., Alkalien, Alkalisalze, Metalle und deren Salze, Kohlenhydrate u. a. m.) Durch alkal. reagierende oder leicht oxydierbare Substanzen wird der Eintritt der Rk. beschleunigt, durch sauer reagierende Stoffe, ausgenommen die leicht oxydierbaren organischen SS., verzögert. Zu den Beschleunigungsmitteln gehören außer den Alkali- und Erdalkalihydroxyden und den alkal. reagierenden Salzen (Soda, Borax, Natriumphosphat, Schwefel, Sulfite, Thiosulfate, Rhodanate, Nitrite, Phosphite, Hypophosphite, Formiate, Tartrate, Kohlenhydrate) auch die Ameisen- und Weinsäure. Die Rk. wird proportional der zugesetzten Alkalimenge beschleunigt, $NaHCO_3$ wirkt verzögernd auf die Rk. Abgesehen von allen anderen Einflüssen ist für den Eintritt der Rk. auch bei anderen beschleunigenden Stoffen die Menge der Komponenten von Wichtigkeit, und zwar nicht nur ihr relatives Mischungsverhältnis, sondern auch ihre gesamte absol. Gewichtsmenge. — Der 2. Teil beschäftigt sich mit der Ermittlung der günstigsten Mischungsverhältnisse (vgl. S. 59) (10 Tle. Paraform, 25 Tle. $KMnO_4$ u. 25 Tle. W.). Durch Zusatz größerer Mengen leicht oxydierbarer Stoffe läßt sich die Ausbeute an CH_2O nicht erhöhen, diese wird um so größer, je weniger W. verwendet wird.

Der Rückstand der Reaktionsmasse besteht aus K_2CO_3, $KHCO_3$, Kaliumformiat, CH_2O oder Paraform, Manganoxyden. Vff. geben ausführlich die Methoden zur quantitativen Best. der einzelnen Bestandteile im Rückstande an, erläutern an Beispielen die Berechnung und beschreiben die Best. der Ausbeuten bei größeren Mengen Paraform, $KMnO_4$ u. W. Die Analysenresultate zeigen, daß die Ausbeute an CH_2O und W. ganz allgemein bei Verwendung von größeren Mengen (200 bis 600 g) Paraform diejenigen bei Verwendung von kleinen Mengen (3—5 g) des letzteren beträchtlich übertreffen; es trat aber nicht in allen Fällen mit zunehmenden absol. Mengen auch eine Zunahme der CH_2O-Ausbeute ein, vielmehr findet zwischen dem Verdampfen des CH_2O und des W. eine gewisse Verschiebung statt. Bei gleichem Mischungsverhältnis von Paraform und $KMnO_4$ nimmt mit steigenden Mengen W. die Ausbeute sowohl an CH_2O (49,2—47,6%), als auch proportional an W. (von 79,5—77,5%) etwas ab.

Im Anschluß hieran wurden zwei Analysenversuche mit Autan unter denselben Bedingungen ausgeführt und zur Prüfung der Leistungsfähigkeit des Paraform-$KMnO_4$-Verf. einige Raumdesinfektionsverss. im großen veranstaltet. Hierbei ergab es sich, daß bei dem Mischungsverhältnis 10 Paraform : 25 $KMnO_4$: 24 W. zur Erzielung sicherer Desinfektionswrkg. die Anwendung von 10 g Paraform pro cbm Raum erforderlich ist, während bei kleineren Mengen einzelne Testobjekte an schwerer zugänglichen Stellen noch nicht abgetötet waren. — Für die Formalin-$KMnO_4$-Methode dürfte die von DOERR und RAUBITSCHEK bei den Mischungsverhältnis 10 Formalin : 10 $KMnO_4$: 10 W. vorgeschlagenen Mengen von 20 g Formalin pro cbm nicht völlig genügen, worauf schon LÖSENER (Desinfektion **1**. 165; C. **1908**. II. 1888) hingewiesen hat. Vff. empfehlen daher für die praktische Raumdesinfektion nach dem Formalin-$KMnO_4$-Verf. pro cbm Raum 25 ccm Formalin,

12,5 ccm W. und 25 g $KMnO_4$ zu verwenden. Schließlich werden Vorschläge für die praktische Ausführung des Paraform-$KMnO_4$-Verf. gemacht. (Desinfektion **2.** 724—73. 31. Dezember 1909. Inst. f. Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

Fromme, *Antiformin und andere Mittel zur Desinfektion von Stühlen.* Als Stuhldesinfektionsmittel ist Antiformin (Berl. klin. Wchschr. **45.** 1346; Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **30.** 158; C. **1908.** II. 896; **1909.** II. 848) nicht geeignet; es steht hierbei sogar noch hinter anderen Desinficientien zurück. Es gibt zurzeit überhaupt kein chemisches Mittel, das ohne mechanische Zerkleinerung des Kotes die Krankheitskeime sicher vernichtet. Eine gründliche Verrührung der Abgänge vorausgesetzt, eignen sich bei genügender Konzentration und Einw. zur Stuhldesinfektion eine Reihe von Verbb. (NaHO, H_2SO_4, Kresolseifenlsg.). In besonderem Maße ist die rohe Natronlauge des Handels zur Stuhldesinfektion brauchbar; es empfehlen sich daher weitere Verss. in der Praxis mit diesem Mittel. (Desinfektion **3.** 1—22. Januar 1910. [3/10. 1909.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Kutscher, *Untersuchungen über „Formobas", ein neues Desinfektionsmittel.* Das von WOLBERG in den Handel gebrachte Formobas, früher *Formobor*, ist eine klare, farblose Fl., die 33,3, bezw. 38,3 % CH_2O und 0,25 und 1,3 % Borax in 2 Proben enthielt (Analyse von STRUNK). Der Boraxzusatz soll die Polymerisation des CH_2O verhindern. Letzteres ist nicht der Fall. Formobas soll nach den Angaben des Fabrikanten selbst in Verdünnungen von 1 : 10000, auch unter ungünstigen Verhältnissen in kurzer Zeit Bakterien abtöten, namentlich sei es für die Desinfektion chirurgischer Instrumente u. auch als Antiseptikum in den Friseurstuben geeignet. Die Unterss. erwiesen aber, daß die Wrkg. des Präparates eine verhältnismäßig geringe und langsame ist. Eine besondere Tiefenwrkg. des Formobas im Gegensatz zum käuflichen Formelin konnte bei den Verss. nicht beobachtet werden; dem Formalin gegenüber hat Formobas keinerlei Vorzüge, aber den Nachteil der geringen Haltbarkeit. Die Schärfe u. Politur chirurgischer Instrumente werden durch 5—10 %ig. Lsgg. von Formobas nicht in erkennbarer Weise angegriffen. (Desinfektion **3.** 22—31. Januar 1910. [28/10. 1909.] Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelms-Akad.) PROSKAUER.

Piorkowski, *Automors.* Nach den Unterss. des Vf. und den in der Literatur vorliegenden Angaben (vgl. auch FLEMMING, Ztschr. f. angew. Ch. **22.** 2045; C. **1909.** II. 1683; RICHTER, Apoth.-Ztg. **24.** 180; C. **1909.** II. 1815) beträgt der durchschnittliche Gehalt an freier H_2SO_4 im Automors 14,5 %. Die Behauptung FLEMMINGS, daß Automors unter das Giftgesetz fällt, trifft nicht zu, unbeschadet dessen, daß seine Komponenten demselben unterliegen. Das Präparat ist identisch, mit dem von demselben Hersteller derzeit in den Handel gebrachten Sanatol. — Die tödliche, intraperitonale Dosis von Automors beträgt pro 100 g Meerschweinchen etwa 0,06, die subcutane 1,2. — Kaninchen vertragen pro 100 g Körpergewicht weit größere Dosen etwa 0,5 intraperitoneal und 0,15 subcutan. Innerlich verabreicht sind größere Dosen zur letalen Wrkg. erforderlich. — Die Desinfektionsfähigkeit — nach RIDEAL-WALKER bestimmt — ist größer wie diejenige der Carbolsäure (mit Ausnahme gegenüber den Milzbranderregern). Durchschnittlich töten 1 %ige Automorslsgg. die Infektionskeime innerhalb 1—2 Min., 2 %ige Lsgg. in noch kürzerer Zeit ab, selbst in eiweißhaltigen Fll. (Ztschr. f. angew. Ch. **23.** 56—57. 14/1. Berlin.) PROSKAUER.

Edwin Stanton Faust, *Über die Verwendbarkeit der Milchsäure als Bestandteil von Genußmitteln.* Um zu erfahren, ob Milchsäure als Ersatz für Citronen-,

Wein- oder Essigsäure bei Herst. von Fruchtsäften, Limonaden etc. verwandt werden darf, wurden Hunden und Kaninchen abgewogene Mengen Milchsäure und Milchsäureanhydrid per os oder mittels Schlundsonde eingegeben, und die Wrkgg. der Dosen auf Befinden und Verhalten der Versuchstiere sorgfältig beobachtet. Die Verss. lehren, daß die Milchsäure im Organismus des Säugetiers keinerlei pharmakologische Wrkgg. ausübt, abgesehen von solchen, die durch ihre Natur als Säure bedingt sind; Endocarditis trat nicht auf. Da andererseits, wie Verss. von **Gaehtgens** ergaben, Milchsäure gewisse pathogene Organismen (Typhus-, Colibacillen, Proteus, Staphylokokken) abtötet, und da Na-Lactat abführend wirkt, so kann die Milchsäure unter Umständen nützliche Wrkgg. ausüben; doch sollte der Gehalt eines Genußmittels an freier Milchsäure 5% nicht überschreiten. Milchsäureanhydrid wird im Organismus in Milchsäure umgewandelt und hat deshalb keine selbständigen Wrkgg. (Chem.-Ztg. **34**. 57—60. 20/1. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Chr. Barthel, *Obligat anaerobe Bakterien in Milch und Molkereiprodukten. I. Ogligat anaerobe Bakterien in Milch.* Bakterien dieser Art kommen sehr spärlich in gewöhnlicher Handelsmilch vor. Die in n. Milch angetroffenen obligat anaeroben Bakterien stellen sich als zwei Arten dar, als SCHATTENFROH-GRASSBERGERS unbewegliche Buttersäurebildner und als Bac. putrificus BIENSTOCK. Während des Herbstes und Winters findet man die erstere Art weit häufiger als die letztere, während des Frühjahrs u. Vorsommers ist das Verhältnis umgekehrt. Während der Sommermonate ist die Anzahl der obligat Anaeroben in der Milch bedeutend größer, als zu anderen Jahreszeiten, was mit der Vermehrung des gesamten Bakteriengehaltes zusammenhängt. Irgend ein direkt nachweisbarer Zusammenhang zwischen der allgemeinen hygienischen Beschaffenheit der Milch und dem V. von obligat Anaeroben in derselben besteht nicht. — Bac. putrificus (BIENSTOCK) und Paraplectrum foetidum (WEIGMANN) erwiesen sich als identisch. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 1—47. 8/1. Bakt. Lab. d. Zentralanst. f. landw. Versuchswes. auf Experimentalfältet bei Stockholm.) PROSKAUER.

Otto Rahn, **C. W. Brown** und **L. M. Smith**, *Die Haltbarkeit der Butter in Kalthäusern. II. Der Einfluß des Salzens. III. Die Zersetzung der Eiweißstoffe in Butter.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **22**. 22; C. **1909**. I. 38.) Gesalzene Butter hält sich besser als ungesalzene, sowohl über 0°, wie unter 0°, sie verliert mehr W., als ungesalzene, der Verlust ist nicht durch Verdunstung, sondern durch Austropfen verursacht. Kalthausbutter kann bedeutend an Wert verlieren, ohne die geringste Zunahme der Acidität aufzuweisen. Sämtliche untersuchten Butterproben zeigten eine allmähliche Zunahme von Amid-N, d. h. N-Verbb., die durch $CuSO_4$, Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure nicht gefällt werden. Die schlechteste Butter zeigte hierin die größte Zunahme. — In der Butter sind Mikroorganismen vorhanden, die sich in gesalzener Butter selbst bei —6° noch vermehren; es ist aber noch nicht festgestellt, daß dieselben beim Verderben der Butter eine Rolle spielen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 47—54. 8/1. East Lansing [Michigan]. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

L. Meunier, *Süßer Apfelwein. Seine Gewinnung aus besten Äpfeln.* Beschreibung der Herst. eines süßen, fast ungegorenen Apfelweins. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 492—94. Nov. 1909.) FRANZ.

T. Fairley, *Über die in gewissen Essigen und in den zu deren Herstellung benutzten Stoffen vorhandenen Phosphate.* Während Malzessig in der Regel einen sehr

konstanten Gehalt an P_2O_5 besitzt, der etwa 0,08% beträgt, zeigten einige Proben hierin und in noch anderer Hinsicht Abweichungen. Es war Essig, der durch alkoh. und Essiggärung einer aus Mais u. Malz im Verhältnisse 850 : 150 bestehenden Maische gewonnen worden war. Das Gemisch aus Mais und Malz enthielt 0,559% P_2O_5, und zwar Mais 0,568%, Malz 0,50%. Abweichend von der üblichen Herstellungsart wurde diese Maische vor der Gärung filtriert, wodurch ein beträchtlicher Betrag an P_2O_5 in den Trebern verblieb (1,30% der Treber). Die nach der alkoh. Gärung der filtrierten Maische gewonnene Hefe enthielt 0,387% P_2O_5. Der Gehalt solcher Essige an P_2O_5 schwankt zwischen 0,040 u. 0,083%, er beträgt im Mittel 0,058%, bezogen auf 100 ccm Essig. (The Analyst **34**. 515—16. Dezember. [3/11.*] 1909.) RÜHLE.

F. D. Ratcliff, *Phosphate im Essig.* Bei Verwendung von Maiskleie mit 0,168% P_2O_5 und desselben Malzes, wie es FAIRLEY (s. vorst. Ref.) benutzte, beide im Verhältnisse von 90 : 10, bezw. 85 : 15 stehend, wurden Essige mit 0,16, bezw. 0,19% P_2O_5 erhalten. (The Analyst **34**. 517. Dezember. [3/11.*] 1909.) RÜHLE.

C. Hartwich, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees.* I. Bolivianischer Kaffee von San Jago de Chiquitos. Der Kaffee war von HERZOG von einer Forschungsreise nach Ostbolivia im Jahre 1907 mitgebracht worden; er fällt gegenüber allen anderen Sorten von Coffea arabica durch die Kleinheit seiner Bohnen und durch die Pergamenthaut, die die Bohnen noch umhüllt, auf. Der Gehalt der von dieser befreiten Bohnen an Kaffein beträgt 0,85%; die Best. geschah nach LENDRICH u. NOTTBOHM (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 241; C. **1909**. I. 1359); es war eine sechsstündige Extraktion mit CCl_4 erforderlich. Die weiteren Ausführungen betreffen rein botanische Fragen, wie die Länge des Embryos, die wegen ihrer anscheinenden Konstanz ein brauchbares Merkmal zur Unterscheidung der verschiedenen Arten Kaffee abgibt, und das häufige Auftreten von Doppel- oder Zwillings- und Drillingsbohnen. II. Weiterhin werden Kaffee der Varietät Maragogipe aus Guatemala und Kaffee von Coffea stenophylla unter Erörterung rein botanischer Fragen behandelt und die Beobachtung mitgeteilt, daß sich beim Durchmustern von Menadokaffee von Celebes u. von Preangerkaffee von Java zeigte, daß etwa $^1/_4$ der Bohnen von einem kleinen Käfer angefressen waren. Durch Umfrage stellte sich heraus, daß hierin bei solchen ostasiatischen Kaffees ein Zeichen der Güte und nicht von Verdorbenheit zu erblicken sei, da hieran erkannt werde, daß der Kaffee genügend abgelagert sei. Nicht angefressener Kaffee sei weniger wertvoll und weniger leicht verkäuflich als jener. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 721—33. 15/12. [26/10.] 1909. Zürich.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

O. Porges, *Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Medizin.* Betrachtung der Konkrementbildung im Organismus u. der Serodiagnostik der Syphilis vom kolloidchemischen Standpunkte aus. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 301—5. Dez. 1909. Wien.) HENLE.

H. Schade, *Von den Beziehungen der Therapie zur Kolloidchemie.* Es werden eine Reihe von Heilmitteln aufgezählt, die in kolloider Form zu innerem oder äußerem Gebrauch Verwendung finden, u. die Wrkg. dieser Heilmittel besprochen, und es werden verschiedene sonstige therapeutische Maßnahmen erörtert, bei deren

Heilwrkg. eine Änderung im Kolloidzustand der Zelle und Gewebssäfte in Frage kommt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 281—86. Dez. 1909. Kiel.) HENLE.

Fritz Müller, *Über physiologische Schwankungen des Zuckers im Harn.* Nicht nur die täglich ausgeschiedene Harnmenge kann bei *Diabetes* sehr verschieden sein, sondern auch der Zuckergehalt der zu verschiedenen Tageszeiten produzierten Harnmengen ist großen Schwankungen unterworfen. Es ist daher unbedingt darauf zu achten, daß der Harn von 24 Stdn. gesammelt und gemessen wird, und daß von der Mischung eine Probe zur Unters. gelangt. Von allen *Bestimmungsmethoden* ist die polarimetrische die einzig rationelle. Eventuelle ungünstige Beeinflussung des Resultates durch Pentosen etc. sind so selten, daß sie bei der praktischen Durchführung unter n. Verhältnissen vernachlässigt werden können. Auch ein Eiweißgehalt braucht, solange derselbe 0,15—0,2% nicht übersteigt, nicht entfernt zu werden. Die polarimetrische Zuckerbest. gestaltet sich wie folgt: 50 ccm Harn werden mit 5 ccm neutraler 10%ig. Bleiacetatlsg. geschüttelt und filtriert. Das völlig klar ablaufende Filtrat wird direkt im 189,4 mm langen Polarisationsrohr aufgefangen, es darf nicht die geringste Opalescenz zeigen. Entfärbung mit Kohle ist weniger zu empfehlen. — Glaubt man, Spuren von Zucker gefunden zu haben, so versäume man nie, diese Spuren quantitativ durch Polarisation zu bestimmen; da geringe Mengen Zucker (bis 0,15%) in n. Harn vorzukommen pflegen, so kann man solche Harne als zuckerfrei bezeichnen. Sollte aber trotzdem bei Vorhandensein von Spuren Zucker Diabetes vermutet werden, so veranlasse man, daß die sog. Assimilationsgrenze des Betreffenden für Kohlenhydrate festgestellt werde. (Pharmaz. Ztg. **55**. 16—17. 5/1. Basel und St. Ludwig i. E. Med.-diagn. Abt. d. Basler chem.-tech. Lab.) HEIDUSCHKA.

Kohsaku Nunokawa, *Untersuchungen über die baktericiden Stoffe der Meerschweinchenleukocyten gegen Choleravibrionen.* Durch Einfrierenlassen der Meerschweinchenleukocyten gelingt es, daraus Stoffe zu gewinnen, welche Choleravibrionen abzutöten oder ihr Wachstum zu hemmen vermögen. Die Erwärmung auf 56° schwächt die Wrkg. dieser Stoffe nicht nur nicht ab, sondern verstärkt sie öfters ganz deutlich. Zusatz von bakteriolytischem Choleraimmunserum ist nicht imstande, die Baktericidie der Leukocytenstoffe zu verbessern. Die Stoffe sind am besten mittels NaCl-Lsg. extrahierbar, doch eignet sich auch hierfür Bouillon, dagegen nicht inaktiviertes Serum. Diese Leukocytenbestandteile sind vom bakteriolytischen Komponenten völlig verschieden und ihre Baktericidie verläuft auf andere Weise, wie die durch den bakteriolytischen Immunkörper + Serumkomplement hervorgerufene Bakteriolyse. (Arch. f. Hyg. **71**. 277—86. Prag. Hyg. Inst. d. deutsch. Univ.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Eilhard Alfred Mitscherlich und **Kasimir Celichowski**, *Ein Beitrag zur Erforschung der Ausnutzung des im Minimum vorhandenen Nährstoffes durch die Pflanze.* (Unter Mitwrkg. von **K. Albrecht**.) Aus umfangreichen Vegetationsverss. mit Hafer, über die bereits früher berichtet wurde (Landw. Jahrbb. **38**. 537), haben Vff. zunächst nur für die Haferpflanze und auch hier nur für die *Phosphorsäuredüngung* eine Reihe von Gesetzen festgestellt, deren allgemeine Gültigkeit aus pflanzenphysiologisch-physikalischen Gründen angenommen werden kann: 1. Unter gleichen Vegetationsbedingungen ist die prozentuale Ausnutzung des in einem Düngemittel gegebenen, aber im Minimum befindlichen CO_2-löslichen Nährstoff die

gleiche. Sie ist also unabhängig von der Menge des verabfolgten Nährstoffes. — 2. Da ferner nach den Gesetzen des Minimums der Pflanzenertrag in logarithmischer Funktion mit der Gabe des Düngemittels steigt, so folgt, daß der Pflanzenertrag mit der Menge des von der Pflanze aufgenommenen, zuvor im Minimum befindlichen Nährstoffes gleichfalls in logarithmischer Funktion zunimmt. — 3. Unter gleichen Vegetationsbedingungen ist die prozentuale Ausnutzung des im Minimum befindlichen Pflanzennährstoffes eine verschiedene, wenn dieser Nährstoff in 2 verschieden löslichen Düngemitteln verabfolgt wird. — 4. Der prozentuale Gehalt der Pflanze an dem im Minimum verabfolgten Nährstoff ändert sich, wenn dieser in zwei verschieden löslichen Düngemitteln verabfolgt wird; z. B. kann der gleiche hohe Pflanzenertrag einen ganz verschieden hohen prozentualen Gehalt an dem im Minimum vorhandenen Nährstoff besitzen, wenn dieser durch verschieden l. Düngemittel bewirkt wurde. — 5. Der prozentuale Mehrgehalt der Pflanze an dem im Minimum gegebenen Nährstoffe ist proportional der dem Boden zugeführten CO_2-löslichen Nährstoffmenge. — 6. Die durch die Pflanze aufgenommene Nährstoffmenge ist gleich derjenigen Menge dieses Nährstoffes, welcher unter gleichen Löslichkeitsbedingungen in CO_2-haltigem W. l. ist. — 7. Durch veränderte Vegetationsbedingungen („Klima" u. „Boden"), durch welche die Löslichkeitsbedingungen des Nährstoffes verändert werden, wird die Höhe der prozentualen Ausnutzung dieses Nährstoffes eine andere. Sie ist dabei unabhängig von der Menge des gegebenen Nährstoffes.

Unter Darlegung der Versuchsmethoden werden die Ergebnisse der vergleichenden Düngungsverss. mit ein-, zwei- u. dreibasischem *Calciumphosphat* dargelegt u. ihr Anschluß an die oben formulierten Sätze gezeigt. (Landw. Jahrbb. **39**. 133—56. 1/12. 1909. Königsberg i. Pr. Landwirtschaftl. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.) MACH.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Ein Beitrag zur Kohlensäuredüngung.* Die Annahme, daß infolge eines stärkeren CO_2-Gehaltes des Bodens mehr von den schwerer l. Pflanzennährstoffen in Lsg. übergeführt u. von den Pflanzen ausgenutzt werden könnte, veranlaßten Verss., bei denen die in verschiedenen Böden gezogenen Pflanzen (Hafer) mit Leitungswasser oder mit bei 30° mit CO_2 gesättigtem W. begossen werden. Die Verss. ergaben, daß eine Steigerung des CO_2-Gehaltes des Bodens keine Ertragsvermehrung zur Folge hat, und daß bereits im Boden so viel CO_2 enthalten ist, daß durch weitere Zufuhr eine größere Löslichkeit und bessere Ausnutzung der Bodennährstoffe nicht stattfindet. (Landw. Jahrbb. **39**. 157—66. 1/12. 1909. Königberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.) MACH.

R. Otto, *Versuche über Beeinflussung der Kopf- und Knollenausbildung bei Gemüsearten.* Die mit Salat u. Kohlrabi auf einem humosen Gartenboden durchgeführten Verss. haben gezeigt, daß eine einseitige starke *Stickstoffdüngung* (in Form von Ammoniumsulfat) in Verb. mit viel Feuchtigkeit sowohl den Ertrag als auch die Ausbildung der Köpfe u. Knollen sehr ungünstig beeinflußt. (Gartenflora **57**. 6 SS. [Februar 1908.] Proskau. Chem. Abt. d. Vers.-Stat. d. pomol. Inst.; Sep. v. Vf.) MACH.

R. Otto, *Weitere Versuche über Beeinflussung der Kopf- und Knollenausbildung bei Gemüsearten.* Wie bei einseitiger Stickstoffdüngung (vorst. Ref.) wurde auch bei einseitiger Düngung mit *Phosphorsäure* (Superphosphat) und *Kali* (40%ig. Kaliumsalz) an Kohlrabi beobachtet, daß sie wohl für sich allein immer günstig auf den Ertrag und Marktwert gegenüber ungedüngt einwirkte, daß sie aber in Verb. mit reichlicher Feuchtigkeit den Ertrag u. den Marktwert der Pflanzen heruntersetzte und auf den Ansatz und die Ausbildung der Knollen ungünstig wirkte, wenn sie

die Knollenbildung auch nicht zu verhindern vermochte. (Gartenflora **58**. 461—63. 1/11. 1909. [Okt. 1909.] Proskau; Sep. v. Vf.) MACH.

R. Otto, *Stickstoffkalk (Kalkstickstoff) als Düngemittel bei Gemüsearten im Vergleich zum Chilesalpeter.* Auf einem nährstoffreichen schweren Gartenboden wirkte Stickstoffkalk (6 Tage vor dem Auspflanzen gegeben) zu Kohlrübenpflanzen (Wrucken) nur wenig schwächer als Chilesalpeter (als Kopfdüngung). Schädigende Wrkgg. wurden nicht beobachtet. (Gartenflora **58**. 463—64. 1/11. 1909. (Okt. 1909.] Proskau; Sep. v. Vf.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Colin, *Die künstlichen Rubine und Saphire.* Bericht über die Entw. dieser Industrie unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von VERNEUIL (Ann. Chim. et Phys. [8] **3**. 20; C. **1904**. II. 976 und C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1059; C. **1909**. I. 130). Vgl. auch PARIS (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 933; C. **1909**. I. 9). Die künstlichen Rubine zeigen übrigens zwei kleine Fehler, nämlich Bläschen und Streifen, die aber unter gewöhnlichen Umständen nicht sichtbar sind. (Revue générale de Chimie pure et appl. **12**. 391—96. 26/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

C. Palache und **H. E. Merwin**, *Über Connellit und Chalkophyllit.* Eine von der Calumet und Arizonamine zu Bisbee stammende Stufe bestand wesentlich aus Connellit in den charakteristischen, dunkelblauen Gruppen und radiär gestellten Nadeln, enthielt aber in einer kleinen Höhle auch anfänglich für Spangolith gehaltene Chalkophyllitkrystalle. Am Connellit wurde a : c = 1 : 1,185, D. 3,396 u. keine Spaltbarkeit gefunden. Die chemische Zus. ist unten angegeben, das W. entwich teils bei 235 teils bei 260°, der Rest bei beginnender Rotglut. Die empirische Formel $Cu_{22}Cl_4SO_{23} + 20H_2O$ wird auf Grund des angegebenen Wasserverhaltens aufgefaßt als $[CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O] \cdot 2[CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2] \cdot 14[Cu(OH)_2]$. — Am Chalkophyllit wurden einige neue Flächen gefunden und a : c = 1 : 2,671 berechnet:

SO_3	Cl	CuO	H_2O (unter 220°)	H_2O (220—260°)	H_2O (260—300°)	H_2O (über 300°)	ab 0 = Cl	Summe
3,43	6,37	75,96	0,25	12,06	2,10	1,66	1,42	100,41.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 537—40. Dezember 1909. Harvard Univ.) ETZOLD.

Henry S. Washington und **Fred. Eugene Wright**, *Ein Feldspat aus Linosa und die Existenz von Natronanorthit.* Auf einem kleinen Aschenkegel des Monte Rosso auf Linosa bei Tunis fanden sich bis 3,5 cm lange Krystalle, die sich kaum von der anhängenden basaltischen Lava löslösen ließen und augenscheinlich einem triklinen Feldspat angehören. $D.^{17}$ 2,693 (nach Abzug von eingeschlossenem Magnetit 2,684). Härte fast 6. Nach der im Original nachzulesenden optischen Unters. muß man an einen Andesin denken, der etwas Na-reicher ist als Ab_1An_1, im Durchschnitt etwa Ab_3An_2, während D. fast genau die eines Labradors der Zus. Ab_1An_1, oder (korrigiert) die eines Andesins Ab_5An_4 ist. Material für die chemische Analyse war nicht völlig frei von anhängender Lava und Magnetiteinschlüssen zu bekommen. Als Durchschnitt von 3 Analysen ergaben sich die Zahlen unter 1, rechnet man davon das Eisen, die Magnesia und das Wasser als nicht zu dem Mineral gehörig ab, so erhält man die Zahlen unter 2:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	52,77	Sp.	29,50	0,65	0,17	0,05	10,66	5,40	0,74	0,36	100,30
2.	53,26	—	29,78	—	—	—	10,76	5,45	0,75	—	100,00.

Hieraus folgt die Formel $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$, während der Labrador (Ab_1An_1) $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$ und der Andesin (Ab_3An_1) $3Na_2O \cdot 4CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 22SiO_2$ hat. Im Original nachzulesende Erörterungen führen die Vff. dazu, daß das Linosamineral der Repräsentant einer bestimmten, bisher unbekannten triklinen Feldspatreihe sein könnte, welche durch das gemeinsame Auftreten von Albit-, Kalkanorthit- u. Natronanorthitmolekülen charakterisiert sein würde. Wird die spärliche Kalimenge zum Natron gerechnet u. der Kalk-, resp. Natronanorthit als Can, resp. Nan bezeichnet, so hätte der Feldspat die Zus. $Ab_8Can_{10}Nan_1$. Bestätigen sich die Annahmen, vor allem die von der Existenz eines Natronanorthits, so muß das Linosamineral einen neuen Namen erhalten, als welchen die Vff. *Anemousit* vorschlagen. Im Carnegie Geophysical Laboratory wurde 1905 die trikline Form von $Na_2Al_2Si_2O_8$ erhalten mit $D.^{25}$ 2,571; man kann dieselbe (LEMBERG, THUGUTT) als Natronanorthit bezeichnen, doch steht dieser Name nicht in Übereinstimmung mit der sonst in der Feldspatgruppe gebräuchlichen Bezeichnungsweise und trägt auch der Bedeutung nicht Rechnung, welche die Feldspatspezies haben würde, wenn sie sich als dem Albit, Anorthit und Orthoklas gleichwertig im Auftreten erweisen sollte. Aus diesen Gründen möchten Vf. den selbständigen Namen *Carnegieit* u. das Symbol Cg anwenden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 52—70. Januar. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

Frank A. Perret, *Beobachtungen am Vesuv während der jetzigen Ruheperiode.* Vf. macht auf die Wichtigkeit laufender Temperaturbestst. und der Unters. der *Fumarolen* aufmerksam. Für letzteren Zweck gibt er folgende Feldausrüstung an: CO_2 wird mit Kalkwasser, H_2S mit Bleiacetatpapier nachgewiesen. Auf SO_2 wird mit einer Mischung von 2 Nitroprussidnatrium, 5 Zinkchlorid und 3—4 Ferrocyannatrium geprüft. Diese Mischung gibt einen hellgelben, lichtbeständigen Nd., der, auf Filtrierpapier gespritzt und mit Ammoniak befeuchtet, durch den Einfluß von SO_2 eine purpurrötliche Farbe annimmt, von HCl und HF aber nicht verändert wird. Zum Nachweis von HCl wird einfach ein Glasstab in Silbernitratlsg. getaucht, den Dämpfen ausgesetzt und in verd. HNO_3 gebracht. — Bei den Fumarolen ist zwischen primären und sekundären zu unterscheiden, erstere sind an der Ausbruchstelle gelegen, sind meist sehr heiß und haben wechselnde, nicht selten ansteigende Temp., letztere entstehen in Lavarissen fern von der Ausbruchsstelle und sind meist rasch vergänglich. Nach dem letzten großen Ausbruch hingen an den inneren Kraterwänden gewaltige Massen losen Materiales, die oft lawinenartig in den Krater hinabstürzten und dann als riesige Staubwolke herausgeschleudert wurden, so daß vielfach angenommen wurde, es hätten neue Eruptionen stattgefunden. Oft waren die Wolken ganz ähnlich den nuées ardentes, obwohl weder Wasserdampf, noch hohe Temp. oder elektrische Kraft im Spiele war. Durch die Beobachtung der Fumarolentätigkeit glaubt Vf., es würde möglich sein, zu einer Vorhersage neuer Ausbrüche zu kommen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 413—30. November 1909. Neapel.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. Stern, *Analytische Chemie (Gewichts- und Maßanalyse).* Bericht über Fortschritte vom Mai bis Dezember 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 39—48. 15/1.) BLOCH.

V. Rothmund und **A. Burgstaller**, *Über die Bestimmung der Perchlorate durch Reduktion mit Titanosalzen.* Im Gegensatz zu den Angaben von STÄHLER (Chem.-Ztg. **33**. 759; C. **1909**. II. 1008) erweist sich nach einer nochmaligen systematischen Prüfung eine Titanolsg. auch bei mehrstündigem Kochen als vollkommen beständig, wenn durch Leiten von CO_2 über den Kolben, in dem sich die Lsg. befindet, während des Kochens der Luftsauerstoff ferngehalten wird, und die Best. des Perchlorats durch Rücktitration des unveränderten Titanosalzes (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 108; C. **1909**. I. 1831) als brauchbar. — Die von STÄHLER vorgeschlagene Anwendung des *Nephelometers* zur Chlorbest. nach der Reduktion ist in vorliegendem Fall nicht empfehlenswert, da die zu untersuchenden Lsgg. durch kolloide oder suspendierte Titansäure stets mehr oder weniger getrübt sind; die Titration nach VOLHARD (vgl. ROTHMUND, BURGSTALLER, Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 330; C. **1909**. II. 1587) ist einfacher und auch bei sehr kleinen Cl-Mengen noch sehr genau. (Chem.-Ztg. **33**. 1245. 27/11. 1909.) BUSCH.

William M. Dehn, *Analyse von Gemischen der Halogensäuren.* II. (vgl. DEHN, (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 525. 1220; C. **1909**. II. 383; **1910**. I. 248). Die vom Vf. empfohlene Methode zur *Analyse einer zwei Halogenionen enthaltenden Lsg.* beruht auf einer gravimetrischen und einer volumetrischen Best. Man fällt die Halogene durch $AgNO_3$ u. titriert den Überschuß des $AgNO_3$ nach VOLHARD. Bezeichnet man mit a die Menge des verbrauchten $AgNO_3$, mit b das Gesamtgewicht des Halogensilbers, so berechnet sich z. B. bei Best. von Cl und Br nach den Gleichungen: $Cl = 0{,}8817\,a - 0{,}7976\,b$, $Br = 1{,}7976\,b - 1{,}5166\,a$.

Die Methode ist auch für Gemische von drei Halogenen anwendbar, wenn eines besonders bestimmt werden kann. Die Gleichungen zur Berechnung lauten allgemein:

$$\text{Cl—Br(J)}\begin{cases} Cl = 0{,}8817\,a - 0{,}7976\,b\ (+0{,}2954\,J) \\ Br = 1{,}7976\,b - 0{,}5166\,a\ (-1{,}2951\,J) \end{cases}$$

$$\text{Cl—J(Br)}\begin{cases} Cl = 0{,}5358\,a - 0{,}3877\,b\ (-0{,}2280\,Br) \\ J = 1{,}3877\,b - 1{,}1706\,a\ (-0{,}7720\,Br) \end{cases}$$

$$\text{Br—J(Cl)}\begin{cases} Br = 2{,}3501\,a - 1{,}7004\,b\ (-0{,}4386\,Cl) \\ J = 2{,}7007\,b - 2{,}9851\,a\ (+3{,}3857\,Cl) \end{cases}.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1273—75. Dez. 1909. Seattle, Wash. Chem. Lab. of the Univ. of Washington.) ALEXANDER.

Lüppo-Cramer, *Nachweis von Chloridspuren in der Gelatine.* Läßt man 10%ig. Gelatinelsg. auf einer Glasplatte erstarren und bringt dann einige Tropfen $AgNO_3$-Lsg. auf die Platte, so entsteht auch bei Ggw. geringer Chloridmengen in der Gelatine zunächst keinerlei Trübung; nach einiger Zeit bildet sich jedoch außerhalb des Tropfen ein zuerst opalisierender, nach u. nach immer trüber werdender Kreis, der in einigen Stunden einen Durchmesser bis zu 1 oder 2 cm erreichen kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 249—50. November 1909. Frankfurt a. M.) HENLE.

Atherton Seidell, *Die Bestimmung von Jod in der Schilddrüse.* Vf. hat die Verss. von RIGGS (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 710; C. **1909**. II. 861) nachgeprüft und kommt zu folgenden Resultaten: Die von RIGGS empfohlene Reduktion des angeblich gebildeten Jodats ist nicht nötig, die Verluste bei dieser Operation sind größer, als der Verlust durch Jodatbildung. Zugesetztes Jodat wird sogar bei der Ausführung nach BAUMANN reduziert. Bei Ausführung der Best. muß eine klare, ruhige Schmelze entstehen; beim Ansäuern muß Jodverlust durch

die CO_2-Entw. vermieden werden. CCl_4 statt Chlf. gab gute Resultate. Die Farbe der Lsg. wird am besten mit der von Fuchsin S in salzsaurer Lsg. verglichen, doch sind für CCl_4 andere Vergleichslsgg. nötig, als für Chlf., da das CCl_4 durch dieselbe Menge J stärker gefärbt wird, als $CHCl_3$. Die Differenzen im J-Gehalt vor und nach der Reduktion bei RIGGS erklären sich wahrscheinlich daraus, daß dieser die Lsgg. nicht völlig extrahiert hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1326 bis 1329. Dez. 1909. Washington, D. C. Div. of Pharm. U. S. Public. Health and Marine-Hospital Service, Hygienic. Lab.) ALEXANDER.

David Lloyd Howard und **J. Bristowe P. Harrison**, *Über die Bestimmung des Antimons in seinen Schwefelpräparaten.* Die Vff. haben eine rasche und genaue Methode ausgearbeitet, welche gestattet, sowohl das Sb als den S in derselben Probe zu bestimmen. Sie schm. das Sulfid mit Na_2O_2, wodurch Sb in Natriummetantimoniat übergeführt wird, welches nach Lsg. und nach Reduktion zur niedrigeren Oxydationsstufe mittels Jodlsg. titriert wird. Der so zu H_2SO_4 oxydierte S wird als $BaSO_4$ gefällt.

Antimonium sulphuratum und Goldschwefel. Man mischt etwa 0,5 g Substanz in einem Nickeltiegel von 60 ccm Inhalt innig mit 4 g reinem Na_2CO_3, fügt 4 g Na_2O_2 zu, mischt wieder durch, bedeckt das Ganze mit einer dünnen Schicht Na_2O_2, erhitzt den bedeckten Tiegel vorsichtig mit einer kleinen Flamme, welche nach Beginn der Rk. vergrößert wird, bis der Tiegelinhalt eine homogene Schmelze bildet, hält einige Minuten auf dieser Temp., wäscht nach dem Erkalten den Tiegeldeckel in ein Becherglas ab, bringt den Tiegel selbst in das Becherglas, füllt ihn mit h. W., erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Gasentw. aufhört, wäscht den Tiegel mit möglichst wenig W. aus dem Glas heraus, fügt 25 ccm konz. HCl zur Abstumpfung der Soda, weitere 15 ccm HCl und 1 g gepulvertes $KClO_3$ zu, wobei stets ein Trichter überzudecken ist, erhitzt den Inhalt des Becherglases bis zur vollständigen und klaren Lsg. und bis zum Austreiben von allem freien Cl über der Bunsenflamme, kühlt u. bringt auf ein bestimmtes Volumen (etwa 250 ccm). — Zur *Best. des Antimons* gibt man zu 100 ccm der Lsg. (entsprechend 0,2 g Substanz) 1 g gepulvertes Kaliummetabisulfit, erhitzt gelinde, bis sämtliches SO_2 entwichen ist, fügt einige Tropfen Phenolphthaleinlsg. zu, ziemlich starke Natronlauge bis zur dauernden Rotfärbung, dann Weinsäurelsg., bis der gebildete Nd. sich wieder gel. hat, kühlt, fügt etwa 3 g festes Na-Bicarbonat zu u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. (1 ccm = 0,006 g Sb). — Zur *Best. des Schwefels* erhitzt man 50 ccm der klaren Lsg. zum Kochen und fällt in üblicher Weise mit überschüssigem $BaCl_2$. — Die Best. von Antimonschwarz erfolgt in gleicher Weise, doch wendet man hier nur je 3 g Na_2CO_3 u. Na_2O_2 auf 0,5 g Substanz an. (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 142—43. Juli 1909.) BLOCH.

V. Schenke, *Zwei maßanalytische Methoden zur Bestimmung von Kalk und Magnesia, sowie von Kalk allein für technische Zwecke.* Das Verfahren dient zur Best. des CaO- und MgO-Gehaltes in gebranntem CaO, im Graukalk, Rohkalken, Mergel, Scheideschlamm etc. I. Es wird das Material so weit zerkleinert, daß es durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite hindurchgeht. Von Ätzkalk werden dann 2,5 g, von Rohkalk und Mergel etc. 5 g mit 125 ccm n. HCl in einem langhalsigen Meßkolben von 250 ccm Inhalt auf dem sd. Wasserbade wenigstens $^1/_2$ Stde. lang digeriert; nach dem Erkalten wird aufgefüllt und filtriert. Der Überschuß an HCl wird in 50 ccm des Filtrates in der Kälte mit $^1/_2$-n. KOH unter Aufkochen kurz vor dem Neutralisationspunkte zurücktitriert. II. Zur Best. des CaO allein benutzt Vf. das Verf. von BALTHASAR (Chem.-Ztg. **33**. 646; C. **1909**. II. 150), nur wird eine größere Einwage (5 g) und eine nur halb so starke ($^1/_{20}$-n.) Permanganatlsg.

verwendet. Der Unterschied von I. und II. × 5/7 entspricht dem MgO-Gehalte der Substanz. Ob das Verf. zu I. auch für Zement geeignet ist, ist noch nicht entschieden. Wenn hierbei genau nach Vorschrift gearbeitet wird, kann sich nur wenig SiO_2 lösen, die beim Zurücktitrieren der S. mit Lauge um so weniger stören kann, als die annähernd neutralisierte Fl. erst aufgekocht und dann fertig titriert wird. Bei Ggw. von viel P_2O_5 ist Verf. II. nicht anwendbar; zur Trennung der P_2O_5 vom CaO benutzt Vf. die Abscheidung des CaO als Gips (GLASER, Ztschr. f. angew. Ch. **1889**. 636 u. Chem.-Ztg. **1889**. 1505). (Chem.-Ztg. **33**. 1313—14. 16/12. 1909. Breslau. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Philip E. Browning und **Edwin I. Roberts**, *Der Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 45—46. Januar. — C. **1909**. II. 2198.) BUSCH.

W. Schoeller und **W. Schrauth**, *Zur gravimetrischen Bestimmung des Chroms. Ein Beitrag zur quantitativen Hydrolyse der Sesquioxyde.* Während *Anilin* eine k., verd. Chromlsg., namentlich bei Ggw. von Ammoniumsalzen, kaum zu verändern vermag, fällt beim Aufkochen das Cr quantitativ als Hydroxyd aus (vgl. ALLEN, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 421; C. **1903**. I. 1373). Der so erhaltene Nd. besitzt in seinem Äußeren dieselben schönen Eigenschaften wie der nach den Methoden von SCHIRM oder STOCK (Chem.-Ztg. **33**. 877; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 548; C. **1909**. II. 1009; **1900**. I. 690) erhaltene. Die nach dem Auswaschen und Glühen erhaltenen Chromwerte stimmen mit den Titrationswerten der entsprechenden Chromatlsgg. vielfach genau überein, selbst dann, wenn in den Lsgg. Alkalisalze vorhanden sind; die Fällung mit Anilin ist demnach als die genaueste aller bisher bekannten gravimetrischen Chrombestimmungsmethoden anzusehen. — Zur Ausführung wird eine neutrale Lsg. des Cr-Salzes, die 0,1—0,2 g Metall enthält und auf ca. 300 ccm verd. ist, zum Sieden erhitzt und in drei Portionen mit je 1 ccm Anilin versetzt; man läßt die Lsg. noch 5 Minuten sieden und dann den feinkörnigen Nd. auf dem Wasserbade absitzen.

Da die Methode auch bei Ggw. von zweiwertigen Mn-Salzen gute Ergebnisse liefert, ist sie auch zur *Trennung von Chrom und Mangan* zu empfehlen. Das letztere wird am besten in einer besonderen Portion bestimmt; doch scheinen auch für die Fällung des Cr im Manganfiltrat nach Reduktion des überschüssigen Ammoniumpersulfats keine besonderen Schwierigkeiten vorhanden zu sein. (Chem.-Ztg. **33**. 1237. 25/11. 1909. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Anton Skrabal, *Die geschichtliche Entwicklung der maßanalytischen Eisenbestimmungsmethoden.* Zusammenstellung und Beurteilung der Eisenbestst. vom Standpunkte des Historikers aus. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 1—3. [6/11. 1909] Vortr. v. d. Plenarvers. d. Ver. österr. Chemiker.) HEIDUSCHKA.

W. Heike, *Maßanalytische Manganbestimmungen.* Vf. beschreibt eingehend die Verff. von VOLHARD-WOLFF, PROCTER SMITH, das *Chlorat* u. *Persulfatverfahren*, und gibt Ratschläge für die praktische Ausführung. (Stahl u. Eisen **29**. 1921—30. 8/12. 1909. Freiberg i. S. Eisenhüttenlab. d. K. Bergakad.) ALEFELD.

J. F. Sacher, *Zur maßanalytischen Bleibestimmung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.* Vf. vermochte mit dem von BOLLENBACH (Chem.-Ztg. **33**. 1142; C. **1909**. II. 1944) angegebenen Verf., auch mit der neuerdings angegebenen Abänderung (l. c.), keine zuverlässigen Ergebnisse zu erhalten. Zwar gelang es ihm, unter genau gleichen Bedingungen scharf übereinstimmende Zahlen, wie BOLLEN-

BACH, zu erhalten, doch ist daraus nicht auf die Brauchbarkeit des Verf. für alle Fälle zu schließen. Es liegt dies daran, daß mit steigender Menge des zugesetzten NaOH immer weniger $Pb(NO_3)_2$ zur Reduktion ein und derselben Menge $KMnO_4$ erforderlich ist, vermutlich weil ein Teil des dabei entstehenden (vermeintlichen) Bleisesquioxyds durch das NaOH wieder in Na-Plumbat verwandelt wird. Da man nicht weiß, wieviel NaOH der zu untersuchenden Bleilsg. zuzufügen ist, um das Pb als $Pb(OH)_2$ zu fällen, und dieses eben wieder zu lösen, wird man stes einen beträchtlichen Überschuß an NaOH nehmen müssen. Enthält die NaOH außerdem Carbonat, so bildet dieses basisches Pb-Carbonat, das in der stark verd. NaOH nicht mehr l. ist und somit der quantitativen Best. entgeht. (Chem.-Ztg. **33**. 1321—22. 18/12. 1909. Düsseldorf. Lab. d. Farbwerke A.-G.) RÜHLE.

W. Becker, *Zum Quecksilbernachweis im Harn.* Vf. hält die FARUPsche und SCHUMACHER-JUNGsche Methode zum Quecksilbernachweis für genauer als wie die von STICH (Pharmaz. Ztg. **54**. 833; C. **1909**. II. 2039) angegebene Abänderung der ALMÉNschen Methode, da sich bei ersteren $^1/_{10}$ mg Hg sehr genau nachweisen und zur Wägung bringen lassen. Bei Benutzung der BUNGEschen Wagen lassen sich Wägungen bis auf $^1/_{200}$ mg genau ausführen. (Pharmaz. Ztg. **54**. 987. 15/12. 1909. Aachen.) ALEFELD.

Oskar Baudisch, *Quantitative Trennung mit „Cupferron“.* Diese Verb. ist *Nitrosophenylhydroxylaminammonium* und wird von E. MERCK in Darmstadt geliefert. Es bildet mit Fe und Cu innere komplexe Salze (vgl. Original!) und dient zur Trennung des *Kupfers und Eisens* von fast allen Metallen, unter Umständen auch des Fe vom Cu. Das Fe-Salz scheidet sich auf Zusatz einer wss. Lsg. von Cupferron zu einer HCl im Überschusse enthaltenden Eisenchloridlsg. in rotbraunen Flocken aus. Diese sind in Ä. ll. und krystallisieren daraus in granatroten, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus. Die acetonhaltige wss. Lsg. wird durch H_2S nicht verändert. 2-n. HCl verändert das Fe-Salz bei Zimmertemp. bei $^1/_4$-stdg. Stehen nicht merkbar, beim Erwärmen wird es aber unter B. von Nitrosobenzol zers. Gegen NH_3 und Na_2CO_3-Lsg. ist das Salz beständig, mit Laugen wird es zers. in Nitrosophenylhydroxylamin und Eisenhydroxyd. Das Cu-Salz scheidet sich auf Zusatz einer wss. Lsg. von Cupferron zu einer HCl im Überschusse enthaltenden Kupferchloridlsg. in weißgrauen Flocken aus, die in Ä. mit schwach gelber Farbe swl. sind. NH_3 löst es in der Kälte mit tiefblauer Farbe unter B. des komplexen Kupferammoniaksalzes; durch Abkochen oder Verdunstenlassen des NH_3 erhält man das Cu-Salz des Cupferrons als schwarzgraue Kryställchen wieder. Mit 2-n. HCl zers. es sich schon nach 5 Minuten bei Zimmertemp. Gegen k. Na_2CO_3-Lsg. ist es beständig. NH_3 und Laugen zersetzen es sofort. Bei Benutzung des Cupferrons in der Analyse ist zu beachten, daß die Fällung immer bei Zimmertemp. erfolgt, und daß stets ein Überschuß an Cupferron anzuwenden ist, da ein solcher das Cu-Salz vor Zers. durch die S. schützt. Da aber freies Nitrosophenylhydroxylamin in saurer Lsg., besonders bei höherer Temp. durch Oxydation leicht in Nitrosobenzol, durch Reduktion in Diazobenzolchlorid (-sulfat etc.) übergeht, so empfiehlt es sich, den Nd. sofort nach der Fällung abzusaugen, mit k. W. nachzuwaschen (Entfernung der noch in Lsg. befindlichen Metalle) und dann mit NH_3, bezw. beim Cu-Salz mit Na_2CO_3-Lsg. überschüssiges Cupferron zu entfernen. Der Wert des Cupferrons liegt in der scharfen und schnellen Trennung des Fe und Cu von fast allen anderen Metallen. Einige Beispiele und Hinweise, wann Fällungen von Cu und Fe mit Cupferron vorteilhaft sein dürften, schließen sich an. (Chem.-Ztg. **33**. 1298—1300. 14/12. 1909.) RÜHLE.

F. J. Metzger und **C. E. Taylor**, *Eine neue maßanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Niob bei Gegenwart von Tantal und ihre Anwendung zur Analyse von Niobmineralien.* (Chem. News **100**. 257—59. 26/11. 270—72. 3/12. 1909. — C. **1909**. II. 753.) BUSCH.

E. Schürmann und **Hans Arnold**, *Über ein neues Verfahren zur Analyse von Bronzen, Messing und ähnlichen Legierungen (2. Mitteilung) und über die elektrolytische Bestimmung von Zinn in Legierungen.* Das früher beschriebene Verf. (Chem.-Ztg. **32**. 886; C. **1908**. II. 1290) läßt sich auf Legierungen, die etwa 40—50% Cu, 45—55% Sn und 5 und mehr % Sb enthalten, anwenden, wodurch die nicht ganz glatt durchführbare Trennung der Metalle im Chlorstrome umgangen werden kann. Es wird 1 g der feingepulverten Legierung in 5 ccm etwa 50%ig. Weinsäure und 4 ccm HNO_3 (D. 1,4) vorsichtig gel., noch 5 ccm HNO_3 (D. 1,4) hinzugefügt, mit 25 ccm W. etwa auf 40 ccm Gesamtflüssigkeit aufgefüllt und das Cu, wie früher (l. c.) angegeben, elektrolytisch abgeschieden. Das Filtrat vom Cu wird mit KOH alkal. gemacht und Spuren Cu mit der eben nötigen Menge Schwefelalkali ausgefällt. Das Filtrat vom CuS wird mit H_2SO_4 neutralisiert, mit 50 ccm 10%ig. Oxalsäurelsg. angesäuert und das Sb mit H_2S in der Siedehitze gefällt. Sn wird aus schwach essigsaurer Lsg. in der Wärme mit H_2S gefällt. Um die elektrolytische Abscheidung des Sn im Filtrate vom Sb ohne vorherige Ausfällung zu ermöglichen, dampft man das Filtrat auf etwa 150 ccm ein, neutralisiert mit KOH, fügt darauf noch 2 ccm 50%ig. KOH hinzu und elektrolysiert bei 5 Volt und 5 Ampère. Da sich die Lsg. erwärmt, ist das verdampfende Wasser zu ersetzen. Zur Abscheidung von 0,5 g Sn sind 3—4 Stdn. nötig. Verwendung von NH_3 ist während des Ganges der Analyse durchaus zu vermeiden, da sich das Sn sonst schwammig abscheidet, und Zinnsäure reichlich ausfällt; dafür ist KOH anzuwenden, da nur das ll. komplexe Kaliumzinnoxalat beständig ist, während bei Verwendung von NaOH die Elektrolyse des Sn unter Abscheidung von Zinnsäure verläuft. Ggw. von Nitraten u. Tartraten schadet nichts. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 470—73. Abt. 5. [Allgem. Chem.].) RÜHLE.

E. Schürmann, *Bestimmung des Phosphors in Bronzen, Messing und messingähnlichen Legierungen bei Gegenwart von Arsen.* Bisher wurden solche Legierungen mit HNO_3 behandelt, die Lsg. durch wiederholtes Eindampfen mit HCl von HNO_3 befreit und nun die P_2O_5 nach FINKENER mit Molybdänmischung gefällt. HINRICHSEN u. FRANK (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 293; C. **1908**. I. 1327) haben gezeigt, daß bei Ggw. von As ein Teil davon mit ausgefällt wird. Die bisher angewendeten Verff. zur Trennung des As von der P_2O_5 sind mehr oder weniger ungeeignet. Gute Ergebnisse liefert folgendes Verf., das auf der Beständigkeit der P_2O_5 gegen nascierenden H beruht, u. das zunächst auf Lsgg. (entsprechend einer Einwage von 2 g Bronze) angewendet wurde, deren Zus. derjenigen von Bronzen entspricht. Es wurden in die 100 ccm betragende, 20 ccm konz. HCl enthaltende Lsg. unter Kühlung u. Umschütteln allmählich 1 ½ g Zinkmagnesium eingetragen, ¼ Stde. auf ein Wasserbad gestellt, filtriert und mit w., HCl-haltigem W. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 20 ccm wss. SO_2 versetzt, die SO_2 weggekocht und in der etwa 100 ccm betragenden Lsg. etwa noch vorhandene Spuren As mit H_2S gefällt; das Filtrat hiervon wird eingedampft, mit wenig HCl-haltigem W. aufgenommen und die P_2O_5 wie üblich nach FINKENER gefällt. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 474—76. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

A. Hanisch, *Ergebnisse der mechanisch-technischen Prüfungen von Portlandzementen in den Jahren 1906—1908.* Die Ergebnisse der nach den vom öster-

reichischen Ingenieur- und Architektenverein aufgestellten Normen ausgeführten Prüfungen werden, tabellarisch angeordnet, angegeben. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Prüfung auf Raumbeständigkeit gewidmet. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **19**. 129—42.) RÜHLE.

E. Rupp und F. Lehmann, *Zur Bestimmung von Verseifungszahlen.* Man erhitzt, um Verdampfungsverluste auszuschließen, ca. 40 Tropfen des Öles oder Fettes in enghalsigen Glasstöpselflaschen von 100—125 ccm Inhalt 25—30 Min. mit 25 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH in der Zinnbüchse eines Infusoriums im sd. Wasserbad. Den Stöpsel bindet man mit Bindfaden fest. Bei Ölen, die sich mit der Lauge nicht mischen, muß man zuweilen die Flaschen vorsichtig umschwenken, bis am Boden keine Seifenschlieren mehr wahrnehmbar sind. Der Flaschenhals darf weder durch Fett, noch durch Lauge benetzt werden. Nach dem Abkühlen titriert man mit $^1/_2$-n. S. zurück. Die Resultate stimmen mit den in üblicher Weise ausgeführten Kontrollproben überein.

Zur Herst. einer farblos bleibenden alkoh. Lauge löst man 35 g Kalium hydricum alcohole depur. in 30 g W., gibt die erkaltete Lsg. zu der in einem Meßkolben befindlichen Hauptmenge 95%ig. A., spült mit 95%ig. A. nach, schüttelt tüchtig um u. füllt bis zur Marke auf. Nach einem Tag kann die Lauge abgehoben werden. Durch Erhitzen am Steigrohr auf dem Wasserbad $^1/_2$ Std. wird die Titerbeständigkeit wesentlich erhöht. (Apoth.-Ztg. **24**. 972—73. 29/12. 1909. Königsberg. Pharm.-chem. Inst.) ALEFELD.

Hugo Milrath, *Über eine der Beilsteinschen Reaktion ähnliche Erscheinung.* Ganz reiner freier oder salpetersaurer *Harnstoff*, desgleichen reiner *Sulfoharnstoff* und mehrmals umkrystallisiertes *Rhodanammonium* gibt, mit der Kupferoxydperle in die Flamme gebracht, eine starke Grünfärbung, die sich von der bei der BEILSTEINschen Rk. auf Halogene erhaltenen nur dadurch unterscheidet, daß das auftretende Grün fahler und heller und beim Harnstoff von weißen, sprühenden Teilchen durchsetzt ist und nicht so lange anhält wie bei halogenhaltigen Präparaten. Da nur bei stickstoffhaltigen Körpern diese Erscheinung beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, daß sich dabei Cyankupfer bildet, welches auch die grüne Flammenfärbung hervorruft. — Da NOELTING und TRAUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3064; C. **91**. I. 265) dasselbe schon bei gewissen Oxychinolinen beobachteten, hat Vf. auch andere ähnlich gebaute Verbb. untersucht. Mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, zeigten folgende Grünfärbung: *Picolinsäure, Chinolinsäure, α-Methylpicolinsäure, Dipicolinsäure, α-Oxynicotinsäuremethylester, Chinaldinsäure* und in geringem Maße auch *Nicotinsäure*; keine Grünfärbung zeigten Chinolin, Isochinolin, Isonicotinsäure, Cinchoninsäure, Cinchomeronsäure, Methylanthranilsäure, Apophyllensäure und Papaverinsäure. Die α-Stellung der Hydroxyl-, bezw. Carboxylgruppen zum N scheint also die Grünfärbung zu befördern. — Das *Oxychinolin* zeigte bereits beim Verbrennen auf dem Platindraht auch ohne Anwendung einer Kupferoxydperle die Grünfärbung. (Chem.-Ztg. **33**. 1249. 30/11. 1909. Prag. Lab. d. Univ.) BUSCH.

H. Pellet, *Vorschläge bezüglich der Annahme einer internationalen Methode für die Analyse von Rüben- und Rohrzuckermelassen, für Klärung, Wasserbestimmung, Aschenbestimmung, Polarisation vor und nach der Inversion und Bestimmung der reduzierenden Zucker.* Zusammenstellung der Verff., die allgemein zur Best. der scheinbaren Reinheit, der wahren Reinheit, des Salzquotienten, der organischen Stoffe und ihres Verhältnisses zu den Salzen angewendet werden sollten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 473—77. Nov. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Bestimmung der Trockensubstanz in den Produkten der Rüben- und Rohrzuckerfabrikation und der Raffinerie.* App. und Vorschriften für die Best. der Trockensubstanz. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 471—73. Nov. 1909.)

FRANZ.

Joseph Langer, *Beurteilung des Bienenhonigs und seiner Verfälschungen mittels biologischer Eiweißdifferenzierung.* Die Spaltung des Rohrzuckers zu Invertzucker im Honig erfolgt durch Enzyme. Um mittels der enzymatischen Kraft Anhaltspunkte für die Beurteilung echter Bienenhonige, ihrer Fälschungen, sowie von Kunsthonigen zu gewinnen, wurden verschiedene Honigsorten mit Ä. gefällt; der Nd. enthält die Enzyme u. wurde zu den Verss. angewendet. Bestimmte Grundlagen für die Beurteilung des Honigs ließen sich jedoch dadurch nicht ermitteln, weshalb Vf. sich die Frage stellte, ob durch Anwendung der *serologischen Eiweißdifferenzierung* die Beurteilung möglich sei. Zur Gewinnung des *Honigeiweißes* für Injektionen wurde eine abgewogene Honigmenge 24 Stdn. dialysiert und aus dem Dialysat mit $(NH_4)_2SO_4$ das Eiweiß gefällt. Die vom $(NH_4)_2SO_4$ durch Dialyse befreite Lsg. des Eiweißes wurde mit 1% Toluol bei 40° eingeengt oder direkt für die Injektion verwendet. Sie ruft bei Kaninchen eine Antikörperbildung hervor, welche mit ihren Antigenen im Honige Präcipitationen geben. Letztere treten in den Honiglsgg. immer erst bei einem gewissen Verdünnungsgrade auf, steigen bei weiteren Verdünnungen auf eine gewisse Höhe und nehmen bei noch weiteren Verdünnungen allmählich wieder ab. Bei den stärkeren Honigverdünnungen vermögen Antigen- und Zuckergehalt in hemmender Weise einzuwirken.

Honigeiweißlsgg. werden durch Bienenextraktimmunserum immer präcipitiert; auch hier wirken die stärkeren Konzentrationen der Honigeiweißlsg. hemmend. Honigeiweißimmunsera geben mit den wss. Extrakten von Köpfen u. Bruststücken frisch getöteter Bienen oder ganzer Bienenmaden Ndd.; Futtersaftverdünnungen werden ebenfalls präcipitiert. Honigeiweiß- und Bienenextraktimmunsera ergeben mit den wss. Extrakten von Blüten u. Samen honigender Pflanzen (Akazie, Esparsette, Linde, Phacelia) niemals Ndd. Ein mit Buchweizenhonigeiweiß injiziertes Kaninchen lieferte ein Serum, das mit Buchweizenhonigverdünnungen die charakteristische Präcipitinkurve ergab, während es den wss. Extrakt des Buchweizensamens nicht präcipitierte. Durch Verfütterung von Rohrzucker an einen Bienenschwarm auf leeren Bau wurde ein „Fütterungshonig" gewonnen, der verschieden starke Präcipitation gab. Die hohe Spezifität der Honigeiweißimmunsera für das Bieneneiweiß geht unter anderem daraus hervor, daß ein vom Vf. im Sommer 1908 gesammelter Honig der Erdhummel von Bienenhonigimmunseris nicht präcipitiert wurde. Im eingetragenen Blütenstaube („Bienenbrote") finden sich dieselben Eiweißkörper wie im Honige; der höhere Eiweißgehalt des Bienenbrotes macht letzteres zur Gewinnung des Eiweißes für Injektionszwecke geeigneter als den Honig. 100 g Pollen enthalten 5,6 g in W. l. Eiweiß, d. i. ca. 15-mal mehr als der Honig.

Zum Nachweise des Antigens behufs Beurteilung des Honigs werden kandierte Honige bei 45—50° verflüssigt und 10 g des Honigs in 10 ccm W. gel. Die Lsg. wird filtriert; 10 ccm davon werden durch 24 Stdn. gegen 2—3-mal gewechseltes destilliertes W. dialysiert. Die erhaltenen Dialysenrückstände sind zuckerfrei, werden nochmals filtriert u. davon Verdünnungen hergestellt, mit denen die Präcipitationen angestellt werden. Jeder Eingriff, der eine Denaturierung der Eiweißkörper herbeiführt, vernichtet oder vermindert die Präcipitierbarkeit, z. B. Erhitzen der Honige auf 70° und höher; Honige, die durch Schleudern noch nicht verdeckelter Waben gewonnen werden, sind wasserreich und eiweißärmer, vergären leicht und erleiden hierbei Einbuße an Eiweiß. Gegenüber normalen Honigen bieten sie immer eine Herabsetzung ihrer Präcipitationsgröße. (Arch. f. Hyg. **71**. 308—30. Graz.)

PROSKAUER.

H. Höft, *Fettgehalt und spezifisches Gewicht der Milchtrockensubstanz.* Es wird zu der Mitteilung WITTES (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18.** 464; C. **1909.** II. 1900) bemerkt, daß bereits JOHANNES NISIUS („Kleine Tafeln zur Berechnung der abgekürzten Milchuntersuchung", Verlag von M. HEINSIUS Nachf. in Leipzig, u. Milch-Ztg. **22.** 272 u. 799 [1893]) aus den FLEISCHMANNschen Formeln eine Formel zur Berechnung der D. der Milchtrockensubstanz aus dem Fettgehalt der Trockenmasse abgeleitet und danach berechnete Tabellen veröffentlicht hat. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18.** 763. 15/12. 1909. Kiel.) RÜHLE.

C. Mai und **S. Rotenfußer**, *Beiträge zur Kenntnis der Lichtbrechung des Chlorcalciumserums der Milch.* Das Verf. von ACKERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13.** 186; C. **1907.** I. 995; vgl. auch Vff., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16.** 7, und ROTHENFUSZER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18.** 353) ist an Hand eines ausgedehnten, tabellarisch geordneten Untersuchungsmateriales (vgl. Original!) nochmals einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Es ist von CORNALBA (Revue gén. du Lait **7.** 33 u. 56 [1908]) nachgewiesen worden, daß die Summe der fett- u. caseinfreien Trockenmasse (der gel. Stoffe des Serums) nahezu konstant ist; sie schwankt zwischen 5,96 u. 6,26% u. beträgt im Mittel 6,15%. Hiermit ist ein Mittel zum Nachweise einer Wässerung von Milch gegeben, da diese Trockenmasse bereits durch eine 5%ig. Wässerung auf 5,8%, durch eine 10%ig. auf 5,5% herabgedrückt wird. Diese Erfahrungen CORNALBAS entsprechen den beim Studium des Lichtbrechungsvermögens des Milchserums gemachten Erfahrungen der Vff. durchaus. Vor der Best. der gel. Stoffe des Serums verdient aber die Best. der Lichtbrechung wegen ihrer schnelleren und sicheren Ausführung den Vorzug, wenn es sich um die Überwachung des Marktmilchverkehrs handelt. Zu gleich günstigen Ergebnissen gelangen auch andere Autoren (KREIS, J. MC CRAE, WAGNER, TEICHERT, SIDERSKY, vgl. Original!). Die abweichenden Ergebnisse HENKELS (Molkerei-Ztg., Berlin, **18.** 613 [1909]) können hieran nichts ändern, da die von ihm untersuchten Proben nicht als „Milch" im nahrungsmittelchemischen Sinne aufzufassen sind.

Die Verss. der Vff. bestätigen aufs neue, daß die Lichtbrechung des $CaCl_2$-Serums von allen hier in Frage kommenden Werten innerhalb einer gewissen Zeit den geringsten Schwankungen unterliegt und somit das sicherste Mittel zur Erkennung von Wasserzusätzen zu Milch ist. Für die Beurteilung maßgebend ist stets nur die Differenz in der Brechung zwischen Probe und Vergleichsprobe (Stallprobe); überschreitet diese die bekannten natürlichen Schwankungen nach abwärts, so kann dies nur durch Wasserzusatz bewirkt sein. Eine Erniedrigung des Brechungsvermögens um 1,2 Skalenteile des Eintauchrefraktometers entspricht einem etwa 5%ig., eine solche um 2,5 Skalenteile einem etwa 10%ig. Zusatze. Natürlich lassen auch die absoluten Zahlen der Lichtbrechung schon gewisse Schlüsse zu, indes lassen sich feststehende Grenzzahlen ebensowenig wie für die anderen Werte, die für die Beurteilung in Betracht kommen, aufstellen. Bei der den Vff. zu Gebote stehenden Mischmilch gibt eine Brechung von 38 abwärts bereits zu einem Verdachte Anlaß, eine solche von 36,5 abwärts läßt sicher auf Wasserzusatz schließen. Zusammen mit den übrigen Befunden der Unters. lassen sich noch Wässerungen bis herab zu 4% nachweisen, bei Reihenunterss. und beim Eintreten der Nitratrk. sogar noch geringere. Bei ihren Unterss. haben Vff. Höchstschwankungen für die Lichtbrechung von 0,1—0,55, bzgl. 0,2—0,6 Skalenteilen festgestellt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß größere Schwankungen vorkommen; doch können die natürlichen Schwankungen der Lichtbrechung dem erfahrenen Sachverständigen Wasserzusätze niemals vortäuschen. Futterwechsel war ohne erkennbaren Einfluß auf die Lichtbrechung, die auch vom

Fettgehalt der Milch ganz unabhängig ist. Die Lichtbrechung geht mit der fettfreien Trockenmasse im allgemeinen, aber nicht stets parallel. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 737—63. 15/12. [8/11.] 1909. München. Amtliche Milchunters.-Stelle der Stadt. [Chem. Abt., als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrgs.- u. Genußmittel.].) RÜHLE.

W. Bremer und **R. Beythien**, *Über den Wert der gebräuchlichsten Verfahren zum Nachweise von Formaldehyd in Hackfleisch.* Bei Unters. von Hackfleischproben (S. 193) ergab sich, daß die auf Rotfärbung von fuchsinschwefliger S. beruhende Rk. auf Formaldehyd für den Nachweis dessen in Fleisch keinen Wert hat, da reines Fleisch, in gleicher Weise behandelt, in vielen Fällen eine zwar nur schwache, aber erkennbare Rotfärbung gibt. Weit bessere Ergebnisse wurden mit dem HEHNERschen Verf. erzielt, das kürzlich von v. FILLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 226; C. **1908**. II. 1127) nachgeprüft und von VORISEK (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 823; C. **1909**. II. 1083) zum Nachweise von Methylalkohol in Äthylalkohol verwendet wurde. Diesem Verf. ist unbedingt der Vorzug vor jenem zu geben, da es das schärfste ist, von der Gg. der meisten organischen Verbb. unbeeinflußt ist u. als Sonderverf. für Formalin gelten kann. Als Mangel haftet dem Verf. die geringe Haltbarkeit der Eiweiß-Eisenchloridlsg. an, weshalb es sich empfiehlt, stets Parallelverss. mit Formaldehydlsgg. bekannter Stärke anzustellen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 733—37. 15/12. [7/11.] 1909. Harburg a/E. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Horace W. Gillett, *Analysen und Reibungsprüfungen von Schmierfetten.* Bei der Unters. von Schmierfetten beachtet Vf. zunächst Geruch und Farbe der Probe — denn diese können Fingerzeige hinsichtlich der Zus. des Fettes liefern, und außerdem erfährt man dadurch, ob das Fett mit Nitrobenzol oder anderen ähnlichen Verbb. parfümiert ist —, dann auch das Verhalten beim Schmelzen, wobei das Fett zu einer klaren homogenen Fl. schmelzen soll. Für Fette, die unter 100° schmelzen, fand Vf. folgendes Verf. zur Best. des Schmelzpunktes am brauchbarsten: Man sticht mit Hilfe eines offenen Glasrohres von 0,4 cm Innendurchmesser und 8 cm Länge aus dem Fett einen Pfropf von 1 cm Länge heraus, befestigt das Glasrohr dann mittels Kautschukringes an einem Thermometer, so daß der Pfropf mit dem Hg-Gefäß sich in gleicher Höhe befindet, und taucht nun das so armierte Thermometer in ein mit W. gefülltes Becherglas, so daß das untere Ende des Pfropfes 5 cm von der Oberfläche des W. entfernt ist. Das W. wird dann in der Weise erhitzt, daß die Temp. in der Minute um 3—4° steigt; wenn der Schmelzpunkt erreicht ist, gleitet der Pfropf in dem Rohre aufwärts.

Die Konsistenz des Fettes bei 20° wurde mit Hilfe eines LEGLERschen Konsistenzmessers (Chem.-Ztg. **8**. 1657; C. **84**. 734) bestimmt. Zur Ermittlung des Flammpunktes wurde ein 50 ccm fassender, mit dem Fette gefüllter Porzellantiegel im Sandbade erhitzt, und zwar so, daß die Temp., die an einem in das Fett getauchten Thermometer abgelesen werden konnte, um 5° in der Minute stieg; als Flammpunkt wurde die Temp. angemerkt, bei welcher ein über den Tiegel hinweggeführtes, 3 mm langes Gasflämmchen ein Aufleuchten über die Oberfläche verursachte. Der Gehalt des Fettes an freier Säure wurde durch Titration an der in einem neutralen, mit Phenolphthalein versetzten Gemisch von A. und Ä. gelösten oder darin gut verteilten Probe bestimmt; bei Verwendung von 2,82 g Substanz entspricht jeder ccm $^1/_{10}$-n. KOH einem Prozent freier Säure, ber. als Ölsäure. Das einfachste und kürzeste Verf. zur Best. des Seifengehaltes ist die Veraschung des Fettes und die Berechnung des Seifengehaltes aus dem Ergebnis der Titration des zurückbleibenden Na_2CO_3, K_2CO_3 oder CaO; jeder ccm $^1/_2$-n. Säure ist äqui-

valent 0,1612 g Kalium-, 0,1535 g Natrium- und 0,1520 g Calciumstearat. Besteht die in dem Schmierfette enthaltene Seife zum Teil aus Harzseife, so erhält man bei der eben angeführten Best. nur niedrige Zahlen; in solchen Fällen muß man, wenn es auf äußerste Genauigkeit ankommt, die Fettsäuren aus den Seifen freimachen und das Harz nach der Methode von TWITCHELL bestimmen. Handelt es sich um Kali- oder Natronseife, so können diese direkt bestimmt werden, wenn man alles unverseifte und unverseifbare Fett im SOXHLETschen App. mittels Ä. entfernt und den Rückstand von der Ätherextraktion mit Alkohol auszieht; bei Ggw. von Kalkseife versagt jedoch dieses Verf. Die Natur der der Seife zugrunde liegenden Basen läßt sich nach den gewöhnlichen Methoden, noch schneller und eleganter nach dem mikrochemischen Verf. ermitteln. Den Gehalt der Asche des Fettes an solchen Substanzen, die keine Alkalien sind, erfährt man, wenn man vom Gesamtgewicht der Asche die durch Titration ermittelte Menge Alkali abzieht; mineralische Füllstoffe, wie Graphit, Talk etc., bleiben, falls Alkaliseifen zugegen sind, zurück, wenn man erst mit Ä., dann mit A. auszieht.

Die unverseifte, aber verseifbare Substanz wird am besten bestimmt durch Verseifung des äth. Auszuges mit alkoh. KOH; wenn kein Gemisch von Fetten vorliegt, geben Schmelzpunkt, Jodzahl und Brechungsvermögen der freien Fettsäuren Anhaltspunkte für die Natur des Verseifbaren. Kalkseife wird zerlegt durch Erhitzen mit verd. HCl, das Prod. wird ausgewaschen, die freie Fettsäure mittels alkoh. Kalis in Alkaliseife übergeführt und das Unverseifbare (Mineral- oder Harzöl, KW-stoffe) durch Ausziehen mit Ä. entfernt.

Zur Best. des Wassergehaltes in Schmierfetten, den Vf. zunächst in den nicht allzu dunkel gefärbten Objekten mittels wasserfreien $CuSO_4$ konstatiert, wird das Destillationsverf. mit Xylol und Scheidung des mit dem Xylol übergehenden W. vom KW-stoffe durch Zentrifugieren empfohlen.

Für eine Anzahl Handelsfette werden die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Werte angegeben.

Aus den vom Vf. angestellten Reibungsverss. hat sich ergeben, daß keine direkte Beziehung besteht zwischen irgend einer der analytisch ermittelten Konstanten und dem Schmiervermögen, obwohl — wie auch erwartet wurde — eine lose Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Schmiervermögen vorhanden zu sein scheint; allein aus dem Schmelzpunkt und ohne Berücksichtigung der übrigen physikalischen Konstanten und der chemischen Zus. läßt sich über den Schmierwert eines Fettes also nichts vorhersagen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 351—60. Juni [19/3.] 1909. CORNELL University.) HELLE.

H. Dunlop, *Holdes Probe und der Nachweis von Paraffinwachs etc. in Schmalz und anderen Fetten.* HOLDES Probe zum Nachweise von Mineralöl in fettem Öl kann auch zum Prüfen von Schmalz auf Paraffinwachs verwendet werden und ist hierzu nach Vfs. Ansicht geeigneter als die von SHREWSBURY (The Analyst **34**. 348; C. **1909**. II. 1083) vorgeschlagene. Es werden 0,3—0,35 g Fett mit 5 ccm etwa $^1/_2$-n. alkoh. KOH verseift und zu der h. Seifenlsg. nach und nach W., je etwa 1 ccm, zugefügt. Reines Schmalz gibt beim Verdünnen der Seifenlsg. mit 5 ccm W. eine klare Lsg., während die Ggw. von 0,5% und selbst 0,3% Paraffinwachs an der B. einer Trübung kenntlich wird. Ebenso dient HOLDES Probe zum schnellen Nachweis von Fischölstearin und Paraffinwachs in Talg. Es wurden in Talg gefunden 1 bis über 20% Paraffinwachs, und in 2 Proben Margarine 19% Vaseline, bzgl. 0,4% Paraffinwachs. (The Analyst **34**. 524. Dezember [3/11.*] 1909.) RÜHLE.

M. Raffo und **G. Foresti**, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Margarine in Butter.* Empfehlenswerter als die bisherigen Methoden ist nach Vff. ihr durch

Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit ausgezeichnetes viscosimetrisches Verf. Die folgende Tabelle enthält die Werte vieler Beststt. im OSTWALDschen Viscosimeter. Die Ausflußgeschwindigkeit von W. war gleich 32,6″; zu den Verss. wurden je 4 ccm (genau abgemessen) der geschm. filtrierten Butterproben benutzt, das Viscosimeter wurde in einen Thermostaten von 50° gestellt und nach 20 Minuten der Vers. ausgeführt:

	Ausfluß-geschwindigkeit		Ausfluß-geschwindigkeit
Reine Butter	66,4	Butter + 40% Margarine .	74,6
Butter + 10% Margarine .	68,4	„ + 50 „ „ .	76,4
„ + 12 „ „ .	68,8	„ + 60 „ „ .	78,2
„ + 14 „ „ .	69,8	„ + 70 „ „ .	80,0
„ + 16 „ „ .	70,2	„ + 80 „ „ .	82,8
„ + 18 „ „ .	70,4	„ + 90 „ „ .	85,0
„ + 20 „ „ .	70,8	Margarine	85,8.
„ + 30 „ „ .	71,6		

Nach dieser Methode läßt sich ein Zusatz von 10% Margarine in Butter nachweisen; auf geringere Mengen Margarine, sowie auch hinsichtlich des Einflusses der Herkunft der Butterproben auf die Verläßlichkeit der neuen Methode sollen die Verss. noch ausgedehnt werden. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 441—44. 17/12. [17/6.] 1909. Parma. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

R. A. Cripps und **J. A. Brown**, *Die Bestimmung von ätherischem Öle und Feuchtigkeit in Gewürzen und aromatischen Drogen. Der Gehalt an äth. Öl* wird indirekt als Differenz zwischen dem Gehalte an gesamter flüchtiger Substanz und an W. bestimmt. Die *Best. des W.* geschieht nach DUPRÉ (The Analyst **31**. 213; C. **1906**. II. 913); verwendet wird 0,5 g Substanz. Die Verb. mit dem Nitrometer wird nicht direkt, sondern unter Zwischenschaltung eines $CaCl_2$-Röhrchens hergestellt. Die *Best. der gesamten flüchtigen Substanz* geschah zunächst durch Trocknen von 1—2 g im Wassertrockenschrank während 6 Stdn. oder noch länger. Hierbei fielen die Ergebnisse aber zu gering aus infolge Gewichtszunahme durch Oxydation. Nach mannigfachen Verss. wurde Trocknen bei 135° während 1 Stde. oder weniger in einem Strom trockner Luft als geeignetes Verf. festgestellt. Hiernach ausgeführte Beststt. ergaben für:

	Zahl der Proben	Wasser %	äth. Öl %
Gewürznelken, ganz	4	8,05— 9,52	13,13—17,90
Gewürznelken, gemahlen . .	6	7,70—11,50	12,75—17,39
Piment, gemahlen	10	9,03—11,44	1,03— 3,67
Kümmel, ganz	1	10,26	5,24
Kümmel, gemahlen	8	8,56—11,10	2,05— 4,90
Macis, ganz	5	9,04—11,85	6,10—10,80
Macis, gemahlen	6	7,28—10,42	1,42— 7,15
Bombaymacis, ganz	2	5,75 u. 6,03	0 u. 0,67
Fenchel, ganz	8	9,80—13,04	1,00— 4,00
Ingwer, gemahlen	7	9,15—11,81	2,24— 3,48
Myrrhe	2	5,93 u. 7,41	2,27 u. 3,09

(The Analyst **34**. 519—22. Dezember. [3/11.*] 1909.) RÜHLE.

W. C. de Graaff, *Laboratoriumsmitteilungen.* Bei der *quantitativen Best. von Harnstoff im Harn* mittels Bromlauge empfiehlt es sich, dem zu untersuchenden

Harn 1 g Glucose zuzufügen. — Eine *rasche quantitative Ammoniakbest.* kann in der Weise erfolgen, daß man die zu analysierende Substanz in 50—100 ccm W. löst, die Lsg. in einem LUNGEschen Nitrometer mit 10 ccm Bromlauge (100 ccm 50%ig. NaOH + 10 ccm Br) vermischt und das Volumen des entwickelten N abliest. — Die *Best. der Gesamtfettsäure, des Fettes und der Seife in den Faeces* geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man 10 g Faeces mit 20 g Sand vermischt, auf dem Wasserbad bis zum konstanten Gewicht eindampft, im BERNTROPschen App. mit PAe. extrahiert, den PAe. abdestilliert und den Rückstand wägt; eine zweite Analyse wird in derselben Weise ausgeführt, nachdem man dem Gemisch von Faeces und Sand 25 ccm 5%ig. alkoh. HCl zugesetzt hat. (Pharmaceutisch Weekblad **47**. 34—41. 8/1. Leiden.) HENLE.

O. v. Spindler, *Beiträge zur Harnanalyse. Die Titration des Ammoniaks mittels der Formaldehydmethode und die Titration der Säure im Harn.* Nach einer Reihe von Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die acidimetrischen Titrationen in Ggw. eines Ammoniumsalzes geben nur genaue Resultate, wenn man die Verzögerung berücksichtigt, welcher die Rk. durch die starke Dissoziation der Ammoniumsalze in wss. Lsg. bei dem angewandten Indicator unterliegt. 2. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß man die Dissoziation auf ein Minimum reduzieren. 3. Dies läßt sich durch Hinzufügen von indifferenten Salzen wie NaCl oder Natriumsulfat erreichen. 4. Diese Feststellungen sind besonders wichtig für die Harnanalyse. 5. Der augenscheinliche Säuregehalt des Harns wird durch die Verschiedenheit des NH_3-Gehaltes stark beeinflußt. Durch die angegebenen Mittel kann man aber leicht den wirklichen Säuregehalt bestimmen. 6. Eine genaue Säurebest. im Harn läßt sich, ohne den NH_3-Gehalt zu kennen, nicht ausführen. 7. Durch nachstehende kombinierte Bestimmungsmethode, welche auf den Verff. von MALY-DÉNIGÈS und von RONCHÈSE fußt, kann der Säure- und NH_3-Gehalt in kurzer Zeit mit genügender Genauigkeit festgestellt werden. — Die Arbeitsweise ist folgende: Je 20 ccm Harn u. $^1/_{10}$-n. NaOH u. 5 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg. werden mit W. auf 100 ccm verd. Zu 50 ccm der filtrierten Mischung fügt man 10 g NaCl, 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 oder HCl u. einige Tropfen Phenolphthaleinlsg., titriert mit $^1/_{10}$-n. NaOH auf blaßrosa und berechnet aus dem Verbrauch an NaOH den augenscheinlichen Säuregehalt. Dann werden 20 ccm ca. 20%ig. Formaldehydlsg. zugegeben und bis zum Wiederauftreten der Rosafärbung mit dem Zusatz von $^1/_{10}$-n. NaOH fortgefahren. Diese zweite Menge NaOH dient zur Berechnung des NH_3. Für die Berechnung des wirklichen Säuregehaltes gibt Vf. sodann in einer Tabelle, die im Original einzusehen ist, die Korrektionszahlen für die gefundenen Werte an. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 767—70. 11/12. 782—85. 18/12. Nizza. Lab. d. Englischen Apotheke.) HEIDUSCHKA.

H. Björn-Andersen und **Marius Lauritzen**, *Über Säure- und Ammoniakbestimmung im Urin und ihre klinische Anwendung.* Im 1. Teil der Arbeit werden von **Björn** 2 Methoden zur *Ammoniakbestimmung im Harn* angegeben. Die eine beruht auf einer Destillation des NH_3 im Vakuum nach Zusatz von $Ba(OH)_2$ zum Harn. Die 2. Methode basiert auf 2 Säuretitrierungen des Harns, wovon die 1. direkt, die 2. nach Zusatz von 40%ig. Formaldehyd erfolgt. Der Formaldehydzusatz bewirkt Abstumpfung des gebundenen NH_3 (B. von Hexamethylentetramin), wodurch die vorher daran gebundenen Säuren titrierbar werden. Die daraus berechneten Ammoniakwerte sind etwas höher als nach Methode I. Diese Differenz beruht wahrscheinlich auf einem geringen Gehalt des Harns in Aminosäuren, die durch Formolzusatz (vgl. SÖRENSEN, Biochem. Zentralblatt **7**. 45—101. 407—20; C. **1908**.

I. 143. 1213) ebenfalls titrierbar werden. Der Säurecharakter von Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin und Hippursäure wird durch Formolzusatz nicht verändert.

Im 2. Teil der Arbeit weist **Lauritzen** auf die klinische Verwertbarkeit von Methode II zur *Best. der Totalacidität des Harns* und dessen Ammoniakmenge hin. Angeführte Beobachtungen zeigen einen parallelen Verlauf der Kurven für die Totalacidität und das Ammoniak. Die Kurve für den Ammoniakquotienten (Ammoniak-N durch Gesamt-N) zeigt jedoch einen abweichenden Verlauf von den beiden ersten, woraus folgt, daß es die Totalacidität und nicht der Totalstickstoff ist, der die Ammoniakmenge im Harn bestimmt.

Experimentelles. Methode I. 20 ccm Harn werden mit 20 ccm Barytwasser im Vakuum bei 50° bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens abdestilliert. Das übergehende NH_3 wird in einem gewöhnlichen Kugelabsorptionsrohr mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 aufgefangen. Derselbe Apparat kann zur *Kohlensäurebestimmung des Harns* verwendet werden. Der Harn wird mit wenig S. destilliert und die CO_2 in titriertem $Ba(OH)_2$ aufgefangen und mit Phenolphthalein titriert. — Methode II. 20 ccm Harn werden nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphtalein mit 20 g neutralem Kaliumoxalat versetzt und mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert. Nach Zusatz von 5 ccm 40%ig. Formol wird abermals neutralisiert. Die hierzu verbrauchte NaOH-Menge ergibt die Acidität des Harns. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 21—38. 3/1. 1910. [25/11. 1909.] Kopenhagen. Polytechnikum und M. LAURITZENS Klinik.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Notiz zum Gallenfarbstoffnachweis in Körperflüssigkeiten, Geweben und Gallensteinen.* Schüttelt man die Gewebe, Fll. oder die gepulverten Gallensteine mit Chlf. aus und unterschichtet dann mit dem GMELINschens Reagens (HNO_2-haltige, konz. HNO_3), so erhält man, namentlich nach vorsichtigem Vermischen der Schichten, selbst bei Vorhandensein sehr geringer Mengen von Gallenfarbstoff eine intensive Blaurotfärbung. (Zentralbl. für d. ges. Physiol- u. Pathol. des Stoffwechsels **1909**. Nr. 23 Sep. v. Vf.) GUGGENHEIM.

G. C. A. Van Dorp und **J. Rodenburg**, *Über Gerbstoffbestimmung.* Eine vergleichende Unters. verschiedener Methoden zur Best. von Gerbstoff hat ergeben, daß die Methode HUNT-LOEWENTHAL die zuverlässigsten Resultate ergibt. (Chemisch Weekblad **6**. 993—98. 4/12. 1909. Katwijk aan Zee.) HENLE.

J. Marcusson, *Quantitative Bestimmung von Benzin in Terpentinöl.* Der Inhalt dieser Arbeit findet sich im wesentlichen in dem Aufsatze des Vfs. (Chem.-Ztg. **33**. 966. 978. 985; C. **1909**. II. 1386—87) über Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 6—10. Januar. Kgl. Materialprüfungsamt. Groß-Lichterfelde.) ROTH-Cöthen.

Siegfried Löwy, *Der Teergehalt in Vulkanölen (Wagenachsen-Eisenbahnölen).* Zur Best. des Teergehaltes schüttelt man eine Mischung von 10 ccm des Öles mit 10 ccm leichtem Bzn. und 3 ccm konz. H_2SO_4 und liest nach 1 Stde. die Volumenzunahme über 3 ccm ab. Von den Ungarischen Staatsbahnen wird gefordert, daß der Teergehalt 25% nicht übersteigt. Dieser geringe Teergehalt läßt sich mit einzelnen galizischen Rohölen wie Rogi oder Urycz vielleicht erreichen, doch gibt in Ungarn hauptsächlich Bustenari-Rohöl die Grundlage für Vulkanöl ab. Deshab sollte die untere Grenze des Teergehaltes, wenn sie überhaupt festgelegt wird, nicht weniger als 30% betragen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 6. Januar.) ROTH-Cöthen.

F. Mayer, *Probenahme bei Kohlen und dergleichen.* Es wird vorgeschlagen, bei der üblichen Art der Probenahme das Ausbreiten des Probengutes auf einer

quadratischen Unterlage aus Eisenblech vorzunehmen, die durch 2 Diagonalen in 4 Felder geteilt ist, von denen 2 einander gegenüberliegende über die beiden anderen etwas übergreifen; erstere können nach dem Ausbreiten der Probe leicht abgehoben und entleert werden. Die Vorrichtung erspart Zeit und läßt jede Verunreinigung der Probe vermeiden. (Chem.-Ztg. **33**. 1303. 14/12. 1909. Mannheim. Chem. Prüfungsamt u. Kohlenvers.-Stat. von F. MAYER.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Frederic Reverdin, *Chemische Industrie in der Schweiz.* Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Chem. Ind. **32**. 806—9. 15/12. 1909.) BLOCH.

H. Schreib, *Reinigung der Abwässer.* Jahresbericht über die Fortschritte auf diesem Gebiet. (Chem.-Ztg. **33**. 1289—91. 11/12. 1300—1. 14/12. 1909.) BLOCH.

F. Haber und **A. Koenig**, *Oxydation des Luftstickstoffs. Zusammenfassender Bericht für die Zeit von Mitte 1907 bis Mitte 1909.* Das Referat enthält ausführliche Angaben über die gegenwärtige wirtschaftliche Lage der technischen Luftverbrennung, über die wissenschaftlichen Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und gibt ferner eine Zusammenfassung der Patentliteratur, die sich auch auf die apparative Ausführung des Verf. bezieht. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 11—25. 1/1. 1910. [9/10. 1909].) SACKUR.

Philippe A. Guye, *Die industrielle Fixierung des Stickstoffs.* Zusammenfassende Rede vor der Société chimique de France. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. Heft 20. I—LXVIII. [24/5.* 1909].) BLOCH.

A. Lissner, *Über die Verwendbarkeit von Siliciumlegierungen zur Herstellung von säurefesten Stoffen.* Im elektrischen Schmelzofen hergestelltes, hochprozentiges *Ferrosilicium* (*Metillure* von JOUVÉ) widersteht praktisch außer der Flußsäure jedem Säureangriff und dürfte einen guten *Ersatz des Platins* für Abdampfgefäße etc. darstellen. Vorläufig bilden noch die Sprödigkeit und leichte Zerbrechlichkeit der Ferrosiliciumgegenstände, sowie die bedeutende, oft noch bei heller Rotglut Bruch bewirkende Kontraktion beim Abkühlen Hindernisse für die praktische Verwendung. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 14—15. Brünn. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Louis Revillon, *Die Makrographie.* Während die Mikrographie des Fe mehr den intimeren Bau des Metalls oder der Legierung aufdeckt, dient die Makrographie dazu, das Metall oder die Legierung auf das äußere Gefüge und auf die Ggw. von Verunreinigungen und heterogenen Beimengungen zu prüfen. Um diese Probe anstellen zu können, ist es nur nötig, die Oberfläche des *Metalls* zum Schluß mit einer feinen Schlichtfeile zu glätten; ein vollkommenes Polieren, wie dies die Mikrographie verlangt, ist nicht erforderlich. Vorbedingung ist aber, daß die Oberfläche vollkommen fettfrei sei. Unter dem Einfluß von verd. SS., $CuCl_2$-Lsg. oder Jodlsg. werden die Verunreinigungen rascher angegriffen, als das *Eisen* selbst, und gleichzeitig mit dieser Ätzung der Oberfläche tritt eine Schwärzung dieser unreinen Stellen ein. Am meisten benutzt man verd. H_2SO_4 als langsam wirkendes u. eine Jodjodkaliumlsg. (10 g J, 20 g KJ, 100 ccm W.) als rasch wirkendes Reagens. In die verd. H_2SO_4 taucht man die zu prüfenden Metallstücke völlig für mehrere Stunden ein, während man die Jodlsg. mit einem Pinsel möglichst gleichmäßig aufträgt u. nach 1—2 Minuten wieder abspült. Man beobachtet die Fläche unter einer Schicht W. (Revue générale de Chim. pure et appl. **12**. 396—99. 26/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

Robert Edler und **Robert Schuster**, *Abschmelzversuche mit Silberdrähten, Kupferdrähten und Bleidrähten in Porzellanrohrpatronen.* Vff. haben Unterss. über das Verhalten genannter Drähte für Abschmelzsicherungen von neuem aufgenommen, weil manche der bisherigen Angaben hierüber miteinander nicht recht übereinstimmen oder nicht vergleichbar waren, und weil in den Abmessungen ausgeführter Sicherungen Unterschiede vorkamen, die nur auf Unterschieden bei der Wahl des Verhältnisses „normaler Betriebsstrom : Abschmelzstrom" beruhen. Außerdem wird in der Literatur der Einfluß der Schmelzzeit und die Angabe jener Mittel in den seltensten Fällen gewürdigt, die gestatten aus wenigen Verss. die Abmessungen der Schmelzeinsätze für eine ganze Reihe von Patronen schnell zu bestimmen. Aus diesen Erwägungen heraus haben Vff. ihre Unterss. unter besonderer Berücksichtigung ihres praktischen Endzwecks durchgeführt. Als Ergebnis wird die Konstruktion einer Patronensicherung gegeben; wegen der Ausführung der Verss. u. der auf diesen beruhenden Ableitungen vgl. Original. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **19**. 143—76.) RÜHLE.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. **34**. 21—22. 11/1. 38—39. 13/1.) BLOCH.

P. Petit, *Der assimilierbare Stickstoff der Bierwürze und des Bieres.* Um Mittel zu finden, die lästige Neubildung von Hefe im fertigen Bier zu verhindern, wurde durch Verss. mit Hefe der Einfluß des Brauverf. und des verwendeten Malzes auf die Menge des *assimilierbaren Stickstoffs* bestimmt, der zweifellos die wichtigste Ursache der Hefeentwicklung ist. Hierbei ergab sich, daß das Malz einen sehr wesentlichen, das Brauverfahren nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Menge des assimilierbaren und assimilierten Stickstoffs, wenigstens in den Grenzen der Praxis, ausübt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 485—92. Nov. 1909. Nancy. Brauereischule.) FRANZ.

Oskar Steiner, *Zur Frage der flüchtigen Fettsäuren beim Fettspaltungsprozeß nach Twitchell.* Die Frage ist erörtert worden, ob nicht bei dem TWITCHELLschen Prozeß durch das ziemlich langandauernde Kochen bei Palmkernöl und Cocosöl Verluste an flüchtigen, bezw. wasserlöslichen Fettsäuren auftreten. Beim TWITCHELLschen Prozeß ist das Verhältnis von Fett zu W. wie 1 : $1^1/_2$. Eine vergleichende Betrachtung des TWITCHELLschen Prozesses mit der REICHERT-MEISSLschen Best., die ja einen Maßstab für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren gibt, lehrt, daß — bezüglich der Berechnung muß auf das Original verwiesen werden — nur der 22. Teil der bei der REICHERT-MEISSLschen Best. erhaltenen flüchtigen Fettsäuren praktisch verloren gehen kann, u. zwar etwa 0,09%. Bei einem Spaltungsvers. mit Palmkernöl nach TWITCHELL wurden im ganzen 0,267% als Verlust an in W. l. und flüchtigen Fettsäuren ermittelt. Dieser Verlust ist also ein sehr geringer und läßt sich noch vermeiden, wenn man den abgehenden Dampfstrom kondensiert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 10—11. Januar.) ROTH-Cöthen.

W. Spring, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung der Seifenlösungen.* (Dritte Mitteilung.) Seine Beobachtungen mit kolloidalem Eisenhydrat (S. 391) veranlassen Vf., die Verss. mit *Aluminiumhydrosol* zu wiederholen. Er findet, daß die Seife das Al-Hydrosol ebenso wie das Fe-Hydrosol agglutiniert, und daß in beiden Fällen die Geschwindigkeit, mit der die Adsorptionsverbindung ausgeflockt wird u. sich absetzt, in erster Linie von den Verhältnissen der miteinander vermischten Stoffe u. wahrscheinlich noch von anderen, noch nicht genau definierten Faktoren abhängt. Vgl. das folgende Referat. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences

1909. 1059—65. Okt. 1909; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **29.** 42—48. 15/1. 1910. Lüttich. Inst. f. allgemeine Chem.) LÖB.

W. Spring, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung der Seifenlösungen.* Zusammenfassende Darlegung der bereits früher mitgeteilten Beobachtungen (vergl. voranstehendes Referat, ferner Rec. trav. chim. Pays-Bas **28.** 120; C. **1909.** I. 1363; Bull. Acad. roy. Belgiques, Classe des sciences **1909.** 187; C. **1909.** II. 879), denen einige weitere Verss. mit *Kieselsäure, Tonerde* und *Cellulose* angefügt sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24.** 17—54; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **28.** 569. Januar 1910. [28/11. 1909].) LÖB.

Ed. Justin-Mueller, *Die Kolloidchemie in der Druckereipraxis.* Kurze Besprechung der Druck- und Färbevorgänge vom kolloidchemischen Standpunkt aus. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5.** 233—35. November 1909.) HENLE.

L. Pelet-Jolivet und **Hans Siegrist,** *Über den Einfluß der Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen auf die Färbung.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **27.** 27; C. **1909.** I. 879.) Je 3 g Wolle wurden bei 17° in abgemessene Lsgg. von Krystallponceau, Methylenblau u. Diamantfuchsin eingebracht, denen wechselnde Mengen verschiedener Elektrolyte (H_2SO_4, KCl, $CaCl_2$, $CoCl_2$, $AlCl_3$, $BaCl_2$, KOH) zugesetzt waren, und die nach fünf Tagen noch nicht fixierte Farbstoffmenge volumetrisch bestimmt; andere Verss. wurden in der Weise angestellt, daß die Wolle zunächst mit den Elektrolyten gebeizt und sodann nach zuvorigem Auswaschen in die Farbstofflsgg. gebracht wurde. Die Verss. lehren, daß bei direkter Färbung in Ggw. von Elektrolyten die elektrische Ladung durch Berührung eine wesentliche Rolle spielt, und daß die Färbung nicht etwa lediglich auf einer Verminderung des Löslichkeitskoeffizienten beruht. Im Fall der Elektrolyte, welche die Färbung verstärken, erstreckt sich diese Verstärkung bis zu einer gewissen optimalen Konzentration, von welcher ab sich die Färbung wieder vermindert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5.** 235—37. November 1909. Lausanne.) HENLE.

von Kapff, *Über kessel- und apparatgefärbte Wolle.* Ungefärbte, im offenen Kessel gefärbte und im URBANschen App. gefärbte Wolle wurde auf ihre Spinnfähigkeit untersucht und von den erhaltenen Garnen die Reißfestigkeit geprüft; die Garne wurden ferner verwoben und mit den gewonnenen Gewebestücken Walk-, Reiß- und Abreibeproben angestellt. Stets zeigte sich eine mehr oder weniger starke Beeinträchtigung der Wolle durch das Färben, insbesondere wenn K-Chromat verwandt war, doch erwies sich das Färben auf mild wirkenden App. als viel schonender als das Färben im offenen Kessel. — Beim Apparatfärben sollte man wesentlich weniger Chrom anwenden als beim Kesselfärben. (Färber-Ztg. **21.** 1—3. 1/1. Aachen.) HENLE.

E. Valenta, *Über die Lichtechtheit und das Verhalten verschiedener Teerfarblacke als Druckfarben.* Vf. hat eine größere Zahl von *Farblacken,* u. a. auch solche aus speziell für diesen Zweck bestimmten neueren Farbstoffen, auf Lichtechtheit geprüft u. bei den meisten gute Echtheit festgestellt. Die Resultate sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. (Chem.-Ztg. **33.** 1165—67. 4/11. 1909. Wien.) HÖHN.

A. Reychler, *Über das Schwefeln der Wolle.* Mittels eines einfachen App. wurde die *Adsorption von SO_2 durch Wolle* gemessen. Die Verss. lehren, daß zwischen den einander entsprechenden Werten von *C* (Konzentration des ad-

sorbierten SO_2-Gases in Molen pro kg Wolle) und c (Konzentration des SO_2-Gases in der SO_2-Atmosphäre in Molen pro l) eine einfache Beziehung im Sinne der Gleichung: $C = 0{,}707 + 45\,c$ obwaltet, und daß die Fixierung des SO_2-Gases durch Wolle das Resultat zweier Vorgänge ist: einer chemischen Adsorption und einer Lsg. des SO_2-Gases, wobei die Konzentration des gel. Anteiles stets proportional c bleibt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 471—75. Dez. 1909.) HENLE.

Ed. Graefe, *Über die Volumenverminderung des Paraffins beim Erstarren und Auskrystallisieren.* Über die Kontraktion des Paraffins findet man in der Literatur nur wenig Angaben. Die folgende Tabelle enthält diesbezügliche Beststs. des Vfs.:

Bezeichnung	Herkunft	F.	Jodzahl	70°	65°	60°
Weichparaffin	Braunkohlenteer	41,8°	—	0,764	0,766	0,768
Hartparaffin	„	54,6°	—	0,771	0,775	0,778
Österreichisches Paraffin . . .	Petroleum	54,8°	—	0,774	0,776	0,779
Amerikanisches Paraffin . . .	„	51,4°	—	0,772	0,775	0,778
Javaparaffin	„	59,8°	—	0,776	0,778	0,780
Ölsäurearmes Stearin		54,5°	2,5	0,848	0,851	0,854
Ölsäurereiches Stearin		49,6°	24,0	0,851	0,854	0,857
Kompositionsmasse aus 66,6 Tln. amerikan. Paraffin u. 33,3 Tln. des ölsäurearmen Stearins		48,1°	—	0,788	0,791	0,793

Bezeichnung	55°	50°	45°	D. beim E.	D. im festen Zustande	Kontraktion beim Erstarren, ber. aus D. beim E. und D. im festen Zustande
Weichparaffin	0,772	0,775	0,778	0,780	0,878	11,2%
Hartparaffin	—	—	—	0,781	0,917	14,7 „
Österreichisches Paraffin . . .	0,784	—	—	0,782	0,911	14,2 „
Amerikanisches Paraffin . . .	0,780	—	—	0,782	0,903	13,5 „
Javaparaffin	—	—	—	0,780	0,920	15,1 „
Ölsäurearmes Stearin	0,858	—	—	0,858	0,976	11,9 „
Ölsäurereiches Stearin	0,859	0,862	—	0,864	0,972	11,2 „
Kompositionsmasse aus 66,6 Tln. amerikan. Paraffin u. 33,3 Tln. des ölsäurearmen Stearins	0,796	0,800	—	0,802	0,933	14,1 „

Nach dieser Tabelle schwankt die Volumenverminderung des Paraffins beim Erstarren etwa zwischen 11—15%. Höher schm. Paraffine zeigten auch eine größere Kontraktion. Ein Einfluß der verschiedenen Herkunft ließ sich hierbei nicht beobachten. Bei der Kompositionsmasse war die Kontraktion größer, als sie sich aus den Komponenten berechnet (gef. 14,11, ber. 12,4%). Die Eigenschaft, sein Volumen beim Erstarren zu vermindern, bezw. beim Schmelzen zu vermehren, zeigt Paraffin auch in seinen Lsgg. Beim Auskrystallisieren des Paraffins findet natürlich die gleiche Volumenverminderung statt, wie die Volumenzunahme beim Lösen beträgt. Die Temperaturerniedrigung beim Lösen des Paraffins war 10°; 1 kg Paraffin erfordert 42 Cal. zum Auflösen. Dieser Wert stimmt gut überein mit der Schmelzwärme des Paraffins, die Vf. früher (Petroleum **1907**. Nr. 13) direkt calorimetrisch zu 39 Cal. ermittelt hatte. Ziemlich der gleiche Wert ergab sich für die Lösungswärme des Stearins, von dem das ölsäurearme eine Temperaturerniedri-

gung von 9,8° hervorbrachte. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 3—5. Januar. Webau.) ROTH-Cöthen.

Alfred Seymour-Jones, *Weitere Bemerkungen über das „Losesein" und andere Fehler bei Schaffellen.* Die in den früheren Veröffentlichungen (Collegium **1909**. 29 u. 258; C. **1909**. I 701 u. II. 880) angegebenen Ursachen, die wertvermindernd auf Schaffelle einwirken, werden zusammenfassend hinsichtlich ihrer Entstehungsweise und der Möglichkeiten, ihnen zu begegnen, nochmals besprochen. (Leather Trades' Review **1909**. Nr. 1230. 13/10. Nr. 1234. 10/11.; Collegium **1909**. 403—5. 27/11. 409—11. 4/12. 1909.) RÜHLE.

A. Granger, *Asphalt und Bitumen. Ihre Anwendung.* Zusammenfassende Abhandlung. (Moniteur scient. [4] **23**. II. 713—30. November 1909.) BLOCH.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 217844 vom 25/9. 1908. [18/1. 1910].

Alexander Eisenberg, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung eines alkoholarmen, milchsauren Hefekwasses.* Der auf beliebige bekannte Weise zubereiteten und zwecks Ausscheidung der Eiweißstoffe und Vernichtung der darin enthaltenen Organismen gekochten Würze wird eine Reinkultur von obergäriger Hefe zugesetzt, die dadurch eingeleitete Alkoholgärung bei einem gewünschten Grade durch Entfernung des größten Teiles der Hefe, event. Abkühlung und durch Zusatz von Milchsäuregärungserregern unterbrochen, auch die Essigsäuregärung verhindert und eine *Milchsäuregärung* eingeleitet.

Kl. 6b. Nr. 217986 vom 14/5. 1908. [18/1. 1909].

Sydney Armstrong, Burton-on-Trent, *Verfahren zur Verhinderung des schädlichen Einflusses von Mikroorganismen in Würze mittels Lichtwirkung.* Das Keimfreimachen der Luft ist entbehrlich, wenn man von der Würze während der Zeit, wo sie zwischen den Vorgängen des Siedens und Gärens der Einw. gewöhnlicher keimhaltiger Luft ausgesetzt ist, den Zutritt aktinischen Lichtes absperrt.

Kl. 6b. Nr. 218029 vom 31/3. 1907. [22/1. 1910].
(Für die zugrundeliegende Anmeldung ist die Priorität der französischen Anmeldung vom 19/4. 1906 anerkannt.)

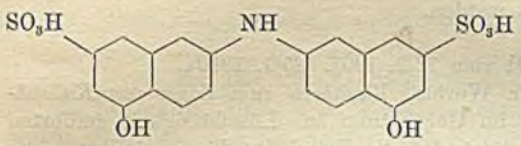
Emile Guillaume, Paris, *Verfahren zur doppelten Schlußreinigung von teilweise rektifiziertem Spiritus oder von bei der Rektifikation sich ähnlich verhaltenden Flüssigkeiten unter Benutzung der bekannten Schlußreinigung von Spiritus und der sogenannten Pasteurisation.* Man trennt den zu reinigenden *Spiritus* in zwei Teile, von denen der eine als äußerst reiner rektifizierter Sprit, der andere als Nachlaufprodd. enthaltenden sogen. pasteurisierter Spiritus gewonnen wird.

Kl. 8i. Nr. 216898 vom 29/2. 1908. [8/12. 1909].

Fr. Gruner, Eßlingen a/N., *Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Bleichmittels aus Natriumsuperoxyd mit einem schützenden Deckmittel.* Dem *Natriumsuperoxyd* wird ein nicht brennbares Chlorsubstitutionsderivat eines KW-stoffs der Paraffinreihe, z. B. *Tetrachlorkohlenstoff*, *Acetylentetrachlorid* und *Pentachloräthan* zugesetzt.

Kl. 8m. Nr. 218255 vom 20/2. 1909. [26/1. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von blauen bis violetten Färbungen auf der Faser.* Es wurde gefunden, daß die nach dem Verf. der Patentschrift 114 841 (C. **1900**. II. 1094) erhältlichen asymmetrischen Azofarbstoffe, welche durch Einw. von einem Molekül der diazotierten Monoacidylverbindungen der Phenylendiamine und Toluylendiamine oder ihrer Derivate auf ein Molekül der in der Patentschrift 114 974 (C. **1900**. II. 1093) beschriebenen *2,2-Dinaphthylamin-5,5-dioxy-7,7-disulfosäure* der nebenstehenden Formel, Verseifen, Diazotieren und Kuppeln mit einem Molekül einer Naphtholsulfosäure oder einem Molekül der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure oder eines ihrer im Aminorest substituierten Derivate entstehen, sich zur Herst. schöner violetter bis blauer Nuancen durch Kombination mit Nitranilinen auf der Faser eignen. Die so erhaltenen Färbungen besitzen dadurch besonderen Wert, daß sie sich in vorzüglicher Weise weiß ätzen lassen u. gute Waschechtheit besitzen. Derartige klare blaue bis violette Nuancen konnten bisher durch Entwickeln mit Nitranilin nicht erhalten werden.



Kl. 10b Nr. 218030 vom 22/10. 1907. [19/1. 1910].

Julius Wertheim, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung eines Glühstoffs aus Kohlenpulver, Kartoffelmehl, Sauerstoff abgebenden Stoffen und Wasser.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Natriumsuperoxyd* als Sauerstoffträger dient, welches zugleich die Klebefähigkeit des Kartoffelmehls erweckt.

Kl. 12i. Nr. 218192 vom 4/1. 1907. [22/1. 1910].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von festem Zinkhydrosulfit.* Das Verf. zur Darst. von festem *Zinkhydrosulfit* aus Zinkstaub und schwefliger S. in Ggw. von Alkoholen oder anderen Fll., die imstande sind, ein Inlösunggehen von Zinkhydrosulfit ganz oder teilweise zu verhindern, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. zwecks Erzielung eines beständigen Präp. bei Tempp. über 40° sich vollziehen läßt.

Kl. 12i. Nr. 218257 vom 31/5. 1908. [25/1. 1910].

Max Bamberger, Friedrich Böck und **Friedrich Wanz**, Wien, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff aus Alkalisuperoxyden, bezw. Calciumhydrid.* Vermischt man *Alkaliperoxyde* unter Ausschluß von Feuchtigkeit beispielsweise mit natürlichem Gipsstein oder Natriumbicarbonat, Borsäure, Natronkalk oder ähnlichen wasser- oder kohlensäurehaltigen Stoffen, so sind diese Gemische bei gewöhnlicher Temp. beliebig lange haltbar. Unerläßliche Bedingung ist aber völliger Ausschluß von Feuchtigkeit beim Mischen und Lagern. Erwärmt man jedoch an einer Stelle auf höhere Temp. (etwa 80° oder mehr), so tritt bei den dem Superoxyd zugesetzten Substanzen Abspaltung von W., bezw. bei Natriumbicarbonat von W. und Kohlensäure ein, welche nunmehr, in freiem Zustande befindlich, mit dem Superoxyd in bekannter Weise reagieren, indem sie aus demselben *Sauerstoff* abspalten, selbst aber gebunden werden. Da bei dieser Rk. große Wärmemengen frei werden, so pflanzt sich dieselbe, an einer Stelle einmal durch künstliche Erwärmung eingeleitet, nach u. nach durch das ganze Gemisch fort, ohne daß eine weitere Erhitzung von außen nötig wäre. Die Geschwindigkeit des Fortschreitens dieser Rk., also auch die Geschwindigkeit der Gasentw., hängt dabei ab von der Korngröße u. Dichtigkeit des Gemisches, sowie von dem Querschnitt des Gefäßes, in welchem das Ge-

misch enthalten ist. In ganz analoger Weise erfolgt die Rk. zwischen den genannten W. abgebenden Stoffen u. einem mit W. reagierenden *Wasserstoff*entwickler, wie z. B. *Calciumhydrid.*

Kl. 12i. Nr. 218569 vom 15/4. 1905. [26/1. 1910].

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat.* Man läßt Kohlensäure auf *Alkalisuperoxyd* in Ggw. von *Borsäure* einwirken. An Stelle von Kohlensäure können Alkalibicarbonate verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 218191 vom 12/2. 1907. [25/1. 1910].

Georg Wachtel, Gernrode, Kr. Worbis, *Verfahren zum Lösen von Kalirohsalzen.* Das Verf. zum Lösen von im Gegenstrom zur Löseflüssigkeit geführten *Kalirohsalzen* ist dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionsflüssigkeit dem Lösegut in mit Siebwandungen versehenen Lösetrommeln zugeleitet wird, zum Zweck, neben der Lsg. von Rohsalzen gleichzeitig ein Abschlämmen swl. Salze zu erzielen.

Kl. 12o. Nr. 217552 vom 30/9. 1908. [17/1. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenanthrachinonsulfosäuren.* Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von Schwefelsäure, bezw. Sulfierungsmitteln auf nicht substituierte *Halogenanthrachinone* eine Sulfierung vor der B. der Oxyanthrachinone erfolgt, und man, wenn man die Rk. sofort nach stattgefundener Sulfierung unterbricht, zu den als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe sehr wichtigen *Halogenanthrachinonsulfosäuren* gelangen kann. Aus *α-Chloranthrachinon* und 40%ig. Oleum entsteht bei 180° ein Gemisch zweier Sulfosäuren, welche sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen u. beim Verschmelzen mit Kali *Anthrapurpurin*, bezw. *Flavopurpurin* liefern. — Aus *β-Chloranthrachinon* erhält man ein Sulfosäuregemisch, welches nach der Trennung beim Verschmelzen mit Alkalien ebenfalls *Anthrapurpurin*, bezw. *Flavopurpurin* liefert. — Aus *1,8-Dichloranthrachinon* entsteht *1,8-Dichloranthrachinonsulfosäure.* — An Stelle von rauchender Schwefelsäure kann man auch Schwefelsäurechlorhydrin anwenden.

Kl. 12o. Nr. 217553 vom 13/3. 1909. [17/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205579 vom 30/4. 1908; C. **1907**. I. 416.)

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von glycerinphosphorsaurem Natrium.* Es wird statt des unl. ein l., im Zustande feiner Verteilung befindliches *metaphosphorsaures Natrium*, wie es durch Abdampfen konz., mit Glycerin versetzter wss. Lsgg. des glasigen Natriummetaphosphats des Handels oder der mit der zur B. von Natriummetaphosphat nötigen Menge Alkali versetzten glasigen technischen Metaphosphorsäure erhalten wird, mit einem Überschuß von Glycerin im Vakuum durch Erhitzen nicht über 145° verestert und das gebildete *Mononatriumglycerinphosphat* in bekannter Weise in das Dinatriumphosphat übergeführt u. abgeschieden. Hierbei gelingt es, die Umsetzung bei tieferer Temp. zu erzielen und die Entstehung von schwer verseifbarem Glycerinester des sauren, pyrophosphorsauren Natriums zu vermeiden.

Kl. 12o. Nr. 217554 vom 7/11. 1907. [17/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216070 vom 10/8. 1907; C. **1909**. II. 2103.)

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan.* Es hat sich gezeigt, daß das Eisen oder Aluminium, welches nach dem Verf. des

Pat. 216070 auf symm. *Tetrachloräthan* bei Ggw. von W. einwirken gelassen wird, vorteilhaft durch Zink ersetzt wird.

Kl. 12o. Nr. 217806 vom 15/10. 1907. [25/1. 1910].

Chemische Werke Schuster & Wilhelmy, Akt.-Ges., Görlitz, *Verfahren zur Herstellung von Antimoncalciumlactat aus Antimonfluorid und Calciumlactat.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der von fremden Salzen freien Lsgg. bei etwa 100° bewirkt wird. Es scheidet sich dabei das sich bildende Fluorcalcium leicht und quantitativ ab und enthält nur noch geringe Mengen Antimon.

Kl. 12o. Nr. 217846 vom 22/11. 1908. [27/1. 1910].

E. Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung organischer Säuren.* Es wurde gefunden, daß die Kupfer- und Nickelsalze organischer SS. durch Wasserstoff bereits bei Tempp., die zwischen 150 u. 250° liegen, unter B. der freien SS. zersetzt werden. Dies bietet ein einfaches und bequemes Mittel dar, um flüchtige organische SS. in konz. Zustande zu gewinnen; man stellt aus verd. S. das Kupfer- oder Nickelsalz dar, trocknet es und dest. dann im Wasserstoffstrom die freie S. ab. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Essigsäure* aus Kupferacetat, *Propionsäure* aus dem Kupfer- und dem Nickelsalz, *Milchsäure* aus milchsaurem Kupfer, *Anthranilsäure* aus dem Kupfersalz u. von *β-Phenylmilchsäure* aus ihrem Kupfersalz.

Kl. 12o. Nr. 217896 vom 7/3. 1909. [27/1. 1910].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von 5-Halogen-6-chlor-2-acidylamino-1-methylbenzol.* Läßt man auf die Acetylverb. des *6-Chlor-2-amino-1-methylbenzols* Chlor oder Brom, zweckmäßig in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, einwirken, so erhält man ein einheitliches Chlorierungs-, bezw. Bromierungsprod., in welchem das Chlor-, bezw. Bromatom die 5-Stellung einnimmt. An Stelle der Acetylverb. kann man auch andere Acidylderivate verwenden. Die erhaltenen Acidylderivate bilden wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herst. von Farbstoffen etc. — *5,6-Dichlor-2-acetamino-1-methylbenzol* krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 144—145°. *5-Brom-6-chlor-2-acetamino-1-methylbenzol* schm. bei 154—155°.

Kl. 12o. Nr. 217944 vom 11/2. 1908. [27/1. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von gasförmigem Formaldehyd aus Formaldehydlösung oder polymerisiertem Formaldehyd.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man feste unterchlorigsaure Salze oder deren Lsg. auf Formaldehydlsg. oder polymerisiertem *Formaldehyd* einwirken läßt.

Kl. 12p. Nr. 217897 vom 8/8. 1908. [19/1. 1910.]

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von konzentrierte wässerige Lösungen gebenden Doppelverbindungen aus Succinimidsilber und Hexamethylentetramin.* Das Verf. besteht darin, daß man *Succinimidsilber* und *Hexamethylentetramin* in W., wss. Methyl- oder Äthylalkohol oder wss. Aceton löst und die erhaltenen Lsgg. bei mäßiger Wärme, am besten im Vakuum, zur Krystallisation bringt. Zwecks Herst. hochkonz. Lsgg. werden entweder die Doppelverbb. aus Succinimidsilber u. Hexamethylentetramin mit wss. Hexamethylentetraminlsgg. oder 1 Mol. Succinimidsilber mit zwei oder mehr Moleküle Hexamethylentetramin enthaltenden wss. Lsgg. zusammengebracht.

Kl. 12p. Nr. 217945 vom 9/4. 1908. [21/1. 1910].

E. Merck und **Wilhelm Flimm**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Indigoreihe.* Das Verf. besteht darin, daß Kondensationsprodd. aus *Glykose* (Traubenzucker oder Stärkezucker) und aromatischen *o-Aminocarbonsäuren* oder deren Derivaten mit trockenen Ätzalkalien innig vermischt und zusammengeschmolzen werden, wobei eine dunkelrote oder orangerote Schmelze entsteht. Löst man diese die Leukoverbb. enthaltende Schmelze nach dem Erkalten in W. u. schüttelt mit Luft, oder läßt geeignete Oxydationsmittel in üblicher Weise darauf einwirken, so scheidet sich der Farbstoff aus. — Die Lösung von *Anthranilsäure* in Alkohol gibt mit *Glucose* eine *Glucoscanilid-o-carbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}N:CH(CHOH)_4\cdot CH_2\cdot OH\\CO_2H\end{matrix}$, Krystalle; F. 126—128° (unkorr.); in A. swl. Aus der orangeroten Alkalischmelze entsteht beimEinblasen von Luft *Indigo.*

Kl. 12p. Nr. 217946 vom 30/1. 1909. [19/1. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von halogensubstituierten Iminodialkylpyrimidinen.* Es wurde gefunden, daß *Iminodialkylpyrimidine* durch Behandeln mit Halogen oder Halogen abspaltenden Mitteln in glatter Weise 2 Atome Chlor aufnehmen. Man gelangt so zu Körpern, die am Stickstoff der Iminogruppe die beiden Halogenatome enthalten. Geht man z. B. vom *2-6-Dioxy-4-imino-5-diäthylpyrimidin* aus, so erhält man bei Verwendung von Chlor *4-Dichlorimino-5-diäthyl-2,6-dioxypyrimidin*, $\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\\ | \qquad\quad |\\ CO—N:C—NCl_2\end{matrix}$. Es schm. bei 147°, ist swl. in W., ll. in Ä., A., Chlf. u. Alkalien. Durch SS. wird es unter Chlorentw. in das Iminopyrimidin zurückverwandelt. Durch längeres Kochen mit W. entsteht *Dialkylbarbitursäure.* In der Patentschrift ist noch die Verwendung der *Iminothiopyrimide*, *Diiminopyrimidine* und der *Cyandiiminopyrimide* erwähnt.

Kl. 18a. Nr. 218084 vom 23/7. 1905. [20/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161273 vom 11/6. 1904.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Durchschmelzen von Metallmassen, Schlitzen von Blechen u. dgl.* Die elektrische Vorwärmung wird durch eine Elektrode bewirkt, die nicht gleichzeitig als Gasleitung dient. Die Durchschmelzarbeit mittels Sauerstoff wird den in der Bewegungsrichtung hinter der Anwärmvorrichtung liegenden Düsen auferlegt. Eine solche Anordnung ermöglicht namentlich eine rasche Demontage von Eisenkonstruktionen aller Art, ferner das Schneiden von Blechen, Panzerplatten u. dgl.

Kl. 18c. Nr. 218307 vom 7/1. 1908. [25/1. 1910].

F. Wüst, Aachen, *Temperverfahren für Eisen mittels Gase.* Das Tempergut wird zunächst mittels eines nicht oxydierenden Gasgemenges auf die richtige Tempertemp. gebracht und dann mittels eines oxydierenden, Kohlensäure enthaltenden Gasgemenges getempert (entkohlt). Sowohl zum Anwärmen, als auch zum Tempern (Entkohlen) wird ein aus Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehendes Gasgemenge benutzt, dessen Zus. so gehalten wird, daß es beim Anwärmen sich gegen das Gut neutral und beim Tempern oxydierend (entkohlend) verhält.

Kl. 21b. Nr. 217998 vom 5/6. 1908. [20/1. 1910].

Nya Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung positiver Polelektroden für elektrische Sammler mit alkalischem, praktisch unveränderlichem Elektrolyten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß auf Träger

aus möglichst oxydfreiem Eisen oder Stahl solche Sauerstoffverbb., welche die Passivität des von ihnen berührten Eisens herbeiführen oder aufrechterhalten (z. B. die höheren Oxyde des Nickels) in trockenem Zustande oder mit einer indifferenten Fl. (wie Paraffinöl) gemischt aufgetragen werden.

Kl. 21b. Nr. 218217 vom 27/5. 1909. [21/1. 1910].

Aktiengesellschaft zur Verwertung von Erfindungen des Stephan Benkö, Budapest, *Kohlenelektrode für galvanische Elemente, bei welchen die elektrolytische Flüssigkeit oder das depolarisierende Gas oder deren Gemisch durch die Poren der Kohlenelektrode geleitet wird.* Es wird derjenige Rand des Kohlenkörpers, welcher die beiden unter verschiedenen Drucken stehenden Seiten der Kohle trennt (bei flachen Kohlenkörpern z. B. die beiden Seiten desselben, bei hohlen Kohlenelektroden den Außen- und Innenraum der Kohle), mit einem stromleitenden Metallrahmen o. dgl. derart versehen, daß dadurch ein gewisser Flächenteil der porösen Elektrode (der innerhalb des Rahmens liegende Teil) umgrenzt wird, damit das unter Druck- oder Saugwrkg. strömende Gas oder die Fl. oder deren Gemisch nur durch die umgrenzte Fläche hindurchströmen kann.

Kl. 21b. Nr. 218309 vom 22/12. 1907. [25/1. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der französ. Anmeldung vom 29/12. 1906 anerkannt.)

Paul Gabriel Triquet, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten aus Kohle.* In die geeignete Form gebrachtes Gußeisen wird mit schwacher S. behandelt, so daß nach Herauslösung des Eisens ein zusammenhängendes Kohlenstoffgerüst übrig bleibt.

Kl. 21f. Nr. 217784 vom 26/5. 1909. [15/1. 1910].

Wolfram-Lampen-Aktiengesellschaft, Augsburg, *Federnde Halterung für Metallfadenlampen.* Die die Glühbügel spannende Feder ist mit ihrem freien Ende in der zentralen Glühlampenachse befestigt, während das andere freie Ende der Feder mit Häkchen oder Ösen zur Aufnahme der Glühfadenbügelscheitel besetzt ist.

Kl. 21f. Nr. 217951 vom 15/3. 1908. [18/1. 1910].

Theodor Woldemar Vogel, Wilmersdorf b. Berlin, *Metalldampflampe mit flüssiger Kathode.* Die fl. Kathode wird durch die fl. Verb. von *Gallium* mit *Aluminium* gebildet, in welcher das Gallium in überwiegender Menge enthalten ist. Zur kräftigeren Blaustrahlung für medizinische und zur intensiveren Lichtabgabe für Beleuchtungszwecke wird die Kathode noch mit geringen Mengen von *Wismut, Cadmium* und *Quecksilber* versetzt.

Kl. 21h. Nr. 218260 vom 15/9. 1908. [26/1. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der amerikanischen Anm. vom 19/9. 1907 anerkannt.)

The Hoskins Company, Chicago, *Elektrischer Widerstandsofen, bei welchem die Ofenauskleidung den Heizwiderstand bildet.* Die Auskleidung ist in sich berührende, in Reihe liegende Teilstücke von massivem, elektrisch leitendem Material zerlegt, die an ihren Kontaktflächen je nach dem gewünschten Widerstand mehr oder weniger zusammengedrückt werden können.

Kl. 22a. Nr. 217935 vom 24/10. 1908. [17/1. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren aromatischer Aminoazoverbindungen.* Das Verfahren zur

Herstellung von Sulfosäuren aromatischer Aminoazoverbb., welche den Rest eines primären aromatischen Monamins der Benzolreihe enthalten, besteht darin, daß man die Diazoverbb. aromatischer Sulfosäuren auf Arylsulfanilide einwirken läßt und aus dem so erhaltenen Arylsulfaminoazokörper den Arylsulforest abspaltet. Diese Methode hat den Vorzug, daß man zu einheitlichen Sulfosäuren gelangt und nicht zu Gemischen von Mono- und Disulfosäuren, bezw. isomeren Sulfosäuren, wie dies bei der Sulfurierung von Aminoazokörpern der Fall ist. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Aminoazobenzolmonosulfosäure* durch Verseifung des aus diazotierter Sulfanilsäure und *p-Toluolsulfanilid* dargestellten Azokörpers mit konz. Schwefelsäure bei 40°.

Kl. 22a. Nr. 218370 vom 27/11. 1908. [27/1. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten, zur Herstellung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffen.* Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverb. der *3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfosäure* mit *β*-Naphthol oder dessen Sulfosäuren kombiniert. Die als Ausgangsmaterial verwendete *Chlortoluidinsulfosäure* erhält man durch Behandlung der *2-Acidylamino-1-methylbenzol-5-sulfosäure* in wss. Lsg. mit Chlor und darauffolgende Abspaltung der Acidylgruppe. Sie ist in h. W. ll. und krystallisiert beim Erkalten in Form verfilzter Nädelchen. Ihre Diazoverb. ist gleichfalls ll. Beim Behandeln mit ca. 75 %ig. Schwefelsäure bei 150—160° wird die Sulfogruppe unter B. von *3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol* abgespalten.

Kl. 22b. Nr. 218161 vom 19/1. 1908. [21/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217395 vom 14/5. 1907; C. **1910**. I. 395.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.* Die Abänderung des durch Pat. 217396 (C. **1910**. I. 396) geschützten Verf. besteht darin, daß man an Stelle von 4-Halogen-2-methylanthrapyridonen hier *4-Halogen-2-methyl-1-acetaminoanthrachinone* mit *2-Amino-*, bezw. *2,6-* oder *2,7-Diaminoanthrachinonen* kondensiert. Es entstehen hierbei in einer Operation direkt die vom 2-Methylanthrapyridon sich ableitenden Farbstoffe. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *4-Chlor-2-methyl-1-acetaminoanthrachinon* mit *2-Aminoanthrachinon* und mit *2,6-*, sowie mit *2,7-Diaminoanthrachinon.*

Kl. 22b. Nr. 218162 vom 11/2. 1909. [22/1. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* In der Patentschrift 186596 (C. **1907**. II. 1133) ist gezeigt worden, daß beim Behandeln des aus *2·2′-Dimethyl-1·1′-dianthrachinonyl* gemäß dem Verf. des Pat. 175067 (C. **1906**. II. 1537) erhältlichen Prod. mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln Küpenfarbstoffe entstehen, welche Baumwolle in rotstichigeren Tönen anfärben als die nichthalogenisierte Verb. Halogenhaltige Farbstoffe von ähnlicher Nuance werden erhalten aus *β,β*-Dichlordimethyldianthrachinonyl gemäß dem Verf. des Pat. 211927 (C. **1909**. II. 396). Es hat sich gezeigt, daß man Küpenfarbstoffe von ganz besonders rotstichiger und leuchtender Nuance erhält, wenn man die Halogenderivate des Pat. 186596, oder die aus den Mono- und Dihalogensubstitutionsprodd. der 2·2′-Dimethyl-1·1′-dianthrachinonyle entstehenden halogenhaltigen Farbstoffe weiter halogenisiert, oder wenn man die aus den 2·2′-Dimethyl-1·1′-dianthrachinonylen gemäß Pat. 175067 erhältlichen Farbstoffe derart halogenisiert, daß die entstandenen Prodd. mindestens 2 Atome Halogen enthalten.

Kl. 22g. Nr. 217852 vom 24/11. 1908. [14/1. 1910].

Heinrich Heil und **Eduard Van den Kerkhoff**, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von metallisch glänzenden, lackartigen Produkten.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß rein alkoh. Lsgg. solchen *Cellulosenitrats*, welches sich im Gegensatz zu den bisher verwendeten Cellulosenitraten in hochprozentigem oder absol. A. löst, die Eigenschaft besitzen, mit Metallpulvern haltbare Mischungen zu ergeben, welche gar nicht oder doch erst nach längerer Zeitdauer koagulieren und gleichmäßig glänzend eintrocknen. Das so erhaltene Prod. eignet sich in besonderer Weise zum Überziehen von Flaschenhälsen oder zur echten oder unechten Vergoldung, Versilberung, Bronzierung, Vermessingung etc. von Gebrauchsgegenständen aller Art u. aus jedem Material.

Kl. 22g. Nr. 218313 vom 13/11. 1906. [25/1. 1910].

Ernst Froboese, Freudenstadt, Württ., *Verfahren zum Fixieren von Pastellfarben.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer mit A. versetzten wss. Lsg. von *Gelatine*. Das Fixativ läßt die Farben unverändert und bindet sie fest an den Malgrund.

Kl. 23a. Nr. 218337 vom 15/11. 1908. [25/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 202254 vom 21/11. 1907; C. **1908.** II. 1309.)

Otto Paul Pellnitz, Breslau, *Verfahren zur Herstellung eines terpentinölartigen Harzdestillationsproduktes aus Kienöl.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Verharzung des mit etwa 1% Essig- oder Harzsäure versetzten *Kienöles* mit *Ozon* oder ozonhaltiger Luft in dampfförmigem Zustande ohne Anwendung von Druck vornimmt.

Kl. 23c. Nr. 218218 vom 6/12. 1907. [21/1. 1910].

Edward Goodrich Acheson, Niagara-Falls, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung einer beständigen Mischung von Graphit mit Öl.* Entflockter *Graphit* wird als wss. Paste mit Öl innig durchmischt. Dabei wird das W. durch das Öl verdrängt. Die Operation kann dadurch etwas abgekürzt werden, daß man dem zu behandelnden Gemenge eine Menge bereits fertiger Ölpaste zusetzt.

Kl. 26a. Nr. 218101 vom 26/2. 1909. [21/1. 1910].

Eduard Riepe, Gliesmarode b. Braunschweig, und **Franz Küchler**, Erfurt, *Verfahren zur Herstellung von brennbaren Gasen aus Kohle mit natürlichem Wassergehalt.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß von der entgasten Kohlenbeschickungsmenge ein Teil, und zwar 20—50%, als glühender Koks in der Retorte oder Kammer verbleibt und darauf die neue Kohlenbeschickung aufgesetzt wird, um die Wärme der bei der Dest. entwickelten Wasser- und Teerdämpfe auszunutzen, indem dieselben durch den zurückbleibenden glühenden Koks geleitet werden, um eine Wassergasbildung und Teervergasung herbeizuführen, schließlich aber nur Kohlengas zu erzeugen.

Kl. 26c. Nr. 217842 vom 1/2. 1908. [13/1. 1910].

Hermann Blau, Oberhausen-Augsburg, *Verfahren zur Herstellung flüssigen Leuchtgases.* Das Gas wird nach der üblichen Reinigung zunächst auf eine niedere Druckstufe bei n. Temp. unter Wasserkühlung komprimiert. Man entfernt dann die sich ausscheidenden fl. KW-stoffe und komprimiert erst dann das Gas auf den zu seiner *Verflüssigung* notwendigen hohen Druck und füllt in Stahlflaschen ab, zu dem Zweck, eine Übercarburation des Gases und eine nachherige Ausscheidung fl. KW-stoffe zu vermeiden. Um die bei der Druckverminderung aus den fl.

KW-stoffen frei werdenden Gase für den Prozeß wieder zu gewinnen, läßt man die bei der niedrigen Druckstufe ausgeschiedenen und mit Gasen unter Druck gesättigten fl. KW-stoffe, in ein in die Saugleitung der Anlage eingeschaltetes oder durch ein Gasabzugsrohr mit der Saugleitung verbundenes Gefäß auf Saugleitungsdruck ausströmen läßt.

Kl. 26 c Nr. 218087 vom 24/11. 1906. [20/1. 1910].

Schweizer Flüssiggas-Fabrik L. Wolf, Akt.-Ges., Bassersdorf (Kanton Zürich). *Einrichtung zur Herstellung einer Lösung von Leuchtgas in Petroleum.* Das zu verdichtende Gasgemisch wird mit bereits verdichtetem und wieder expandiertem *Leuchtgas* gekühlt. Das behufs Kompression und Absorption zu kühlende Leuchtgas wird in einem Kühler, der ein weites Durchflußrohr und einen gasdichten Kühlmantel hat, unter Verwendung von bereits komprimiertem und wieder expandiertem Gas als Kühlmittel gekühlt.

Kl. 30 h Nr. 217788 vom 30/6. 1907. [14/1. 1910].

Simon Krafft, München, *Verfahren zur Herstellung von Impfstoffen zu Schutz- oder Heilzwecken.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Metalle bei Tempp. zwischen 22 u. 40° in *Bakterienkulturen* bei entsprechend langer Einwirkungsdauer Impfstoffe von Heil- und Immunisierungswrkg. liefern. Die Einw. erfolgt am besten bei der für die Entw. der Bakterienart an sich günstigsten Temp., wobei die Dauer der Einw. der Metalle von der verwendeten Bakterienart u. dem benutzten Metalle abhängig ist. Nach Erreichung der Höchstwrkg., die durch Vergleichsverss. festgestellt wird, erfolgt bei weiterer Einw. der Metalle eine Abschwächung, die bis zur Wirkungslosigkeit gehen kann. Ob die Einw. genügend lange erfolgt ist, wird durch Immunisierungsverss. an Versuchstieren, die sonst gegen die Bakterienart empfänglich sind, festgestellt. Von den Metallen haben sich allgemein die Schwermetalle als geeignet erwiesen. Man verwendet vorzugsweise Metalle, deren l. Verbb. auf den Organismus, für den die Fl. bestimmt sind, nicht oder doch tunlichst wenig giftig wirken. Besonders ist das Verf. zur Gewinnung von Impfstoffen aus Bakterien der Gruppe der hämorrhagischen Septikämie geeignet.

Kl. 30 h Nr. 217853 vom 15/11. 1908. [14/1. 1910.]

Ernst Diesing, Trebschen, Kreis Züllichau, *Verfahren zur Gewinnung von zu Injektionen geeigneten Lösungen der Farbstoffe der Stoffwechseldrüsen.* Das Verf. ist geeignet, um die jodhaltige Farbstoffverb. der Schilddrüse, die phosphorhaltige Farbstoffverb. der Hypophysis, die arsenhaltige Farbstoffverb. der Thymus, die eisenhaltige Farbstoffverb. der Milz, die schwefelhaltige Farbstoffverb. der Nebennieren und die kalihaltige Farbstoffverb. des Pankreas zu gewinnen und in eine zur subkutanen Injektion geeignete Form zu überführen. Es besteht darin, daß die bis zur Breiform zerkleinerten Drüsen halbwüchsiger Kälber, Schweine oder Schafe mit 1%ig. Natronlauge übergossen und bis zu 12 Stdn. stehen gelassen werden. Danach wird das Ganze nach Abgießen der überschüssigen Fl. mit Ä. geschüttelt, bis die Farbstoffe in diesen übergehen. Die obere Schicht des Ä. enthält die Farbstoffe. Sie wird abgehoben und eingedampft. Dabei bleiben die Farbstoffe in Gestalt einer gelbbraunen bis rotbraunen dicke M. zurück. Der Rückstand wird mit dem Hundertfachen einer 1%ig. Seifenlsg. gelöst, neutralisiert und sterilisiert.

Kl. 30 i. Nr. 218102 vom 19/3. 1907. [21/1. 1910].

Hans Schneider, Hamburg, *Verfahren zur Raumdesinfektion mittels gasförmigen, durch übermangansaure Salze oder andere Persalze entwickelten Formaldehyds.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich zu Zwecken der Raumdesinfektion an

Stelle von Formaldehyd in viel höherem Maße Verbb. des Formaldehyds mit solchen Stoffen eignen, die selbst oxydabel sind und daher die Fähigkeit besitzen, den mit ihnen verbundenen *Formaldehyd* vor Oxydation zu schützen. Solche Stoffe sind Schwefel und die verschiedenen Sauerstoffstufen des Schwefels, von denen sich die schweflige S., hydroschweflige S. und Sulfoxylsäure ableiten. Die genannten SS. vermögen bekanntlich besonders in Form ihrer Salze mit Formaldehyd leicht Verbb. einzugehen. Diese Verbb. reagieren nun äußerst heftig u. unter größerer Wärmeentw. mit Kaliumpermanganat als Formaldehydlsgg. allein. Dabei findet eine äußerst kräftige Entw. von Formaldehyd und Wasserdampf statt, vorausgesetzt, daß genügend W. zugegen ist. An Stelle der Permanganate können auch andere Persalze mit dem gleichen Erfolge Verwendung finden. Auch kann man der Lsg. von oxymethylsulfonsaurem Natrium noch Formaldehydlsg. oder polymeren Formaldehyd zusetzen.

Kl. 30 i. Nr. 218103 vom 6/3. 1908. [21/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 218102 vom 19/3. 1907; vorstehend.)

Hans Schneider, Hamburg, *Verfahren zur Raumdesinfektion mittels gasförmigen, durch Perverbindungen entwickelten Formaldehyds.* An Stelle der Persalze werden alkal. reagierende Metallsuperoxyde, z. B. *Natriumsuperoxyd*, verwendet

Kl. 30 i. Nr. 218104 vom 6/3. 1908. [21/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 218102 vom 19/3. 1907; vorstehend.)

Hans Schneider, Hamburg, *Verfahren zur Raumdesinfektion mittels gasförmigen, durch Perverbindungen entwickelten Formaldehyds.* An Stelle von oxydablen Verbb. des Formaldehyds mit Schwefel oder Schwefel und Sauerstoff werden einfache Mischungen von Formaldehydlsgg. oder polymerem *Formaldehyd* mit Schwefel- oder Schwefelsauerstoffverbb. oder anderen, im besonderen organischen oxydablen Stoffen, z. B. Oxalsäure oder Kohlenhydrate, der Einw. von Persalzen oder alkal. Peroxyden unterworfen.

Kl. 39 a. Nr. 217698 vom 11/12. 1908. [12/1. 1910].

Maurice Bouchet, Paris, *Tragbare Vulkanisiervorrichtung, bei der die Temperatur und die Zeit der Vulkanisation selbsttätig bestimmt werden.* Die Vorrichtung besteht aus einem durch eine Lampe erhitzten hohlen Block u. ist gekennzeichnet durch eine Auslösevorrichtung, welche die Luftzufuhr absperrt u. auf diese Weise die Lampe kleinstellt, sobald die gewünschte Temp. erreicht ist.

Kl. 39 b. Nr. 218225 vom 22/4. 1908. [22/1. 1910].

Nicolas Chercheffsky, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Harzen, Faktis, Rohkautschuk, sowie von zur Kautschukregeneration besonders geeigneten Lösungen von Altkautschuk.* Es werden als Lösungsmittel *Naphthensäuren* verwendet. Man kann die den Kautschuk in Lsg. haltenden Naphthensäuren in ihre Alkalisalze überführen und diese durch Waschen mit W. von dem Kautschuk trennen. Man kann aber auch den Kautschuk aus der Naphthensäurelsg. mit einem geeigneten Mittel, z. B. Aceton, ausfällen.

Kl. 40 a. Nr. 218226 vom 19/7. 1907. [26/1. 1910].

Percy Claude Cameron Isherwood, Wealdstone (Harrow, Engl.), *Verfahren zur Aufbereitung schwer schmelzbarer Zink-Bleierze durch Behandeln derselben mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ammoniumsalzlsg. eine hohe Konzentration u. eine Temp. über 70° besitzt, so daß lediglich die Doppelsalze von *Zinkoxyd*, bezw. *Bleioxyd* mit dem betreffenden Ammoniumsalz gebildet werden.

Kl. 42r. Nr. 217908 vom 14/2. 1909. [27/1. 1910].

Wladimir Popow, St. Petersburg, *Verfahren zum selbsttätigen Wägen von pulverförmigen Körpern.* Der Wägeprozeß wird in zwei oder mehrere einzelne Perioden geteilt, deren jede mittels einer selbständigen Zuführungsvorrichtung und eines besonderen Wagebalkens gleichzeitig mit den anderen Wägeperioden ausgeführt wird, wobei die gewünschte Gewichtsmenge vom Wägegut zuerst auf dem ersten Wagebalken mit einem großen Mindergewicht und einem großen Wägefehler abgewogen wird, dann auf die folgenden Wagebalken umgeladen und dort mit kleineren Mindergewichten und kleineren Wägefehlern gewogen u. schließlich auf dem letzten empfindlichen Wagebalken mit einem ganz geringen Wägefehler endgültig gewogen wird.

Kl. 42i. Nr. 218144 vom 10/2. 1907. [21/1. 1910].

Max Arndt, Aachen, *Verfahren zum Messen hoher Temperaturen, bei welchem eine möglichst gleichbleibende Luft-, bezw. Gasmenge in das Pyrometergefäß hineingepreßt wird.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Hineinpressen der Luft- oder Gasmenge in das Pyrometergefäß durch eine möglichst gleichbleibende Flüssigkeitsmenge erfolgt u. das ausgedehnte Gas einer Meßvorrichtung zugeführt wird, welche bei einem bestimmten Drucke in Tätigkeit tritt u. die durch die Meßtemp. bewirkte Volumenvermehrung der eingepreßten Luft-, bezw. Gasmenge bei stets gleichbleibendem Druck im Innern des Pyrometers anzeigt.

Kl. 42i. Nr. 218145 vom 24/3. 1909. [21/1. 1910].

Karl Mez, Freiburg i. B., *Hygrometer.* Das wirksame Element zur Bewegung des Zeigers besteht aus einer größeren Anzahl abgekochter Seidenfäden, die zu einem Bündel zusammengefachtet und stellenweise zusammengeknüpft sind.

Kl. 45i. Nr. 218032 vom 31/12. 1907. [20/1. 1910].

Josef Hertkorn, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen.* Chromrückstände beliebiger Herkunft werden mit oder ohne Zusatz von S. oder von Eisen-, Mangan-, Zink- oder Kupferoxydverbb. oder von Kohlenhydraten in wss. Suspension oder Lsg. übergeführt.

Kl. 55b. Nr. 218344 vom 20/3. 1908. [25/1. 1910].

Carl G. Schwalbe, Darmstadt, *Verfahren zur Geruchlosmachung der Abgase der Natron- und Sulfatzellstoffabrikation durch gasförmige Oxydationsmittel.* Den Abgasen werden gasförmige Oxyde des Stickstoffs beigemengt.

Kl. 78b. Nr. 218075 vom 31/12. 1908. [20/1. 1910].

August Fechner, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Reibmasse für Zündhölzer, welche neben rotem Phosphor Füll- und Bindemittel enthält.* Es wird gepulverte *Braunkohle* (Preßkohle) als Füllmittel und *Teer* als Bindemittel verwendet. Durch die Braunkohle wird der Reibmasse die Eigenschaft verliehen, daß sie auch im feuchten Zustande eine zündende Reibfläche darbietet.

Kl. 89c. Nr. 218189 vom 22/9. 1908. [22/1. 1910].

Dempewolf & Buerschaper, Gesellschaft für industr. Feuerungsanlagen, Braunschweig, *Verfahren zur Reinigung der Diffusionsabwässer von Zuckerfabriken.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer durch eine in den Schornsteinfuchs einer Heizanlage gebaute Schwemmrinne geleitet, durch die zur letzteren rechtwinklig aus den Rauchkanälen austretenden Rauchgase erhitzt und durch die von den Rauchgasen abgegebene Flugasche einer Reinigung unterworfen werden.

Schluß der Redaktion: den 7. Februar 1910.