# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 17. 27. April.

## Apparate.

**Carl Benedicks**, *Von Paraffin-, Vaselin- etc. Reinigen.* Die meisten Reinigungs- u. Lösungsmittel versagen, wenn es sich darum handelt, aus Gefäßen Paraffin u. dgl. vollständig zu entfernen. Man kommt am besten zum Ziel, wenn man *Dämpfe von Äthylalkohol* u. dgl. sich auf den zu reinigenden Stellen kondensieren läßt und die Lsg. abtropft. So leitet man in eine Pipette oder Bürette Alkoholdampf von oben ein. Bei der Unters. von Metallen dürfte das Verf. sehr dienlich sein. (Physikal. Ztschr. **11.** 254—55. 15/3. [Januar.] Upsala.) W. A. ROTH-Greifswald.

**H. Koenig**, *Doppelscheidetrichter für Ätherausschüttlung.* Der App. dient als Ersatz für den im Eisenhüttenlaboratorium verwendeten *Rotheschen Ätherapparat.* Er stellt eine Vereinigung zweier übereinander angeordneter Scheidetrichter dar, die durch einen hohlen Glashahn verbunden sind, auf dessen Schliffläche sich eine kreisrunde Öffnung befindet, in welche die Mündung einer quer durch den Hahn gehenden Bohrung konzentrisch hineinragt. In der Längsrichtung ist der Hahn in eine offene Spitze ausgezogen. Durch diese Anordnung kommt der Gummidruckball in Wegfall, und der App. erhält eine stabilere und gefälligere Form u. größere Bruchsicherheit als der ROTHEsche App. Die Trichter sind nach beiden Seiten in Ausflußröhren ausgezogen, welche mit je einem Glashahn versehen sind und über die angeschmolzenen Gasfüße 3—4 cm hinausragen. Der App. kann auf diese Weise in einen Holzfuß eingesteckt werden und erhält dadurch einen sicheren Stand. (Bezugsquelle STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf.) (Stahl u. Eisen **30.** 460—61. 16/3. Düsseldorf-Rath.) ALEFELD.

**W. Nagels**, *Neue Doppelmeßpipette.* Diese Pipette besteht aus einem Vierwegehahn, dessen Gehäuse viermal durchbrochen ist; der obere Durchbruch dient den Meßgefäßen als Zufuhr, der untere als Abfluß, während an den beiden seitlichen die Meßgefäße angeschmolzen sind. In den oberen Verengungen der Meßpipetten sind Glasschwimmer angebracht, die ein Übersteigen der Fl. verhindern. Der App. arbeitet absolut genau. (Bezugsquelle STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf.) (Stahl u. Eisen **30.** 461. 16/3.) ALEFELD.

**H. Stoltzenberg**, *Über die Verwendung des Schmelzpunktsapparates für tiefe Temperaturen als leicht regulierbares Kältebad im physikalisch-chemischen Laboratorium.* Vf. beschreibt die Verwendung des App. (vgl. S. 73 u. 1202) zur Best. des F. bei tiefen Tempp. als Kältebad. Die Temp. wird reguliert durch verschieden tiefes Eintauchen der Spirale in fl. Luft etc. (Ztschr. f. physik. Ch. **71.** 649—51. 11/3. 1910. [30/11. 1909.] Halle a. S.) GROSCHUFF.

**Ernst Cohen** und **H. R. Kruyt**, *Eine verbesserte Form der Cadmiumnormalelemente.* Den theoretischen Erwägungen von S. 715 entsprechend, haben Vff. ein Normalelement zusammengestellt, für welches eine bestimmte Temperaturformel

zwischen —4 und +40° streng gilt: Cadmiumamalgam 8 Gew.-% — Cadmiumsulfatlsg. mit $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ als feste Phase — $Hg_2SO_4$—Hg. Die Form, welche dem Glasgefäß gegeben wird, ist nebenstehend (Fig. 47) abgebildet, die weiteren Röhren in der Mitte werden erst nach dem Füllen in der angegebenen Weise zugeschmolzen. In $A_1$ bringt man zunächst einen Wattepfropfen, dann gibt man mittels eines Glastrichters einige ccm geschmolzenes Amalgam nach *A* (links), so daß es einige mm hoch in dem Kügelchen *C* steht; ebenso gießt man nach *A* (rechts) Quecksilber. In einer Glasröhre, die sich in *A* (rechts) stecken läßt, bringt man die Paste von Mercurosulfat, Hg und feuchtem, feingepulvertem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ und drückt es so aus der Röhre, daß es ca. $^1/_2$ cm hoch auf dem Hg liegt. Dann entfernt man den Wattepfropfen bei $A_1$, füllt *A*, rechts u. links, mit feingepulvertem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ und übergießt alles mit einer bei ca. 50° gesättigten Lsg. von $CdSO_4$. Mit einem Pt-Stab entfernt man die Luftbläschen aus der M., fügt noch etwas Lsg. hinzu, zieht die Röhren dünn aus und schmilzt sie nach vorherigem Abkühlen endlich ganz zu. In die Röhrchen *B* füllt man links Amalgam, rechts Hg u. steckt Pt-Drähte mit Polschrauben hinein. Das so konstruierte Element hat sich vorzüglich bewährt, hält den Transport sehr gut aus, und Vff. sprechen den Wunsch aus, daß es in Anbetracht seiner Verwendbarkeit für Tempp. zwischen —4 und +40° von Reichsinstituten als Normalelement anerkannt wird. (Chemisch Weekblad **7**. 171 bis 175. 19/2. [Jan.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

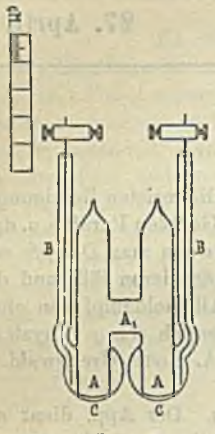


Fig. 47.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Louis Dubreuil**, *Die wahren Atomgewichtswerte. (III.) Die Bestimmungen von Stas.* (Forts. von S. 134.) Vf. bespricht die von STAS ausgeführte Reinigung des käuflichen *Kaliumchlorats* u. die Analysen des gereinigten Salzes, welche in einer Umwandlung des $KClO_3$ in KCl durch Glühen oder Erhitzen mit wss. HCl u. Eindampfen der Lsg. zur Trockne bestanden. Unter Berücksichtigung der Beobachtung von GUYE und TER GAZARIAN, wonach das in Ggw. von KCl umkrystallisierte $KClO_3$ stets 0,00027 KCl zurückhält, berechnet Vf. aus den STASschen Werten die scheinbaren At.-Geww.: K = 39,0018, Cl = 35,5018, O = 15,9914 (Analyse auf trocknem Wege), bezw. K = 39,0028, Cl = 35,5028, O = 15,9871 (Analyse auf nassem Wege), bezw. die Mittelwerte K = **39,0022**, Cl = **35,5022**, O = **15,9898**. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 119—25. 20/2.) DÜSTERBEHN.

**F. R. Loring**, *Atomgewichte und Valenzen.* (Vgl. S. 884.) Der Vf. bespricht weitere zahlenmäßige Gesetzmäßigkeiten, die das von ihm vorgeschlagene *System der Elemente* erkennen läßt. (Chem. News **101**. 12. 7/1. 1910. [31/12.* 1909.].) BUGGE.

**W. Herz** und **Alfred Kurzer**, *Der Verteilungssatz in gemischten Lösungsmitteln.* (1. Mitteilung.) Es ist auffällig, daß der Verteilungssatz noch nicht für gemischte Lösungsmittel angewendet worden ist. Die Vff. füllen diese Lücke aus und bestimmen die Verteilung einiger Stoffe zwischen W. und verschiedenen Lösungsmittelgemischen variabler Zus. Die Verss. wurden bei 25° mit *Jod*, *Ammoniak*, *Oxalsäure* und *Essigsäure* ausgeführt, als Lösungsmittelgemische dienten

Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Chlf., Chlf. und Amylalkohol, Äther und Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Der Verteilungssatz wurde stets als gültig erwiesen; für Oxalsäure muß der Dissoziation im W. Rechnung getragen werden, und die Essigsäure ist im organischen Lösungsmittelgemisch als bimolekular zu betrachten. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 240—42. 1/4. [3/3.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**D. E. Tsakalotos**, *Darf man aus negativen Dampfdruckkurven von Flüssigkeitsgemischen auf die Existenz von Molekularverbindungen schließen?* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 234; **5**. 400; C. **1908**. I. 1384; **1909**. I. 1996; C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1146; C. **1908**. II. 295; ferner v. ZAWIDSKI, Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 199; C. **1900**. II. 1005; DOLEZALEK, Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 727; C. **1909**. I. 57; ferner S. 982.) Vf. gibt eine Zusammenstellung, welche zeigen soll, daß eine negative Totaldampfdruckkurve nicht immer mit der Existenz einer Molekularverb. zwischen den beiden Komponenten eines binären Gemisches verbunden ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 667—70. 11/3. 1910. [27/11. 1909.] Athen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

**Mieczyslaw Centnerszwer**, *Löslichkeit der Salze bei höheren Temperaturen.* (Vgl. M. CENTNERSZWER, J. TELETOFF, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 62; C. **1904**. I. 1190.) Wenn die kritische Kurve der Lsgg. fester Stoffe in Fll. bedeutend steiler, als die entsprechende Löslichkeitskurve ansteigt, dann können sich beide Kurven nicht treffen, und es läßt sich die Löslichkeitskurve bis zum F. des festen Stoffes realisieren. Nimmt aber die Löslichkeit in der kritischen Gegend sehr langsam zu oder gar ab, dann kann die Löslichkeitskurve die Kurve der kritischen Tempp. schneiden. Einen derartigen Fall beobachtete Vf. für *Lösungen von Salzen in Methylalkohol.* Ihre Löslichkeit in Methylalkohol nimmt bei höheren Tempp. sehr schnell ab, und die Löslichkeitskurven finden ihren natürlichen Endpunkt in dem Schnittpunkte mit der Kurve der kritischen Temperaturen. — Die betreffenden Messungen hatte Vf. nach der ALEXEJEWschen Methode in zugeschmolzenen Glasröhrchen ausgeführt. Sie wurden bis zur Hälfte mit den abgewogenen Komponenten gefüllt, in einem elektrisch geheizten Luftbade erhitzt und die Tempp. notiert, bei welchen die letzten Kryställchen verschwanden oder begannen, sich abzuscheiden. Am eingehendsten wurde auf diese Weise die *Löslichkeit des Kaliumjodids in Methylalkohol* bestimmt, für die Vf. folgende Daten anführt:

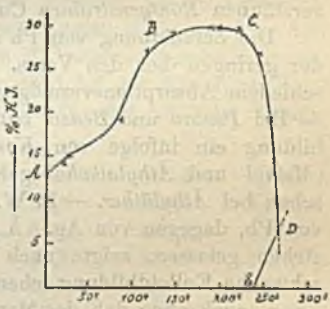


Fig. 48.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gew.-% KJ . . | 8,64 | 12,95 | 14,2 | 14,6 | 14,97 | 19,2 | 26,8 | 28,9 | 29,6 |
| Sättigungstemp. $t_1$ | — | 0° | 20° | — | 25° | 85° | 115° | 144° | 188° |
| Sättigungstemp. $t_2$ | 266° | — | — | 262° | — | 256° | 242° | 229° | 196°. |

Graphisch werden die hier herschenden Verhältnisse durch Fig. 48 veranschaulicht, in welcher *A B C D* die Löslichkeitskurve des KJ und *D E* die Kurve der kritischen Tempp. der KJ-Lsgg. darstellt. Bei einem Maximalgehalt von 8,64% KJ beobachtet man bei 266° die kritischen Erscheinungen. Dies ist die *kritische Temp. der gesättigten Lsg.* von KJ in Methylalkohol, also die höchste Temp., bei welcher festes KJ neben seiner alkoh. Lsg. bestehen kann. — Ähnliche Verhältnisse wurden vom Vf. auch für Lsgg. anderer Salze in Methylalkohol beobachtet. Für dieselben

berechnet er aus den Werten der maximalen Erhöhungen der kritischen Temp. des Methylalkohols ($\Delta$) folgende Löslichkeiten ($p$ in Gew.-%) bei deren kritischer Temperatur:

| Salz | KCl | NaCl | KBr | $BaBr_2$ | NaBr | $HgCl_2$ | $CdCl_2$ | KJ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta$ | 0° | 1,2° | 1,2° | 0,7° | 5,0° | 2,6° | 4,6° | 26,0° |
| $p$ | 0% | 0,12% | 0,25% | 0,37% | 0,91% | 1,2% | 1,5% | 8,64%. |

(Chemik Polski **10**. 97—103. 1/3. Riga. Polytechnikum.) V. ZAWIDZKI.

**The Svedberg**, *Über die Bildung disperser Systeme durch Bestrahlung von Metallen mit ultraviolettem Licht und Röntgenstrahlen.* (Vgl. S. 3.) Vf. teilt die Verss. mit ultraviolettem Licht ausführlicher mit. Oxydation der Metalloberfläche, Verunreinigungen (besonders Feuchtigkeit) in dem Dispersionsmittel setzen die *Kolloidbildung* außerordentlich herab (besonders deutlich bei Pb). Die mittlere Teilchengröße nimmt mit abnehmender Belichtungseit ab, indem primär sehr kleine Teilchen gebildet werden, die sich dann unter dem Einfluß des Lichtes zu größeren Aggregaten zusammenballen. Dispersitätsgrad und totale Masse des gebildeten Kolloids hängen unter sonst gleichen Verhältnissen nur von der auf die Metallplatte fallenden Lichtmenge (oder dem Prod. aus Intensität und Zeitdauer der Strahlung) ab. — Elektrische Ladung der Metallplatte beeinflußt die Kolloidbildung nicht.

An Stelle der Hg-Lampe lassen sich auch andere Lichtquellen (Nernstlampe, Kohlenfadenlampe, Gaslampe) verwenden, die ultraviolette Strahlen enthalten; die Belichtungszeiten müssen dann entsprechend verlängert werden. *Sichtbare Strahlen* bis 404,7 $\mu\mu$ üben keine oder nur sehr kleine *zerstäubende Wirkung* aus. Dagegen zerstäuben *Röntgenstrahlen* Cu (am schwächsten), Ag, Pb (am stärksten).

Die Zerstäubung von Pb und Ag ist in A. bedeutend stärker als in Ä. Wegen der geringen bei den Verss. verwendeten Schichtendicke kann jedoch das verschiedene Absorptionsvermögen allein hierfür nicht verantwortlich gemacht werden. — Bei *Pentan* und *Benzol* tritt auch ohne Metall *durch ultraviolettes Licht* Kolloidbildung ein infolge von *Kondensationsreaktionen.* Bei den niederen Alkoholen (*Methyl-* und *Äthylalkohol*) geht die Kondensation sehr langsam vor sich, rascher schon bei *Äthyläther.* — In W. erfolgt durch ultraviolettes Licht keine Zerstäubung von Pb, dagegen von Ag. Ä., der mit Pb, resp. Ag einige Minuten im Dunkeln stehen gelassen, zeigte nach der Entfernung des Metalles bei der Bestrahlung schwache Kolloidbildung (ebenso W. mit Ag). In einigen Fällen ist B. kolloider Lsgg., auch ohne daß das Metall eintaucht, nachweisbar (z. B. bei Pb und Ag mit A. 5 mm über der Oberfläche, dagegen nicht mit W. und Ä.); die B. erfolgt wahrscheinlich durch Vermittlung der Dämpfe über der Fl. — Die Erscheinungen lassen sich dagegen deuten, daß das Dispersionsmittel eine kleine Menge Metall in Form einer chemischen Verb. löst, die von der Strahlung unter Abscheidung von kolloidem Metall zersetzt wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 129—36. 25/2. [28/1.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

**H. Siegrist**, *Über die Konstitution einiger Jodderivate.* (*Beitrag zum Studium der Adsorptionserscheinungen*). (Vgl. PELET-JOLIVET u. GILLIÉRON, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 88; C. **1907**. I. 1259.) Ähnlich wie Jodstärke (KÜSTER, LIEBIGS Ann. **283**. 360; C. **95**. I. 271) und die Jodverb. des basischen Lanthanacetats (W. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 719; C. **1904**. I. 1001) verhalten sich auch die *Jodverbb. von Tannin* ($\beta = 6{,}0$, $m = 1/p = 0{,}15$), von *Methylenblau* und *Safranin* (vgl. PELET-JOLIVET u. SIEGRIST, Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 626; C. **1909**. II. 292), von *Pyramidon* ($\beta = 66$, $m = 0{,}2$), *Benzidin* ($\beta = 71$,

$m = 0{,}16$), d. h. wie Adsorptionsverbb. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 183—87. 19/3. 198—203. 26/3. Lausanne. Lab. de Chim. Industr.) GROSCHUFF.

**F. Laporte** und **F. de la Gorce**, *Untersuchungen des „Laboratoire central d'Electricité" über das elektrochemische Äquivalent des Silbers.* Für das elektrochemische Äquivalent des *Silbers* wurden bis jetzt folgende Werte erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| National Physical Laboratory . . . . . | 1,11827 | mg pro Coulomb |
| Physikalisch-Technische Reichsanstalt . . | 1,11818 | „ „ „ |
| Laboratoire central d'Électricité . . . . | 1,11863 | „ „ „ |

Die Vff. haben mit sorgfältig gereinigtem Silbernitrat neue Beststt. des elektrochemischen Äquivalents der Ag ausgeführt. Sie finden als Mittelwert 1,11829 mg pro Coulomb, so daß also jetzt zwischen den in Frankreich, England und Deutschland erhaltenen Werten genügende Übereinstimmung herrscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 278—80. 21/1. [24/1.*].) BUGGE.

**Sidney Young**, *Die spezifischen Volumina der gesättigten Dämpfe reiner Substanzen.* In zahlreichen, bereits veröffentlichten Arbeiten seit 1887 hat Vf. auf indirektem und direktem Wege die spezifischen Volumina gesättigter Dämpfe einer Reihe von Substanzen bei Tempp. von 0° bis zur kritischen Temp. bestimmt und gefunden, daß für die Dichte $s$ beim Druck $p$ gilt:

$$\log s_p = A + \alpha \cdot \log p \text{ und } \frac{ds}{dp} = \frac{\alpha \cdot s}{p}.$$

Da die Dampfvolumina bei konstantem Druck sehr zerstreut in der Literatur sind, und für niedrige Tempp. auch Korrekturen anzubringen sind, werden die Volumina von 1 g gesättigten Dampfes in ccm für die 30 untersuchten Substanzen in einer Tabelle zusammen gestellt. Hier sei nur der Wert bei der niedersten Versuchstemp., ein mittlerer Wert und der Wert, welcher für die kritische Temp. gefunden wurde, wiedergegeben:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *n-Pentan* . . . . . | 30° | 408,0 | 100° | 61,5 | 197,2° | 4,305 |
| *n-Hexan*. . . . . | 60° | 402,0 | 150° | 43,5 | 234,8° | 4,266 |
| *n-Heptan* . . . . . | 70° | 685,0 | 170° | 54,1 | 266,9° | 4,272 |
| *n-Octan* . . . . . | 120° | 308,0 | 210° | 42,3 | 296,2° | 4,297 |
| *Isopentan* . . . . . | 10° | 606,0 | 100° | 49,5 | | |
| *Diisopropyl* . . . . | 50° | 389,0 | 140° | 42,3 | 227,4° | 4,148 |
| *Diisobutyl* . . . . . | 90° | 446,7 | 190° | 42,1 | 276,8° | 4,227 |
| *Hexamethylen* . . . . | 80° | 345,1 | 180° | 38,0 | 280,0° | 3,656 |
| *Benzol* . . . . . | 70° | 490,3 | 180° | 40,2 | 288,5° | 3,284 |
| *Fluorbenzol* . . . . | 80° | 346,7 | 180° | 34,35 | 286,55° | 2,824 |
| *Chlorbenzol*. . . . . | 130° | 295,5 | 210° | 55,3 | 359,2° | 2,737 |
| *Brombenzol*. . . . . | 150° | 242,4 | 220° | 57,3 | 397° | 2,061 |
| *Jodbenzol* . . . . . | 180° | 211,3 | 230° | 77,2 | 448° | 1,720 |
| *Tetrachlorkohlenstoff* . | 70° | 218,8 | 180° | 19,05 | 283,15° | 1,793 |
| *Stannichlorid* . . . . | 100° | 174,0 | 190° | 22,05 | 318,7° | 1,348 |
| *Äthyläther* . . . . . | 0° | 1209 | 100° | 53,55 | 193,8° | 3,814 |
| *Methylformiat*. . . . | 30° | 436,5 | 130° | 29,90 | 214,0° | 2,866 |
| *Äthylformiat* . . . . | 50° | 410,2 | 140° | 39,0 | 235,3° | 3,094 |
| *Methylacetat* . . . . | 50° | 452,0 | 140° | 40,75 | 233,7° | 3,075 |
| *Propylformiat*. . . . | 70° | 449,0 | 170° | 37,5 | 264,85° | 3,233 |
| *Äthylacetat*. . . . . | 70° | 390,5 | 150° | 48,3 | 250,1° | 3,250 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Methylpropionat* . . . | 70° | 429,0 | 160° | 42,45 | 257,4° | 3,201 |
| *Propylacetat* . . . . | 90° | 407,0 | 190° | 36,0 | 276,2° | 3,382 |
| *Äthylpropionat* . . . | 90° | 374,0 | 190° | 33,2 | 272,9° | 3,373 |
| *Methylbutyrat* . . . . | 100° | 303,0 | 200° | 30,6 | 281,25° | 3,331 |
| *Methylisobutyrat* . . . | 90° | 297,5 | 180° | 34,85 | 267,55° | 3,320 |
| *Methylalkohol* . . . . | 0° | 17 800 | 120° | 140 | 240,0° | 3,674 |
| *Äthylalkohol* . . . . | 0° | 30 140 | 120° | 151,9 | 243,1° | 3,630 |
| *Propylalkohol* . . . . | 80° | 958 | 170° | 56,4 | 263,7° | 3,658 |
| *Essigsäure* . . . . . | 20° | 13 080 | 160° | 112,7 | 321,6° | 2,852. |

(Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 620—26. Febr. 1910. [Febr. 1909.] Dublin. Trinity College.) LEIMBACH.

**Kr. Birkeland**, *Über die magnetische Ablenkbarkeit der von der Sonne herrührenden Korpuskularstrahlen.* Man muß annehmen, daß die von der *Sonne* herkommenden *Korpuskularstrahlen* magnetisch sehr viel weniger ablenkbar sind als alle Strahlen der $\beta$-Gruppe, die wir bis jetzt kennen. Die scheinbare Masse der Elektronen, die diesen Strahlen zugrunde liegen, ist von der ca. tausendfachen Größenordnung der Masse der Elektronen mit kleiner Geschwindigkeit. Diese korpuskularen Sonnenstrahlen bewegen sich mit einer Geschwindigkeit die nur um ca. 100 Meter geringer ist als die des Lichtes. — Über die mit diesen *Strahlen* in Zusammenhang gebrachten atmosphärischen Erscheinungen, hauptsächlich in Polarländern, vergl. Original! (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 246—48. [24/1.*].) BUGGE.

**Maurice Lombard**, *Über die chemischen und biologischen Wirkungen der ultravioletten Strahlen.* Der Vf. benutzte für seine Verss. eine Quarzquecksilberlampe, die in einen innen versilberten Messingbehälter eingetaucht funktionierte. Das den *ultravioletten Strahlen* ausgetzte *Wasser*, das leicht alkalisch war, reagierte deutlich auf KJ in essigsaurer Lsg. Schwach angesäuertes W. gab die auf *Wasserstoffperoxyd* hindeutende Rk. nach Bestrahlung weniger deutlich, destilliertes W. fast gar nicht. Im letzteren Falle wurden positive Resultate erhalten, wenn man dem W. Nitrate zufügte. Der Vf. glaubt daher, daß das Jod nicht durch $H_2O_2$, sondern, wenigstens zum größten Teil, durch *Nitrite* in Freiheit gesetzt wird, welch letztere durch Reduktion von anwesenden Nitraten gebildet werden. Die Ggw. der Nitrite in bestrahltem W., dem $KNO_3$ zugefügt worden war, konnte mit Sulfanilsäure und Naphthylamin einwandfrei nachgewiesen werden. Auch ließ sich die Abnahme der in Lsg. befindlichen Nitrate im Laufe von 20 Min. verfolgen. Der Vf. schlägt vor, die B. von Nitrit zur Messung der Intensität der Kromayerlampen heranzuziehen. Die Ursache der Reduktion der Nitrite durch ultraviolette Strahlen ist vielleicht in der von KERNBAUM beobachteten Zers. des W. zu suchen:

$$2H_2O = H_2O_2 + H_2$$

(vgl. KERNBAUM, C. r. d. l'Acad des sciences **149**. 273; C. **1909**. II. 1301), bei der Wasserstoff entsteht.

Gleichzeitig wurde die *baktericide Wrkg.* der ultravioletten Strahlen untersucht (durch Verss. mit *Bac. coli*). Es scheint, daß die sterilisierende Wrkg. der Quarzquecksilberlampen auf ein spezifisches Sterilisationsvermögen der Strahlen selbst zurückzuführen ist, ohne daß die Wrkg. von Ozon oder $H_2O_2$ hierzu nötig ist. Die Mitwirkung dieser Körper ist, in Anbetracht ihrer geringen Menge, nur minimal. — Quarzgeißlerröhren üben denselben Einfluß auf Nitrate aus. Die Wrkg. ist nur schwächer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 227—29. [24/1.*].) BUGGE.

**H. Kayser**, *Die Bedeutung der Temperatur bei der Strahlung.* Die Lichtstrahlung ist direkt nur von der inneren Energie der Atome oder Molekeln abhängig

und mit der translatorischen oder Wärmeenergie nur indirekt verknüpft. Dieser Gedanke muß bei der theoretischen Behandlung der *Thermo- und Chemilumineszenz* berücksichtigt werden. Die Beschaffenheit der Spektrallinien kann daher sehr wohl von den äußeren Umständen, unter denen das Spektrum erzeugt wird, abhängig sein. Da gleichartige Teilchen nicht einzelne Linien, sondern ganze Serien aussenden, so müssen quantitative Messungen über Intensitätsveränderungen möglichst an ganzen Serien vorgenommen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 151—56. März. [4/1.] Bonn.) SACKUR.

**Lüppo-Cramer**, *Kolloidchemie und Photographie.* (Forts. von S. 986.) II. *Die chemische Veränderung der Silberhaloide durch die strahlende Energie.* Eine Diskussion der Literatur führt Vf. zu dem Schluß, daß die synthetisch durch Adsorption von Ag an Halogensilber gewonnenen Photosalze ein durchaus analoges Verhalten wie die durch Belichtung veränderten n. Haloide zeigen, daß kein zwingender Grund für die Annahme von *Silbersubhaloiden* vorhanden ist. Die mechanischen Veränderungen der Silberhaloide im Licht sind für den *photographischen Entwicklungsprozeß* nicht ausschlaggebend, sondern die chemischen (B. von *Silberkeimen*). — Vf. erhielt auch eine vierte, fünfte und sechste *Umkehrung* bei der *Solarisation.* Dadurch wird die Subbromidhypothese noch unwahrscheinlicher. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 168—72. 25/2. Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) GROSCHUFF.

**Chr. Winther**, *Über Solarisation in wässeriger Lösung.* Der Vorgang der Solarisation ist noch nicht aufgeklärt. Der Vf. hat in wss. Lsgg. eine Rk. gefunden, welche analog der Solarisation einen Rückgang der Lichtwrkg. bei wachsender Belichtungszeit zeigt. Eine Mischung von Ammoniumoxalat mit wenig Ferrichlorid ist bekanntlich lichtempfindlich (S. 509). Das entstehende Ferrosalz kann nach Quecksilberchloridzusatz durch die Kalomelfällung nachgewiesen werden. Da aber, wie früher gezeigt, die Kalomelfällung in verd. Ferrosalzen relativ stärker ist als in konzentrierten, so wächst die Kalomelfällung nicht kontinuierlich mit der Belichtungsdauer, sondern erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Das Quecksilberchlorid wirkt gewissermaßen als Entwickler, und nur bei seiner Anwendung wird die Solarisation beobachtet. Verwendet man zum Nachweis von Ferrosalzen an Stelle des Quecksilberchlorids ammoniakalische Silberlsg., so erkennt man, daß die bei der Belichtung gebildeten Ferrosalzmengen mit der Belichtungszeit stets zunehmen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 135—48. März 1910. [20/10. 1909.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

**Henry G. Gale** und **Harvey B. Lemon**, *Die Analyse der hauptsächlichen Quecksilberlinien mittels eines Beugungsgitters und eine Gegenüberstellung mit den nach anderen Methoden gewonnenen Ergebnissen.* Die mit dem Interferometer, der Interferenzplatte, dem Stufengitter u. anderen Instrumenten beobachteten Trabanten der wichtigsten Spektrallinien weichen im einzelnen nicht unerheblich voneinander ab. Die Vff. arbeiten mit einem neuen Beugungsgitter (MICHELSON) und einer Quecksilberlampe nach COOPER HEWITT. Ihre an den Linien 5790, 5769, 5461 u. 4358 gemachten Beobachtungen werden tabellarisch, graphisch und photographisch reproduziert und mit früher erhaltenen Resultaten verglichen. Die Intensitätsverhältnisse der Trabanten sind sehr von der Form der Röhre u. der Entladungsart abhängig. Die verschiedenen Meßmethoden und ihre systematischen Fehlerquellen werden eingehend diskutiert. Alle von den Vff. beobachteten Linien sind reell, doch könnten sich manche Linien vielleicht mit einer verbesserten Versuchs-

anordnung als Doppellinien entpuppen. (Physikal. Ztschr. **11.** 209—15. 15/3. [Jan.] Chicago. RYERSON Physik. Lab. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Biquard**, *Über ein Verfahren zur Messung des thermischen Leitfähigkeitskoeffizienten von wenig leitenden Körpern.* Die Methode ermöglicht, in einem schlecht wärmeleitenden Körper eine regelmäßige Fortpflanzung der *Wärme* durch isotherme Flächen von bekannter Form und Lage, sowie die genaue Messung der durchgehenden Wärmemenge. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 268—70. [31/1.*].) BUGGE.

**E. Baud**, *Kryoskopie in konzentrierten Lösungen.* Die Best. der Mol.-Geww. auf kryoskopischem Wege ist auf konz. Lsgg. anwendbar, wenn man ein nicht polymerisiertes Lösungsmittel benutzt und als Konzentration das Gewicht des in einem konstanten Volumen Lösung (100 ccm) gel. Körpers nimmt. Die Gleichung wird alsdann die folgende: $P_m = K' \frac{p}{\Delta}$. $P_m$ ist das Mol.-Gew. des gel. Körpers, $p$ das Gewicht des in 100 ccm Lsg. gelösten Körpers, $\Delta$ die Erniedrigung des Gefrierpunktes, $K'$ eine Konstante, welche gleich der RAOULTschen Konstante $K$, dividiert durch das spez. Gew. $d$ des reinen Lösungsmittels ist. Von den gebräuchlichen kryoskopischen Fll. sind Äthylendibromid und Bzl. nicht merklich, Nitrobenzol nur schwach polymerisiert. — Studiert wurde das Verf. bisher nur bei Lsgg. von Fll., wobei als Lösungsmittel diejenige Fl. galt, welche beim Abkühlen zuerst krystallisierte. $CS_2$ erwies sich hierbei als etwas polymerisiert. — Besteht die kryoskopische Fl. dagegen aus kondensierten Molekülen, wie dies z. B. beim Eg. der Fall ist, so depolymerisiert sie sich beim Vermischen mit einer anderen Fl. und die Konstante $K'$ schwankt beträchtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 528—29. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**L. Kopa** und **B. König**, *Lötrohrperlen ohne Platindraht.* Die Vff. schlagen folgendes Verf. vor: Ein 3—5 mm dickes Glasstäbchen wird h. in ein inniges Gemisch von Boraxpulver (2 Gewichtsteile) und Bleiglätte (1 Gewichtsteil) getaucht, wobei ein Teil des Gemenges am Stäbchen hängen bleibt. Erhitzt man nun das betreffende Stabende weiter, so bildet sich ein sehr leicht schmelzbares Bleiboratglas, das als Tropfen an dem wagerecht oder nur wenig schräg aufwärts zu haltenden Glasstabe durch Drehen gleichmäßig verschmolzen wird. Läßt man ein wenig abkühlen, bringt das Ende mit der zu untersuchenden Probe zusammen und verschmilzt aufs neue, so zeigt sich nach dem Erkalten die klare Farbperle, z. B. blau bei Kobaltprobe. Diese Perlen können sehr groß gemacht werden, ohne zu spritzen oder abzufließen; man kann so auch das Glasfärben, Glasieren und Überfangen vor Augen führen. Bei fl. Proben soll das Stäbchen nur etwa 2 mm tief in die Fl. getaucht werden. Nach Abfeilen von einigen mm kann der Glasstab zu weiteren Proben benutzt werden. Wenn man Eisen in der Probe vermutet, so taucht man das Glasstäbchen bloß in Boraxpulver, da die Bleiglätte Spuren von Eisen enthalten kann. (Chem.-Ztg. **34.** 256. 12/3. Realschule Göding.) BLOCH.

## Anorganische Chemie.

**Langensiepen**, *Wasserstoffsuperoxydlösung stark chlorhaltig.* Vf. hat wiederholt in $H_2O_2$-Lsgg. einen starken Gehalt an Chloriden und freiem Cl festgestellt. Da in der bevorstehenden 5. Ausgabe des Arzneibuches die Aufnahme der 3%ig. $H_2O_2$-Lsg. vorgesehen ist, so empfiehlt Vf. die Einführung einer exakten Cl-Rk. Aus Per-

hydrol hergestellte Verdünnungen erwiesen sich qualitativ gut, quantitativ dagegen waren oft viel geringere Werte als 30% zu konstatieren. (Apoth.-Ztg. **25**. 201. 23/3.) ALEFELD.

**Ernst Beckmann**, *Über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom.* (Nach gemeinsamen Verss. mit **Rud. Hanslian**.) Die Resultate dieser Unters. sind die folgenden: Während bei Schwefel und Chlor die Existenz der Verbb. $S_2Cl_2$, $SCl_2$ und $SCl_4$ nachgewiesen werden konnte (vgl. BECKMANN, KLOPFER und JUNKER, Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 289; C. **1909**. I. 819), bildet Selen nur die Verbb. *Selenchlorür*, $Se_2Cl_2$, und *Selentetrachlorid*, $SeCl_4$. Für die durch Analogieschlüsse naheliegende Verb. $SeCl_2$ spricht nicht eine Beobachtung (Vers. der Abtrennung von $Se_2Cl_2$ durch fraktionierte Dest., direkter Vers. zur Darst. eines Chlorids der Zus. $SeCl_2$, Isolierung durch Zentrifugieren, Analyse der Se-Cl-Verbb., Behandlung von $Se_2Cl_2$ mit einem großen Überschuß von Cl, Verhalten des $Se_2Cl_2$ beim Abkühlen). Umgekehrt darf man nicht aus dem Fehlen der Verb. $SeCl_2$ Rückschlüsse auf die Nichtexistenz der analogen Schwefelverb. $SCl_2$ machen. Das Verhalten des Se gegen Cl weicht vielfach von demjenigen des S ab (vgl. auch v. BARTAL, Chem.-Ztg. **31**. 347; C. **1907**. I. 1306). Selen wird von sd. Cl abweichend von S lebhaft angegriffen und geht alsbald in weißes, ungel. Selentetrachlorid über. Selenchlorür zerfällt im Gegensatz zu $S_2Cl_2$ bei der Dest. im Vakuum bei 73—80° trotz Vermeidung von Überhitzung durch Anwendung von elektrischer Heizung in Se und $SeCl_4$. Gegenüber Schwefel kehrt sich also die Beständigkeit der Chlorverbb. um, $SCl_4$ ist nur weit unter 0° beständig, $SeCl_4$ läßt sich über freier Flamme anscheinend unverändert sublimieren. Eine höher chlorierte Verb. als $SeCl_4$ ließ sich nicht gewinnen. — Selenchlorür wird beim Abkühlen — auch zum Unterschied von $S_2Cl_2$ — nach und nach sehr zähflüssig und konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. — Mit W. zers. sich die Selenchloride entsprechend den Gleichungen:

$$2Se_2Cl_2 + 2H_2O = SeO_2 + 3Se + 4HCl \text{ und } SeCl_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HCl.$$

Auf Grund dieser Umsetzungen lassen sich Selenchlormischungen bequem auf ihren Gehalt an $Se_2Cl_2$ und $SeCl_4$ analysieren. — Zur Abscheidung des Se aus seleniger S., bezw. Selensäure hat sich die Anwendung von Hydrazinsulfat in schwach saurer Lsg. bewährt.

Durch sd. Brom wird aus Schwefel nur *Schwefelbromür*, $S_2Br_2$, gebildet. Bei Se, das nur swl. in Brom ist, entstehen Mischungen von *Selenbromür*, $Se_2Br_2$, und *Selentetrabromid*, $SeBr_4$. Schwefel wird durch Br nach ebullioskopischer Best. nur zu Molekülen $S_2$ aufgespalten, dagegen entstehen bei Selen offenbar auch Moleküle mit Einzelatomen.

Zur *Darst. von $Se_2Cl_2$* kondensiert man über granuliertem, metallischem Se in einem U-Rohr unter Abkühlen mit Alkohol-Kohlensäuremischung die theoretische Menge Cl, schmilzt zu, erwärmt auf Zimmertemp., dann im Wasserbad allmählich auf 100°; klare, rotbraune Fl. Das *Selentetrachlorid* wird, nachdem Cl durchgeleitet worden ist, bis Luft und Feuchtigkeit verdrängt sind, im zugeschmolzenen Rohr bei 170—180° sublimiert und sofort eingeschmolzen. — $SeCl_4$ ist l. in Eg. bei 60—65°. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 1—11. [21/6. 1909.] Lab. f. angew. Chemie Leipzig.) BLOCH.

**F. D. Chattaway**, *Die Entdeckung des Chlors durch Scheele.* Es wird die Geschichte der Entdeckung des Cl aus Braunstein und Salzsäure (Brunsten oder magnesia nigra und salt syra oder spiritus salis) durch KARL WILHELM SCHEELE etwa im Jahre 1774 angegeben. SCHEELE betrachtete das Gas als den Rückstand,

der nach dem Vertreiben des Phlogistons aus der Säure geblieben war, u. nannte es deshalb „dephlogistisierte Salzsäure". (Chem. News **101**. 25—26. 21/1.) BLOCH.

F. D. **Chattaway**, *Berthollets Ansicht über die Natur des Chlors.* Nach BERTHOLLET war Chlor eine höher oxydierte Verb. des Salzsäureradikals („radical muriatique"). Er sah zwar die Schwierigkeiten ein, die sich dieser Auffassung entgegenstellen, bezeichnete trotzdem den Körper als „oxydierte Salzsäure". — Der Vf. bespricht auch die dem *Chlorwasserstoff* (der Salzsäure) erteilten verschiedenen *Namen.* (Chem. News **101**. 37—38. 28/1.) BLOCH.

F. D. **Chattaway**, *Der Beweis von Gay-Lussac und Thenard von der elementaren Natur des Chlors.* GAY-LUSSAC u. THENARD konnten in dem neuen Körper, der oxydierten Salzsäure, keinen Sauerstoff nachweisen; die mit dem Gas angestellten Verss. lassen sich nach ihnen gut deuten unter der Annahme, daß es ein einfacher Körper ist. Sie suchen diese Ansicht jedoch nicht zu verteidigen, da die Verss. noch besser erklärt werden konnten, wenn man oxydierte Salzsäure als eine Verb. betrachtete. (Chem. News **101**. 50—51. 4/2.) BLOCH.

F. D. **Chattaway**, *Davys Verfechtung der Ansicht, daß Chlor ein einfacher Körper ist.* Nach Darlegung von DAVYS Ansichten präzisiert der Vf. die Wahrheit dahin, daß SCHEELE zuerst Chlor isolierte u. es als eine neue Substanz beschrieb, ohne eine Meinung über seine Natur auszudrücken. BERTHOLLET tat dies als erster; er stellte die Hypothese auf, daß es eine Verb. von Salzsäure u. Sauerstoff sei. GAY-LUSSAC u. THENARD führten eine Reihe trefflicher Verss. damit aus, zweifelten an der Richtigkeit der Ansicht BERTHOLLETS u. erwähnten zuerst die Möglichkeit, daß es ein einfacher Körper sei, entwickelten sie aber nicht weiter, teils aus Rücksicht auf ihren Lehrer BERTHOLLET, teils um nicht die theoretischen Anschauungen LAVOISIERS zu zerstören. DAVY erklärte die Rkk. des Körpers dann unter diesem Gesichtspunkt, wiederholte viele Verss. von GAY-LUSSAC u. THENARD und fügte neue hinzu. Hauptsächlich verfocht er die Ansicht von seiner einfachen Natur u. nannte es Chlor. (Chem. News **101**. 73—75. 18/2.) BLOCH.

W. E. **Ringer**, *Wasserstoffionenkonzentrationen in Lösungen von Phosphorsäure mit Natriumhydroxyd.* Eine Wiederholung der früheren Unters. (Chemisch Weekblad **6**. 446; C. **1909**. II. 1119) läßt in der Kurve der H-Ionenkonzentrationen auch an der Stelle, welche dem *neutralen phosphorsauren Natrium*, $Na_3PO_4$, entspricht, einen sehr schwachen Knick erkennen. Das dritte H-Atom der $H_3PO_4$ ist offenbar nur wenig sauer. (Chemisch Weekblad **7**. 203—7. 26/2. [Jan.] Utrecht. Physiolog.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Vito **Zani**, *Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften einiger Abarten des Antimontrisulfids.* Der Vf. untersuchte die drei Arten, rotes, graues Antimontrisulfid und natürlich vorkommenden Stibnit (Grauspießglanz?). Alle drei Varietäten haben die gleiche Zus. $Sb_2S_3$ (bisher wurde die rote Varietät als Hydrat betrachtet). Sie gibt nach SPRING auch beim Erhitzen mit $P_2O_5$ auf 100° im Vakuum kein W. an dieses ab. Die Gewichtsabnahme rührt vielleicht von einer Absorption von O, B. von $SO_2$ und einem Rückbleiben von Sb her. Die rote Varietät wird allmählich dunkler u. geht in die graue über, wobei sie Kontraktion erleidet; dies geht aus den Zahlen für die Dichte hervor: rote Varietät 4,1205; dieselbe auf 180° erhitzt, 4,2230; graue Varietät 4,2906; D. des Stibnits 4,6353. Die Dichteverschiedenheit zwischen der grauen Varietät und dem Stibnit ist zweifellos auf die langsame Krystallisation des letzteren in der Natur zurückzuführen; in physikalisch-

chemischer Hinsicht unterscheiden sich beide kaum; sie zeigen die gleiche chemische Formel u. geben zwei fast ganz übereinanderliegende Wärmetemperaturabsorptionskurven. Die rote Varietät wandelt sich bei 217° in die graue um u. strahlt dann eine nicht zu vernachlässigende Wärmemenge aus. Diese Umwandlung kann mit der Zeit auch durch verd. SS. (HCl, $H_2SO_4$) bewirkt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1169—82. [Mai 1909.] Inst. f. allgem. Chemie. Lüttich.) BLOCH.

**G. Tschermak**, *Über Tensionen und Entwässerungsgeschwindigkeiten pulveriger Kieselsäuren.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 230; C. **1909**. II. 1035.) Vf. teilt die Entwässerungsgeschwindigkeitskurven von *Olivin* (nach Verss. von KAPFENSTEIN, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **114**. Abt. I. 222), *Chabasit* (Knickpunkt nahe $SiO_2 : H_2O = 1 : 1$), *Heulandit* (nach Verss. von HILLEBRAND, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. I. 716; C. **1906**. II. 552), *Labradorit* (Knickpunkt nahe $SiO_2 : H_2O = 1 : 0,6$) mit u. diskutiert die Tensionskurven von LÖWENSTEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 69; C. **1909**. II. 952). Die Beobachtungen des letzteren sind einerseits nicht zahlreich genug, um über die Existenz oder Nichtexistenz einer Diskontinuität Aufschluß zu geben; andererseits ist auch die von diesem gewählte Temp. (25°) zu ungünstig, um die erwartete Diskontinuität deutlich genug hervortreten zu lassen. — Die Beispiele zeigen, daß die dynamische Methode des Vfs. infolge des schärferen Hervortretens der Knickpunkte geeigneter ist, eine Diskontinuität im Entwässerungsverlauf zu entdecken, als die statische. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 199—205. 21/3. [10/2.] Wien. Mineral.-petrogr. Univ.-Inst.) GROSCHUFF.

**H. Stoltzenberg** und **M. E. Huth**, *Über krystallinisch-flüssige Phasen bei den Monohalogeniden des Thalliums und Silbers.* Vff. schmolzen die Salze, welche durch Ausfällen von Thalliumsulfat und Silbernitrat mit den betreffenden SS. (bei AgJ mit KJ) hergestellt wurden, unter einem LEHMANNschen Polarisationsmikroskop mit Heizvorrichtung und beobachteten die bei langsamer Abkühlung auftretenden Erscheinungen (letztere sind deutlicher, wenn die Schmelze beide Deckgläschen benetzt). Die Übergangspunkte (der Übergang fest ⇌ krystallinisch-fl. ist im folgenden mit Ü., der Übergang krystallinisch-fl. ⇌ amorph-fl. mit F. bezeichnet) wurden mit dem RINNEschen Erhitzungsapp. bestimmt. — *Thalliumchlorür*, TlCl: regulär, beim Erkalten zuweilen anisotrope Streifen, schneeweiß, Ü. 394°; krystallinisch-fl. bis fest, isotrop, farblos, schwach grau, F. 407°; amorph, farblos, ein wenig grau; beginnt bei 360° zu sublimieren. — *Thalliumbromür*, TlBr: regulär, beim Erkalten anisotrop werdend, elfenbeinweiß, Ü. 387°; krystallinisch-fl. bis fest, isotrop, blaßgelbgrün, F. 441°; amorph, gelbgrün; beginnt bei 350° zu sublimieren. — *Thalliumjodür*, TlJ: rhombisch, gelb, Ü. 165°; krystallinisch-fl. bis fest, isotrop, orangegelb, F. 422°; amorph, zinnoberrot; beginnt bei 355° zu sublimieren. — *Silberchlorid*, AgCl: beim Erkalten anisotrop werdend, schneeweiß; krystallinisch-fl., hellblaßgelb, F. 436°; amorph, blaßgelb bis gelbrot. — *Silberbromid*, AgBr: regulär, beim Erkalten anisotrop werdend, hellgrüngelb, Ü. 259°; krystallinisch-fl. bis fest, isotrop, grünlichgelbrot, F. 398°; amorph, orangerot. — *Silberjodid*, AgJ: hexagonal, grünlichgelb, fast weiß, Ü. 134°; krystallinisch-fl. bis fest, isotrop, gelbrot, F. ca. 500°; amorph, blutrot bis bläulichviolett. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 641—48. 11/3. 1910. [27/11. 1909.] Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

**A. E. H. Tutton**, *Das Verhältnis des Thalliums zu den Alkalimetallen: Eine Studie über Thalliumzinksulfat und -selenat.* Im Anschluß an Proc. Royal Soc. London Serie A. **79**. 351; Ztschr. f. Krystallogr. **44**. 113; C. **1907**. II. 1307; **1908**. I. 442 wird über folgende Unterss. berichtet: *Thalliumzinksulfat*, $Tl_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Dicke, monokline (prismatische) Tafeln gleich denen der Rb-Salze der Reihe, 0,7413 : 1 : 0,5010, $\beta = 106^0\ 16'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{2}$01}. D. 3,7204. Negative Doppelbrechung, optische Eigenschaften s. im Original. — *Thalliumzinkselenat*, $Tl_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Dicke, monokline (prismatische) Tafeln, 0,7479 : 1 : 0,5022, $\beta = 105^0\ 54'$. Spaltbarkeit wie oben. Optische Unters. wegen Undurchsichtigkeit nicht möglich. — Die Schlüsse auf Isomorphismus u. Eutropismus sind im Original und an der oben zitierten Stelle nachzulesen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 211—26. [25/11.* 1909].) ETZOLD.

**Paul Rohland**, *Über die Hydrosulfate und Sulfate des Bariums und Calciums.* (Vgl. S. 727.) Die Löslichkeit der Sulfate des Ca, Sr, Ba in heißer konz. $H_2SO_4$ nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt: 100 Tle. $H_2SO_4$ lösen etwa 10,00 Tle. $CaSO_4$, 9,00 Tle. $SrSO_4$ u. 6,00 Tle. $BaSO_4$. Mit $BaSO_4$ erhält man in $H_2SO_4$ (D. 1,84) eine goldgelbe Lsg., aus der sich beim Erkalten prismen- u. tafelförmige Nadeln des *sauren Salzes* $BaH_2(SO_4)_2$ ausscheiden, die stark doppelbrechend sind. Dieses Salz ist stark hygroskopisch u. wird durch W. rasch zers. in $H_2SO_4$ u. $BaSO_4$. Unter dem Exsiccator aber nimmt es 2 Mol. $H_2O$ zu $BaH_2(SO_4)_2 \cdot 2$ aq. auf u. erhärtet. Die Härte ist ungefähr gleich 2. Trägt man kleine Mengen von $BaSO_4$ in heiße, dem Sdp. nahe Schwefelsäure ein und trennt nach dem Erkalten die Krystalle des festen primären Salzes von der Lsg., so koaguliert diese nach einigen Stunden; die gelbliche Gelatine besteht aus saurem Bariumsulfat, sie wird auch durch W. rasch in $H_2SO_4$ und neutrales $BaSO_4$ (mkr., nadelförmige Krystalle) zersetzt.

Nach dem Erkalten einer Lsg. von *Anhydrit*, $CaSO_4$, in h. konz. $H_2SO_4$ scheidet sich das *primäre Salz des Calciumsulfats*, $CaH_2(SO_4)_2$, aus, das ebenfalls stark hygroskopisch ist, und ähnlich wie das primäre Bariumsulfat in Nadeln und leistenförmigen, stark doppeltbrechenden Tafeln krystallisiert. Die Lsg. enthält dieses Salz noch im kolloidalen Aggregatzustande; im Verlauf mehrerer Stunden koaguliert es zu einer gelblichen Gallerte. Auch das primäre Calciumsulfat wird durch W. rasch in $H_2SO_4$ und neutrales $CaSO_4$ (mkr., spitze Nadeln) zersetzt. Der durch die Zers. mit W. gebildete Gips ist wasserfrei, der Betrag seiner Hydratationsgeschwindigkeit gering und entsprach der der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats. Auch das Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ liefert beim Erhitzen in h. konz. $H_2SO_4$ eine goldgelbe Lsg. des primären Salzes, danach Ausscheidung, während der Rest der Lsg. nach mehreren Stunden koaguliert. — Der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit des durch Zers. mit W. gebildeten Gipses ist ebenfalls gleich der der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 206—8. 21/3. [2/2.] Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chemie. Techn. Hochschule Stuttgart.) BLOCH.

**Fr. Oltmanns**, *Die Herstellung und Vergrößerung regelmäßig geformter Krystalle aus wässerigen Lösungen verschiedener Alaunsalze.* Für die Zwecke der Krystallzüchtung löst man 1 Tl. grobgepulverten Chromalaun in 3—4 Tln. w., destilliertem W., filtriert die Lsg., setzt 2‰ verd. $H_2SO_4$ (1 + 5) hinzu, und nach dem Erkalten hängt man sehr dünne Baumwollfäden hinein, an welchen sich vorzugsweise Oktaeder ansetzen. Aus den Krystallen wählt man die schönsten aus und stellt die Mutterlauge so lange an einen kühlen Ort, bis hineingehängte Baumwollfäden nur einen sehr schwachen Krystallansatz zeigen. Alsdann werden die ausgesuchten Krystalle in die Mutterlauge zurückgebracht und an einen kühlen Ort gestellt, von Zeit zu Zeit werden die Mutterlaugen verstärkt. Tägliches Umlegen der Krystalle ist eine Hauptbedingung für die Gewinnung regelmäßiger Formen. Alle Lsgg., welche zur Darst. von Chromalaunkrystallen verwendet werden, müssen

bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. hergestellt sein. Chromalaunkrystalle halten sich nur an schattigen Orten von mittlerer Temp. unter gutem Verschluß. — Auf gleiche Weise gewinnt man Kali- oder Ammoniakalaunkrystalle, nur mit dem Unterschiede, daß deren h., wss. Lsgg. keiner Temperatureinschränkung unterliegen. — Eisenalaunkrystalle sind von geringer Haltbarkeit. (Pharm. Zentralhalle **51**. 200—2. 10/3. Hildesheim.) HEIDUSCHKA.

**August Pfaff**, *Über die elektrolytische Abscheidung von Eisen.* Während es relativ leicht ist, dünne Schichten von elektrolytischem Eisen herzustellen, machte die Anfertigung dicker, genügend zusammenhängender Schichten bisher noch Schwierigkeiten. Der Vf. prüft die in der Literatur gegebenen Vorschriften, die diesem Zweck genügen sollen, und ergänzt sie durch eigene Verss. Es muß darauf geachtet werden, daß die an der Kathode entstehenden Wasserstoffblasen nicht festhaften und dadurch die Veranlassung zu Gaseinschlüssen und Löchern bilden. Dieser Übelstand wird durch Einblasen von Luft beseitigt. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, in etwa 0,01-n. schwefelsaurer, mindestens 2-n. Ferrosulfatlsg. bei 70° Badtemp. und einer kathodischen Stromdichte von 2 Amp./qcm zu arbeiten. Werden diese Bedingungen innegehalten, so gelingt die Abscheidung ziemlich dicker Schichten von Elektrolyteisen. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 217—23. 1/4. [11/2.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. Physik. Chem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**J. Chaudier** und **Ed. Chauvenet**, *Über die Radioaktivität der Halogen- und Oxyhalogenverbindungen des Thoriums.* (Vgl. CHAUVENET, C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 289; C. **1909**. II. 1311.) Die Vff. untersuchten, mittels des Elektroskops von CURIE in der bekannten Versuchsanordnung, die *Radioaktivität des Thoriums* und folgender *Thorverbb.:* $ThO_2$, $ThOF_2$, $ThF_4$, $ThOCl_2$, $ThCl_4$, $ThOBr_2$, $ThOJ_2$, $ThBr_4$. Die erhaltenen Resultate sind in Kurven wiedergegeben, deren Ordinaten die Zeiten darstellen, die einer Verschiebung des Elektroskopblättchens um 100 Teilstriche des Mikrometers des Mikroskops entsprechen; die Abszissen geben in mg die Masse Thorium an, die in der jedesmal angewandten Substanz enthalten ist. Es wurde gefunden, daß die Radioaktivität der Halogen- u. Halogensauerstoffverbb. des Th für Substanzen, die mehr als 10 mg Th enthalten, von der Natur der mit dem Th verbundenen Elemente abhängt. Die Strahlung nimmt an Intensität zu, wenn das At.-Gew. dieser Elemente abnimmt. Der Grund für diese Abhängigkeit ist in der verschieden großen Absorption zu suchen, welche die Strahlen in der Substanz selbst durch das betreffende Element erleiden. Diese Absorption nähert sich für jede der untersuchten Substanzen einer Grenze, wenn die Dicke der Substanzschicht wächst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 219—21. [24/1.*].) BUGGE.

**D. Pacini**, *Über die Zerfallsprodukte von Radium und Thor in der Atmosphäre.* Die von verschiedenen Beobachtern für verschiedene Orte angegebenen Zahlen für das Verhältnis der Radium- und Thoriumprodd. in der Luft gehen sehr weit auseinander. Der Vf. mißt das Verhältnis August/September 1909 auf einem freiliegenden Hügel (1090 m über dem Meer, Sestola im Appenin) unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen. Der Draht wird meist 4 Stdn. exponiert und der Spannungsabfall im Elektrometer 5 Stdn. lang untersucht. Die Halbwertszeiten schwanken nur wenig (meist 56—65′; Maximum 85′, Minimum 52′, 73 und 29% an Thorprodd. entsprechend). Die Gesamtaktivität bei erreichtem Gleichgewicht schwankt etwa im Verhältnis 1 : 2. Für diese Schwankungen sind weder Wind, Feuchtigkeit, noch Temp., noch Barometerstand (hoch oder tief) die Ursache, sondern nur die Änderungen des Barometerstandes während des Vers. oder kurz

vorher. Das Verhältnis der Radium- und Thoremanationen $\frac{N'}{N}$ wechselt zwischen 2300 und 15200, das Mittel 6700 liegt zwischen den an anderen Orten (Rom, Cambridge, New-Haven) gefundenen Werten. Das Verhältnis $\frac{N'}{N}$ hängt am meisten von der Windrichtung ab. Auf dem hohen Appenin scheint die Radiumemanation vorzuherrschen, in der Poebene die Thoriumemanation. Die Windgeschwindigkeit beeinflußt $\frac{N'}{N}$ mehr als Luftdruckänderungen. (Physikal. Ztschr. **11**. 227—32. 15/3. 1910. [Dez. 1909.] Rom. Meteorologisches Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

**E. v. Schweidler**, *Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ-Strahlen.* Die Ätherimpulstheorie, die Korpuskulartheorie u. die dazwischenstehende, aber der letzteren näher verwandte Lichtquantenhypothese stehen sich einander gegenüber. Eine Entscheidung zwischen den ersten beiden Theorien ist möglich, sobald es gelingt, die in einem Versuchsraum wirksamen Elementarprozesse zu zählen. Eine solche Methode wird vom Vf. ausgearbeitet. Aus dem von einem punktförmigen Körper ausgehenden Strahlenbündel wird ein kleiner Teil herausgeblendet u. in einem Ionisierungsgefäß untersucht. Eine Zählung der γ-Strahlen unter verschiedenen Versuchsbedingungen würde eine Entscheidung zwischen den beiden Theorien ermöglichen. Doch dürfte eine direkte Zählung auf Schwierigkeiten stoßen. Vielleicht leistet eine indirekte Methode mehr, die sich auf die Best. der Schwankungen der radioaktiven Umwandlung gründet. Verss. mit einer solchen Methode (und zwar einer Differentialmethode) sind im Gang. (Physikal. Ztschr. **11**. 225—27. 15/3. [12/2.] Wien. II. Physik. Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

**Prafulla Chandra Rây** und **Atul Chandra Ghosh**, *Zersetzung des Dimercurammoniumnitrits durch Hitze. Dimercurammoniumnitrit*, $NHg_2NO_2 + {}^1/_2 H_2O$ (Journ. Chem. Soc. London **81**. 644; C. **1902**. II. 100) beginnt bei 140° sich sehr langsam zu zers. Die durch langsame Steigerung der Temp. auf 250° beendete Zers. liefert als gasförmige Prodd. $N_2O$, O u. N; im festen Rückstand findet man HgO u. etwas $Hg(NO_3)_2$; außerdem entsteht metallisches Hg. Bei schnellem Erhitzen des Salzes auf 225° wird auch etwas NO gebildet. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 323—25. März. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) Franz.

**Prafulla Chandra Rây**, *Die Doppelnitrite des Quecksilbers und der Metalle der alkalischen Erden.* Die zur Darstellung von Mercurialkalinitriten (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2031; C. **1908**. I. 612) angewandte Arbeitsweise kann auch zur Darst. von Doppelnitriten des Hg mit den alkal. Erdmetallen dienen; es wurden so *Mercuricalciumnitrit*, $Hg(NO_2)_2 \cdot Ca(NO_2)_2 \cdot 5H_2O$; *Mercuristrontiumnitrit*, $3Hg(NO_2)_2 \cdot 2Sr(NO_2)_2 \cdot 5H_2O$; *Mercuribariumnitrit*, $3Hg(NO_2)_2 \cdot 2Ba(NO_2)_2 \cdot 5H_2O$ erhalten, die in W. sll. sind. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 326—27. März. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) Franz.

**Tarak Nath Das**, *Einige Eigenschaften des gefällten Silbers.* Wird die Lsg. von Hypophosphit (bei der Darst. von $PH_3$ aus P u. NaOH) gekühlt, mit $HNO_3$ angesäuert u. mit $AgNO_3$ versetzt, so bildet sich beim Stehen ein Nd., der seine Farbe von Gelb über Gelbbraun, Braun, Rot, Grau ändert und schließlich schwarz wird. Diese Modifikationen von Silber (Roscoe, Schorlemmer, „Chemistry", 1906, Bd. 1) sind ziemlich wl. in $NH_4OH$ u. NaOH, ll. in $Na_2S_2O_3$ und sll. in KCN- u. $KClO_3$-Lsg.; aus letzterer fällt es beim Kühlen u. Konzentrieren unverändert wieder aus. Die Lsgg. geben nicht die üblichen Rkk. auf Ag; im Vakuum erhitzt, werden sie

teilweise weiß u. braunrot. (Chem. News **101**. 51. 4/2. Central Hindoo Coll. Benares City.) BLOCH.

**Henry Chapman Jones**, *Silberamalgame.* Bei der Einw. von Ag oder Hg oder einem Amalgam dieser beiden Metalle auf $HgCl_2$ vereinigt sich je 1 Atom der Metalle mit $1 HgCl_2$; diesen Prodd. wird das Cl durch Ferrooxalat entzogen, wobei vollkommen homogene *Amalgame* der Zuss. AgHg, $AgHg_3$, $AgHg_7$, $AgHg_{15}$, $AgHg_{31}$, $AgHg_{63}$ erhalten wurden. Eine weitere Reihe von Amalgamen $AgHg_2$, $AgHg_5$, $AgHg_{11}$ wurde durch abwechselnde Einw. von $HgCl_2$ und Ferrooxalat auf das Amalgam $Ag_2Hg$ dargestellt, das bei der Behandlung des Chlorids $AgHgCl_2$ mit überschüssigem Natriumsulfit entsteht. Wie $D.^{20}_{20}$ 12,8099 des Amalgams AgHg erkennen läßt, erfolgt die Vereinigung der Metalle unter Kontraktion, doch ist diese bei weitem nicht so groß, wie sie JOULE (Journ. Chem. Soc. London **16**. 383) an einem krystallinischen Amalgam beobachtete. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 336—39. März. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

**M. Le Blanc** und **F. Kerschbaum**, *Elektrizitätsleitung durch festes Chlorsilber.* Der Zwischenraum zwischen zwei Platinelektroden wurde mit festem Chlorsilber ausgefüllt. Beim Anlegen einer Spannung von 10 Volt besaß dieser Chlorsilberzylinder zunächst einen Widerstand von einigen Millionen Ohm. Bei längerer Einw. des Stromes sank jedoch der Widerstand und erreichte schließlich den niedrigen Wert von etwa 40 Ohm. Wiederholung des Vers. unter variierten Bedingungen ergab stets die gleiche Erscheinung. Das gut leitende Chlorsilber setzt dem Strom keine nennenswerte Polarisation entgegen. Unter der Einw. von Wechselstrom nimmt der Widerstand rasch zu und erreicht wieder einen außerordentlich hohen Wert, bei Einschaltung von Gleichstrom erhält man jedoch bald wieder den hohen Leitfähigkeitswert. Eine Erhitzung des gut leitenden Chlorsilbers bis nahe zum Schmelzen übte keinen dauernden Einfluß aus. Eine äußere Veränderung des Chlorsilbers war nicht zu bemerken. Ebensowenig zeigte die chemische Unters. der Anoden- oder Kathodenschicht den Transport von Ionen an. In Cyankalium löst sich das Präparat glatt auf, ohne einen Rückstand von Ag zurückzulassen. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß in dem Chlorsilber unter dem Einfluß des Gleichstroms Elektronenleitung entsteht. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 242—44. 1/4. [7/3.] Leipzig. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**A. P. H. Trivelli**, *Beitrag zur Photochemie der Silber(sub)haloide.* (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8**. 17; C. **1909**. II. 1032 und frühere Arbeiten.) Es ist wohl als sicher festgestellt zu betrachten, daß bei der photochemischen Zers. der Silberhaloide eine Reihe von Subhaloiden entstehen, die sich durch verschiedenen Halogengehalt unterscheiden. Jeder bestimmten Verb. kommt eine eigene Farbe zu, und diesen Umstand kann man benutzen, um die Gesamtheit der existenzfähigen Subhaloide zu untersuchen. Der Vf. wählt folgende Untersuchungsmethode: Das Silberhaloid wird in einem Bindemittel emulsioniert und belichtet. Das photochemisch frei gewordene Halogen kann nicht direkt entweichen, sondern es wird bei einer bestimmten Lichtintensität ein stationärer Halogendruck auftreten, der sich durch Nachlieferung bei der Zers. u. Fortdiffusion eine Zeitlang konstant erhält. Während dieser Zeit bleibt auch die Farbe des Silberhaloids unverändert. Die Ergebnisse zeigen, daß das Silberhaloid eine kontinuierliche Zers. erleidet nach dem Schema:

$$Ag_{2n}Hal_{2n} \rightarrow \underset{\alpha}{Ag_{2n}Hal_{2n-1}} \rightarrow \underset{\beta}{Ag_{2n}Hal_{2n-2}} \rightarrow \underset{\gamma}{Ag_{2n}Hal_{2n-3}} \rightarrow \underset{\delta}{Ag_{2n}Hal_{2n-4}} \rightarrow 2\,n\,Ag.$$

Nimmt man an, daß n = 4 ist, so gelangt man zu folgender Tabelle, die alle bekannten Subhaloide enthält:

| Subhaloid | Subjodid | Subbromid | Subchlorid | Subfluorid |
|---|---|---|---|---|
| α-(grün) | $Ag_8J_7$ | $Ag_8Br_7$ | $Ag_8Cl_7$ | unbekannt |
| β-(blau) | $Ag_8J_6$ | $Ag_8Br_6$ | $Ag_8Cl_6$ | „ |
| γ-(rot) | $Ag_8J_5$ | $Ag_8Br_5$ | $Ag_8Cl_5$ | „ |
| δ-(gelb) | unbekannt | $Ag_8Br_4$ | $Ag_8Cl_4$ | $Ag_8F_4$ |

Mit Abnahme des Molekulargewichts rückt also das Maximum des Absorptionsspektrums von Rot nach Violett. Die allen Subhaloiden gemeinsame Gruppe von $Ag_{2n}Hal_n$ verhält sich also chromophor. (Ztschr. f. wss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8.** 113—34. März 1910. [Januar 1909.] Scheveningen.) SACKUR.

**Stef. Kreutz**, *Krystallisation von trigonalem Silbernitrat aus wässerigen Lösungen.* Bekanntlich liegt bei $AgNO_3$ die Umwandlungstemp. bei 159,5°, unterhalb ist die rhombische, oberhalb die rhomboedrische Modifikation stabil; man kann aber die letztere hemimorphe, trigonale Modifikation auch bei Zimmertemp. aus wss. Lsg. erhalten, wenn man auf dem Objektträger einen Tropfen der Verdunstung überläßt. Die entstandenen tetraedrischen Krystalle zerfallen nach einigen Minuten unter Beibehaltung der äußeren Form plötzlich in ein Aggregat winziger, doppeltbrechender Partikel. Wird der Tropfen nicht genügend vor rhombischen Keimen geschützt oder mit der Nadel umgerührt, so entstehen gleich fast quadratische, rhombische Tafeln, wie sie sich auch stets aus gesättigten, h. Lsgg. bilden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28.** 488—90.) ETZOLD.

**F. A. H. Schreinemakers** und **Frl. W. C. de Baat**, *Das System Wasser-Ammoniumnitrat-Silbernitrat.* (Vgl. v. ZAWIDZKI, Ztschr. f. physik. Ch. **47.** 721; C. **1904.** I. 1237; Vff., Ztschr. f. physik. Ch. **65.** 553; C. **1909.** I. 971.) Vff. untersuchten das ternäre System bei gewöhnlichem Druck zwischen —19 und +110°. Das *Doppelsalz* $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$ wird im folgenden mit D, die Bodenkörper durch [ ], die Lsgg. durch ( ) bezeichnet. Binäre Punkte [$H_2O$ + β-rhombisch-$NH_4NO_3$] —17,4° Lsg. (41,2% $NH_4NO_3$); [$H_2O$ + rhombisch-$AgNO_3$] —7,3° Lsg. (47,1% $AgNO_3$). Ternäre Punkte [$H_2O$ + D + β-rhombisch-$NH_4NO_3$] —18,7° Lsg. (15,99% $AgNO_3$ + 37,30% $NH_4NO_3$); [$H_2O$ + D + rhombisch-$AgNO_3$] —14,9° Lsg. (42,00% $AgNO_3$ + 16,80% $NH_4NO_3$). Maximumpunkt der ternären Kurve ]$H_2O$ + D] —14,8° Lsg. (39,51% $AgNO_3$ + 18,79% $NH_4NO_3$). Umwandlungspunkt β-rhombisch-$NH_4NO_3$ ⇌ α-rhombisch-$NH_4NO_3$ +32° (bei Ggw. von Lsg. mit und ohne Ggw. von D bestimmt. (Chemisch Weekblad **7.** 259—64. 19/3. Leiden. Anorg.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

**Fritz Ephraim** und **Max Brand**, *Über einige Phosphormolybdate des Lithiums.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **64.** 258; C. **1909.** II. 2131.) *$3Li_2O$, $P_2O_5$, $5MoO_3$ + $6Li_3PO_4$ + $18H_2O$*, B. beim Eindampfen der Lsg. der für die Verb. $3Li_2O$, $P_2O_5$, $5MoO_3$ berechneten Mengen $Li_2MoO_4$, $MoO_3$ $P_2O_5$; weiße Stäbchen; zeigt alkal. Rk.; verliert bei 100° 11, bei 120° 14, bei 145° 15 Mol. W., den Rest bei dunkler Rotglut. — *$3Li_2O$, $P_2O_5$, $5MoO_3$ + $16H_2O$*, B. aus der Mutterlauge des vorigen Salzes; Prismen mit nicht sehr scharf ausgeprägten Endflächen; verliert bei 100° 10, bei 120° 13, bei 145° 14 Mol. W., den Rest (2 Mol.) bei dunkler Rotglut. Bei einem anderen Vers. wurde dasselbe Salz mit 17 Mol. $H_2O$ erhalten; scharf ausgebildete, weiße Prismen mit Domenflächen; verliert bei 100° 10,5, bei 120° 12,5°, bei 145° 14 Mol. W., den Rest (3 Mol.) bei dunkler Rotglut. — *$5Li_2O$, $2P_2O_5$, $8MoO_3$ + $28H_2O$*, B. durch Kochen der für die Verb. 3 : 1 : 5 berechneten Mengen

von Lithiumphosphat und $MoO_3$; dünne, weiße Nadeln, ll. in W.; verliert bei 100° 16, bei 120° 18, bei 145° 23 Mol. W., den Rest bei dunkler Rotglut. — *$3 Li_2O$, $P_2O_5$, $12 MoO_3$ + $18 H_2O$*, B. aus der konz. Lsg. des Salzes 3 : 1 : 5 beim Versetzen mit verd. $HNO_3$; citronengelber, mikrokrystallinischer Nd., verliert bei 100° bereits alles Krystallwasser. — *$3 Li_2O$, $P_2O_5$, $18 MoO_3$ + $27 H_2O$* entsteht beim Abdampfen der Mutterlauge des vorigen Salzes; scheinbar quadratische, durch Pyramidenflächen abgestumpfte, orangefarbene Krystalle; wie die vorige Verb. in Wasser erheblich schwerer l. als die weißen Posphormolybdate; verliert bei 100° 18 Mol. W., den Rest erst bei erheblich höherem Erhitzen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65.** 233—36. 8/1. 1910. [31/10. 1909.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) BUSCH.

**Fritz Ephraim** und **Heinrich Herschfinkel**, *Über einige Phosphor- und Arsenmolybdate des Rubidiums und Cäsiums.* A. Phosphormolybdate. *$7 Rb_2O$, $P_2O_5$, $22 MoO_3$ + $12 H_2O$*, B. bei dem Vers. der Darst. eines Salzes 3 : 1 : 5 beim Eintragen von $2^1/_2$ Mol. $MoO_3$ in eine Lsg. von einem Mol. $Rb_3PO_4$; grünliche, mikroskopische Stäbchen; daneben weiße und intensiv gelbe Partikel, von denen erstere bei 1-stdg. Kochen unter Ersatz des verdampfenden W. völlig verschwanden, und die Menge der gelben sich sehr reduzierte; da letztere sehr schwer waren, konnten sie von dem grünlichen Körper leicht getrennt werden. Die grünliche Farbe rührt jedenfalls von einer sehr geringen Reduktion des eigentlich gelben Körpers her. — *$3 Rb_2O$, $P_2O_5$, $20 MoO_3$ + $12 H_2O$*, B. aus einer Lsg. von 19,4 g $Rb_2MoO_4$ in 200 ccm W. + 0,845 g $P_2O_5$ in 25 ccm W. und Zufügen von 50 ccm $HNO_3$ (1,20); leuchtend gelber Nd. — *$6 Rb_2O$, $P_2O_5$, $18 MoO_3$ + $10 H_2O$*, B. beim Versetzen des vorigen in W. suspendierten Salzes mit Rubidiumcarbonatlsg. in der Siedehitze, bis die gelbe Farbe völlig in Weiß übergegangen ist. — *$5 Rb_2O$, $2 P_2O_5$, $9 MoO_3$ + $13 H_2O$*, B. beim Versetzen einer Lsg. von 1 Mol. Rubidiumcarbonat mit $^1/_2$ Mol. Phosphorsäure und Kochen mit 1 Mol. $MoO_3$, bis dies bis auf geringe Anteile in Lsg. gegangen ist; aus der filtrierten Fl. scheidet sich beim Eindampfen der Körper aus, der die Form von Schneekrystallen besitzt, aber erheblichen Glanz und reinweiße Farbe zeigte; Vf. weist darauf hin, daß sich die Formel in $3 Rb_2O$, $P_2O_5$, $5 MoO_3$ + $2 Rb_2O$, $P_2O_5$, $4 MoO_3$, zwei bereits bekannte Typen, zerlegen läßt. — *$7 Rb_2O$, $3 P_2O_5$, $10 MoO_3$ + $15 H_2O$*, B. aus der Mutterlauge des vorigen Salzes.

Die Zus. der Cäsiumsalze ist wieder eine andere, als die der unter gleichen Bedingungen entstehenden Rubidiumsalze. *$2 Cs_2O$, $P_2O_5$, $14 MoO_3$ + $3 H_2O$*, B. genau so wie die der Verb. $3 Rb_2O$, $P_2O_5$, $20 MoO_3$ + $12 H_2O$ (s. o.); sieht ähnlich aus wie dieses; u. Mkr. kleinkrystallinisch; swl. — *$3 Cs_2O$, $P_2O_5$, $6 MoO_3$ + $8 H_2O$*, B. wie die des Rb-Salzes 5 : 2 : 9: kleine Krystalle, die u. Mkr. Ähnlichkeit mit Ammoniumparamolybdatkrystallen zeigten, jedoch häufig zu Stäbchen in die Länge gezogen waren.

B. Arsenmolybdate. *$Rb_2O$, $As_2O_5$, $6 MoO_3$*, B. beim Eintropfen einer konz. Lsg. von Rubidiumnitrat in eine sehr konz. Lsg. der PUFAHLschen (vgl. Diss. Berlin 1888) Säure $As_2O_5$, $6 MoO_3$ + $14 H_2O$; der Zusatz ist zu unterbrechen, bevor die freie Arsenmolybdänsäure ganz verbraucht ist; mikrokrystallinischer weißer Nd., zuweilen kleine Nädelchen. — Zur Darst. eines Salzes vom Typus 1 : 18 sollte die von PUFAHL beschriebene S. $As_2O_5$, $18 MoO_3$ + $38 H_2O$, verwandt werden; die Gewinnung dieser S. gelang jedoch nicht; beim Umkrystallisieren der erhaltenen, kleinen Menge roter Krystalle wurden gelbe Krystalle der Zus. *$As_2O_5$, $15 MoO_3$ + $12 H_2O$* erhalten, das vielleicht ein einheitliches Individuum vorstellt. Beim Zusatz von Rubidiumnitrat zu der Lsg. dieser S. fielen zwei verschiedene Körper aus, gelbe Säulen und heller gefärbte, rhombische Blättchen, die nicht voneinander getrennt werden konnten. — *$4 Rb_2O$, $As_2O_5$, $18 MoO_3$ + $40 H_2O$*, B. aus einer Lsg.

von 10,94 g Rubidiumoxyd und 8,46 g $MoO_3$ (Rubidiummonomolybdat) und Zufügen von 6—7 ccm $HNO_3$ (D. 1,20) u. 3,38 g (1/4 Mol.) $As_2O_5$ bei ca. 50°; gelber, schwerer Nd. — *$3Rb_2O$, $3As_2O_5$, $5MoO_3 + 9H_2O$*, B. durch Zufügen einer h. konz. Lsg. von Rubidiummonomolybdat zu einer h. ca. 12%ig. Arsensäurelsg., so daß die Arsensäure noch in großem Überschuß vorhanden war, bis der entstandene Nd. nur noch durch starkes Erhitzen in Lsg. zu bringen war, Abfiltrieren des sich beim Abkühlen ausscheidenden, nicht reinen Nd., u. Eindampfen der Mutterlauge; durchsichtige, farblose Krystalle, in die Länge gezogene Tafeln von rhombischem Habitus; ll. in W.; ist vielleicht aufzufassen als $2Rb_2O$, $As_2O_5$, $5MoO_3 + Rb_2O$, $2As_2O_5$.

*$4Cs_2O$, $As_2O_5$, $26MoO_3 + 15H_2O$*, B. wie die des gelben Rubidiumarsenmolybdats, mit dem Unterschied, daß etwas mehr $HNO_3$, 8 ccm, angewandt wurde; seine Eigenschaften entsprachen vollständig der Rb-Verb. — Ein weißes Cäsiumarsenmolybdat konnte nicht erhalten werden; bei Anwendung einer h. Arsensäurelsg. wurde aus der Mutterlauge nach dem Abfiltrieren des anfänglichen weißen Nd. ein *Cäsiumarsenat*, $Cs_2O$, $2As_2O_5 + 5H_2O$, erhalten; die Verb. läßt sich auffassen als $CsH_2AsO_4$, $H_3AsO_4$; Tafeln, die Abstumpfungen an den Ecken, zuweilen auch an den Kanten zeigten u. häufig säulenförmig verlängert waren; der Habitus der Krystalle ist monoklin. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 237—47. 8/1. 1910. [31/10. 1909.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) BUSCH.

## Organische Chemie.

**Georg Cohn**, *Verbindungen des Jodoforms.* Der Vf. bespricht alle bisher bekannten Additionsprodd., welche durch Anlagerung von Jodoform an Basen, an schwefelhaltige Substanzen, an Schwefel und Stickstoff enthaltende Basen und an Eiweißkörper, auch an therapeutisch wertvolle Präparate, entstehen, und welche zum großen Teil den Zweck haben, den intensiven Geruch des Jodoforms herabzumindern. Neu ist die *Verb. mit Carbothialdin*, $C_5H_{10}N_2S_2 \cdot CHJ_3$, welche in methylalkoh. Suspension oder in Chlf. dargestellt wird; gelbe, stumpfe, sternförmig gruppierte Nadeln (aus Bzl.); F. 105—107° unter Zers.; swl. in k. A., l. in Aceton. (Pharm. Zentralhalle **51**. 145—50. 24/2.) BLOCH.

**A. Menozzi** und **A. Moreschi**, *Untersuchungen in der Cholesteringruppe.* VI. Mitteilung. *Weitere Beobachtungen über das Bombicesterin und über die Gegenwart von Cholesterin in den Seidenraupenpuppen.* Vff. bestätigen die Ergebnisse ihrer früheren Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 95; C. **1908**. I. 1377), daß in dem Unverseifbaren des Fettes der Seidenraupenpuppen sich ein neuer cholesterinähnlicher Körper, Bombicesterin, findet. Neben diesem ist aber nach den neueren Unterss. der Vff. auch *gewöhnliches Cholesterin* (etwa 13—14% des Cholesteringemisches) vorhanden. Das Unverseifbare des rohen Fettes der Seidenpuppen, das zunächst etwa 10%, dann nach der zweiten Verseifung etwa 2,5% beträgt, besteht aus KW-stoffen (l. c.) und cholesterinartigen Körpern; die letzteren werden in w. wss. A. bei 70° etwa gel., wiederholt aus A. und Ä. umkrystallisiert, und so wurde schließlich das *Bombicesterin*, F. 148°, abgeschieden. Verwandelt man aber das rohe Cholesterin in das Acetat und unterwirft dieses der fraktionierten Krystallisation, so erhält man zwei *Acetate*, von denen das eine, F. 113—114°, bei der Verseifung das gewöhnliche Cholesterin, das zweite, F. 129°, das Bombicesterin ergibt. Ebenso lieferte das Gemisch der Acetate mit Brom das *Dibromacetat* des gewöhnlichen Cholesterins, das auch krystallographisch (ARTINI) sich völlig identisch mit der monoklinen Modifikation des Dibromacetats des Gallenchole-

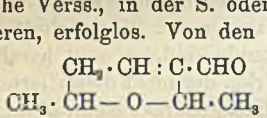
sterins erwies, das von REINITZER dargestellt u. von ZEPHAROVICH (Ztschr. f. Krystallogr. **15**. 225) beschrieben worden ist. — Vff. erwähnen noch das *Dihydrobombicesterin*, bereitet beim längeren Durchleiten von H durch eine äth. Lsg. von Bombicesterin (aus dem Acetat, F. 129°) in Ggw. von Platinschwarz; F. 134°; in Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{19} = +19{,}11°$; entfärbt nicht Bromlsg.; gibt mit Acetanhydrid das *Acetat* des *Dihydrobombicesterins*, F. 128°, das in Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{17} = +13{,}45°$ zeigt und sich zum Dihydrobombicesterin entacetylieren läßt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 126—29. 6/2. Mailand. Agrikulturchem. Lab. der R. Scuola superiore di Agricoltura.) ROTH-Cöthen.

**J. E. Enklaar**, *Einwirkung von Basen auf Chloralhydrat.* Um zu erfahren, aus welchen Gründen die Resultate der Arbeiten des Vfs. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 419; **24**. 419; C. **1905**. I. 860; II. 1168) von den Ergebnissen der Unters. von BÖTTGER u. KÖTZ (Journ. f. prakt. Ch. [2] **65**. 481; C. **92**. II. 259) abweichen, wurden weitere Verss. über die Einw. von KOH und von NaOH auf Chloralhydrat bei 0, 10,5, 20 und 30° angestellt. In Übereinstimmung mit den früheren Resultaten zeigte sich, daß es sich bei Einw. von Basen auf Chloralhydrat, wenn man in verd. Lsg. bei 0° arbeitet, um eine monomolekulare Rk. handelt. Bei höheren Tempp. treten Komplikationen auf, und zwar beruhen diese in erster Linie auf der hydrolytischen Spaltung, welche das K-, bezw. Na-Salz des Chloralhydrats schon bei 0° und naturgemäß in höherem Grade bei erhöhter Temp. erleidet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 173—84. 15/3. Utrecht.) HENLE.

**Marcel Delépine**, *Über die Konstitution des Dimeren des Crotonaldehyds.* Forts. von S. 1335.) Da die *Säure* $C_8H_{12}O_3$ durch überschüssiges Chromsäuregemisch gemäß der Gleichung:

$$C_8H_{12}O_3 + 5{,}5\,O_2 = 2\,CH_3\cdot COOH + 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

oxydiert wird, so muß die S. 2 Methylgruppen enthalten, u. für den dimeren Crotonaldehyd ist jede normale, lineare Formel ausgeschlossen. Andererseits waren sämtliche Verss., in der S. oder dem dimeren Aldehyd eine OH-Gruppe zu charakterisieren, erfolglos. Von den für den dimeren Aldehyd möglichen cyclischen Formeln,



in denen das zweite O-Atom ätherartig gebunden ist, stimmt die nebenstehende am besten mit den experimentellen Daten überein. — Bei der Einw. von $C_2H_5MgJ$ bildet der dimere Crotonaldehyd den *Alkohol* $C_7H_{11}O\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_3$, entfernt nach Minzen riechende Fl., bildet ein Monoacetylderivat. Der korrespondierende *KW-stoff*, $C_7H_{11}O\cdot CH:CH\cdot CH_3$, farblose, bewegliche, nach Minze u. Anis riechende Fl. von süßem, anisartigem Geschmack, $Kp._{18}$ 82—84°, $D^0_4$. 0,92061, $D.^{17}_4$ 0,90669, $n_D^{20} = 1{,}48567$, läßt sich nicht acetylieren. — Behandelt man den Äthylester $C_7H_{11}O\cdot COOC_2H_5$, mit $C_2H_5MgJ$, so erhält man die *Verb.* $C_{12}H_{22}O_2 = C_7H_{11}O\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$(?), Fl. vom Geruch des Pinakonacetals und von anfangs brennendem, bitterem, nachher kühlendem, minzenartigem Geschmack, $Kp._{760}$ 260°, $Kp._{19}$ 151—154°, $D.^0_4$ 0,9731, $D.^{18}_4$ 0,9598, $n_D^{20} = 1{,}46291$, läßt sich weder acetylieren, noch dehydratisieren. Die Mol.-Refrr. des Aldehyds, $C_7H_{11}O\cdot CHO$, 40,10, des Esters, $C_7H_{11}O\cdot COOC_2H_5$, 49,78, des KW-stoffes, $C_7H_{11}O\cdot CH:CH\cdot CH_3$, 48,27 u. der Verb. $C_{12}H_{22}O_2$, 56,95, stimmen auf die cyclische Formel, wenn man bedenkt, daß Verbb. mit gepaarten Doppelbindungen eine zu hohe Refraktion ergeben. So findet man auch für den gewöhnlichen *Crotonaldehyd* den Wert $n_D^{10} = 1{,}44361$ u. die Mol.-Refr. 21,55, während sich eine solche von 20,30 berechnet. — Der angebliche tertiäre Alkohol, $C_{12}H_{22}O_2$, ist wahrscheinlich ein zweifacher Äther, dessen Mol.-Refr. sich zu 56,50 berechnen würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 535—37. [28/2*.].) DÜSTERBEHN.

**Pierre Bruylants**, *Über Glutarsäurepinakon.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29.** 130—35. 15/3. — C. **1909.** II. 797.) HENLE.

**Heinrich Goldschmidt**, *Über Esterbildung mit schwachen Säuren als Katalysatoren.* (Nach Verss. von **Olaf Übdy.**) In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. **60.** 728; C. **1908.** I. 116) ist Vf. zu dem Resultat gekommen, daß bei der Esterbildung in Ggw. starker SS., insbesondere HCl, als Katalysatoren der Katalysator zusammen mit dem Alkohol eine Komplexverb., den salzsauren Alkohol, bildet, der dann mit der zu veresternden S. reagiert. Bei Unters. der Wrkg. schwacher Katalysatoren kann nicht wie früher ohne weiteres angenommen werden, daß der salzsaure A. ($C_2H_6O,HCl$) und die daraus durch Wrkg. des W. entstehende Verb. ($H_2OHCl$) unter den gegebenen Bedingungen gleich stark dissoziiert sind. Darum wird zuerst das Gleichgewicht zwischen dem Katalysator, dem Alkohol und dem W. behandelt unter der Annahme, daß neben A., W., undissoziiertem und dissoziiertem Katalysator auch dessen Alkoholat und Hydrat, beide gleichfalls teils in Ionen, teils undissoziiert, vorhanden sind. Hinzu kommt als weitere Annahme entweder, daß die gemessene Geschwindigkeit die der Umsetzung des Komplexions mit der zu veresternden S. ist, oder daß die B. der Komplexe höherer Ordnung unendlich schnell erfolgt, und daß die Geschwindigkeit, die man mißt, sich auf ihren Zerfall in Ester, W. und Katalysator bezieht.

Zur experimentellen Prüfung der Verhältnisse dient die *Trichlorbuttersäure*, in deren Ggw. als Katalysator die *Essigsäure*, *n. Buttersäure*, *Phenylessigsäure* und *Ameisensäure* verestert wurden. Bei allen untersuchten SS. zeigen die Konstanten mit zunehmender Verdünnung einen deutlichen Gang nach abwärts, welcher der Wrkg. des bei der Umsetzung entstehenden W. zuzuschreiben ist. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen mit der Konzentration der Trichlorbuttersäure langsamer an, als der einfachen Proportionalität entspricht, hingegen schneller als die Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration. Aus Verss. unter Zusatz von Anilinsalz folgt, daß in der Tat die Veresterung nicht allein durch die Umsetzung des Komplexions, sondern auch durch die des undissoziierten Komplexes bewirkt wird. Der Zusatz des gleichionigen Elektrolyten vermag die Dissoziation der Trichlorbuttersäure und aller Komplexverbb., die sie zu geben imstande sind, so weit herabzudrücken, daß sie praktisch gleich Null wird, und die Wrkg. der nicht dissoziierten Komplexe allein übrig bleibt. Daß man für andere Trichlorbuttersäurekonzentrationen zu Geschwindigkeitskonstanten kommt, die zueinander nicht im Verhältnis der Quadratwurzeln der $c$-Werte stehen, bleibt noch unerklärt. Im Einklang mit der Theorie steht aber, daß die Ggw. von W. ohne Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit ist, sobald ein mit dem Katalysator gleichioniger Elektrolyt zugegen ist.

Der hier geführte Nachweis, daß nicht allein Komplexionen, sondern auch undissoziierte Komplexe an der Esterbildung teilnehmen, gestattet auch einen Einblick in die Selbstveresterung der Tri-, Di- und Monochloressigsäure und Ameisensäure, aber auch in andere *katalytisch beschleunigte Prozesse*, wie den Übergang von in Anilin oder ähnlichen Basen gelösten Fettsäuren in Anilide bei Zusatz von Anilinsalzen starker SS. und die Umlagerung der Diazoaminoverbb. in basischen Lösungsmitteln durch die katalytische Wrkg. von SS. (Ztschr. f. physik. Ch. **70.** II. ARRHENIUS-Festband. 627—43. Februar 1910. [November 1909.] Kristiania. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

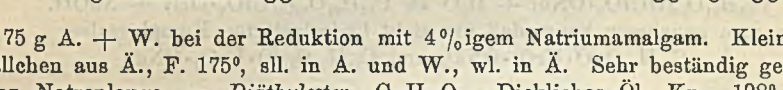
**Fr. Fichter und Hans Probst**, *Leitfähigkeitsmessungen an zweibasischen, ungesättigten, strukturisomeren Säuren.* Aus den früheren Arbeiten FICHTERS und seiner Schüler hat sich die Regel ergeben, daß „$\beta,\gamma$-ungesättigte einbasische Car-

bonsäuren stärker sind, als die isomeren $\alpha,\beta$-ungesättigten SS.“ Bei den zweibasischen SS. sind die Verhältnisse schwerer zu überblicken, u. man weiß bisher nur, daß die Doppelbindung zwischen den beiden Carboxylen sehr viel stärker wirkt, als wenn sie in der Kohlenstoffkette außerhalb der Carboxyle steht. Die Vff. studieren jetzt den Einfluß der Verschiebung der Doppelbindung in einer längeren offenen Kohlenstoffkette. Es ergab sich folgende Reihe:

| | | |
|---|---|---|
| *Allylbernsteinsäure* . . | $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(COOH){-}CH_2{-}COOH$. | $K = 0{,}0109$, |
| *Propenylbernsteinsäure* | $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH(COOH){-}CH_2{-}COOH$. | $K = 0{,}00596$, |
| *Äthylitaconsäure* . . | $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}C(COOH){-}CH_2{-}COOH$. | $K = 0{,}00356$, |
| *Äthylmesaconsäure* . . | $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C(COOH){=}CH{-}COOH$. | $K = 0{,}093$. |

Der höchste Wert der Dissoziationskonstanten wird wie gewöhnlich erreicht, wenn die Doppelbindung zwischen die beiden Carboxyle tritt. Steht sie aber außerhalb, so wird die S. um so stärker, je weiter sich die Doppelbindung von den Carboxylen entfernt. Eine Regel über den Einfluß der Stellung der Doppelbindung auf die Stärke zweibasischer SS. läßt sich hieraus noch nicht ableiten, doch beeinflußt die Doppelbindung außerhalb der Carboxyle jedenfalls die Stärke der SS. nicht einfach im Verhältnis ihres Abstandes von den Carboxylen, sondern nach einem komplizierteren Gesetz.

Experimentelles. *Acetotricarballylsäureester*, $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH(COOR){\cdot}CH(COOR){\cdot}CH_2{\cdot}COOR$. Aus Natracetessigester u. Monobrombernsteinsäureester, Kp. $_{12}$189°. — *γ-Methylparaconsäure-α-essigsäure*, $C_8H_{10}O_6$ (I.). Aus 22 g des vorstehenden Esters



in 75 g A. + W. bei der Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam. Kleine Kryställchen aus Ä., F. 175°, sll. in A. und W., wl. in Ä. Sehr beständig gegen sd. konz. Natronlauge. — *Diäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6$. Dickliches Öl, Kp.$_{13}$ 198°. Wird beim Erwärmen mit Natriumäthylat ohne Umlagerung verseift. Die S. liefert bei langsamer Dest. nur *Methyläthylmaleinsäureanhydrid* (II.). Öl, Kp. 237°, ll. in w. W. — $BaC_7H_8O_4 + H_2O$. — $CaC_7H_8O_4 + H_2O$. — *Äthylparaconsäure.* Aus Propionaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumsuccinat am Rückflußkühler bei 110 bis 120°. — *Äthylester*, Kp.$_{15}$ 174°. — *Äthylitaconsäure*, $CH_3{\cdot}CH_2{-}CH{=}C(COOH){-}CH_2{-}COOH$. Aus Äthylparaconsäureester mit Natriumäthylat, F. 163—167°, $K = 0{,}00356$. — *Propenylbernsteinsäure*, $C_7H_{10}O_4 = CH_3{\cdot}CH{=}CH{-}CH(COOH){-}CH_2{-}COOH$. Aus Äthylitaconsäure durch 30-stdg. Kochen mit Natronlauge. Prismatische Krystalle aus Bzl. oder aus W., F. 135°, zll. in W., Ä. und Bzl., $K = 0{,}00596$. — $CaC_7H_8O_4$. Krystalle, die sich beim Erwärmen der k. wss. Lsg. ausscheiden. (Liebigs Ann. **372**. 69—79. 1/3. [30/1.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.)

Posner.

**H. Filippo Jzn.**, *Einige Derivate der Dioxymalonsäure.* Erhitzt man das durch Nitrierung von Weinsäure mittels $HNO_3 + H_2SO_4$ und Behandlung des Reaktionsprod. mit Eis und Soda zu gewinnende Na-Salz der *Dioxyweinsäure*, $Na_2C_4H_4O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$, mit W. und fällt mit einer sd. Lsg. von $BaCl_2$, so erhält man das Ba-Salz der *Tartronsäure*, $HO_2C{\cdot}CHOH{\cdot}CO_2H$. Der Methylester dieser S., $C_5H_8O_5$, farblose Nadeln aus PAe., hat F. 44,5—45°, Kp.$_{19}$ 122°, und ist ll. in Chlf., Ä., weniger l. in PAe.; der Äthylester, $C_7H_{12}O_5$, hat F. —3°, Kp.$_{15}$ 121°, D.$^{15}$ 1,152. Durch Behandlung eines der beiden Ester mit wss. Methylamin erhält man *Tartronsäuredimethylamid*, $CHOH(CO{\cdot}NH{\cdot}CH_3)_2$, farblose Nadeln aus wss. A., F. 153—154°.

Erhitzt man Tartronsäurediäthylester mit Br, so entsteht *Dioxymalonsäure-*

*diäthylester*, $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, eine Verb., die im Exsiccator über $P_2O_5$ in *Mesoxalsäurediäthylester*, $CO(CO_2C_2H_5)_2$, übergeht. An der Luft verwandelt sich letztgenannter Ester unter Wasseraufnahme wieder in Dioxymalonsäureester. — Löst man Dioxymalonsäurediäthylester in absol. A., fügt alkoh. $NH_3$ hinzu, bringt das Reaktionsprod. in $CH_3OH$, versetzt mit methylalkoholischer HCl, filtriert und dampft im Vakuum ein, so erhält man *Dioxymalonsäureamid* (*Mesoxalsäureamid*), $C(OH)_2(CONH_2)_2$, farblose, rhombische Krystalle aus W., die sich oberhalb 130° unter Bräunung zers. — Durch Erhitzen von Dioxymalonsäurediäthylester mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat erhält man das Diacetat des Dioxymalonsäurediäthylesters, $C(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, farblose Nadeln aus Ä., F. 68°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 113—29. 15/3. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**Joseph Lemaire**, *Über die Einwirkung von Mesoxalsäureester auf Magnesiumalkylhalogenide und über die Synthese des Malonsäurepinakons.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 22—84. 15/3. — C. **1909**. I. 1982.) HENLE.

**H. Grossmann** und **F. Rothgiesser**, *Über die Multirotation des Rohrzuckers bei Gegenwart alkalischer Uranylsalzlösungen.* Vff. haben eingehend die Einw. alkal. Uranylsalzlösungen auf das Drehungsvermögen von Rohrzucker untersucht (vgl. GROSSMANN, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1905**. 1058; C. **1905**. II. 1624). Die Rk., welche wahrscheinlich auf einer hydrolytischen Zers. eines oder mehrerer primär gebildeten Komplexsalzen beruht, läßt sich bequem an der allmählichen Drehungsumkehrung verfolgen u. wie folgt formulieren:

$$C_{12}H_{20}O_9(O \cdot UrO_2ONa)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons C_{12}H_{20}O_9(OUrO_2 \cdot OH)_2 + 2NaOH; \text{ bezw.}$$
$$C_{12}H_{21}O_{10}(OUrO_2 \cdot ONa) + H_2O \rightleftharpoons C_{12}H_{21}O_{10}(OUrO_2 \cdot OH) + NaOH.$$

Da man annehmen kann, daß die nicht hydrolysierten Komplexsalze:

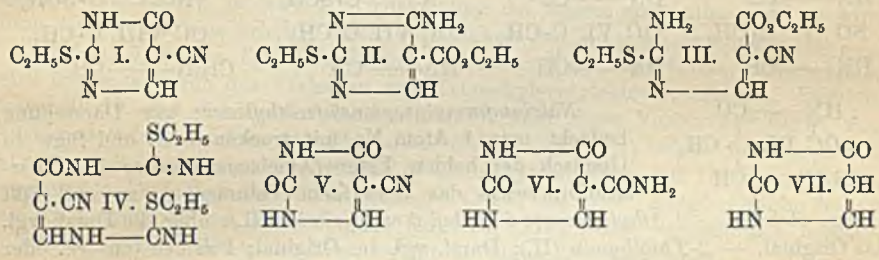
$$C_{10}H_{20}O_9(O \cdot UrO_2 \cdot ONa)_2 \text{ und } C_{12}H_{21}O_{10}(O \cdot UrO_2 \cdot ONa)$$

stark rechts drehen, während ihre Hydrolysenprodd. eine starke Linksdrehung aufweisen, so wird das Gleichgewicht nach der rechten Seite der obigen Gleichung verschoben, wenn die Menge W. vermehrt wird. Hingegen muß konz. NaOH das Gleichgewicht nach links verschieben. Daß es sich um eine Hydrolyse handelt, scheint aus der starken Reaktionsbeschleunigung in verd. Lsg. hervorzugehen. Bezüglich des ausführlichen Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 676—82. 12/3. [1/3.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 386—97. April. Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) ALEFELD.

**Paul Stoepel**, *Einiges über Harnstoff und verwandte Körper.* Der Vf. wünscht, daß in der theoretischen Chemie der *Harnstoff* weniger als Diamid der Kohlensäure, sondern mehr als Aminoameisensäureamid, die *Carbaminsäure* nicht so sehr als Monamid der Kohlensäure, denn als Aminoameisensäure, das carbaminsaure Ammonium als aminoameisensaures Ammonium behandelt werden, und daß alle diese Körper, ebenso die Urethane, im Zusammenhang mit der Ameisensäure, der sie theoretisch u. physiologisch nahe stehen, besprochen werden. (Apoth.-Ztg. **25**. 129 bis 130. 23/2. Elberfeld.) BLOCH.

**Treat B. Johnson**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* 48. Mitteilung. *Synthese von 5-Cyanuracil.* (47. Mitt. vgl. WHEELER, MC FARLAND, S. 1030.) Der Vf. wollte neue Abkömmlinge des Thymins herstellen und beschreibt nun Uracil-5-carbonsäure und 5-Cyanuracil und einige ihrer Derivate. — *Pseudoäthylthioharnstoff*, $C_2H_5S \cdot C(:NH)(NH_2)$, kondensiert sich in alkoh. Lsg. mit *Äthoxymethylencyanessigester*, $C_2H_5O_2C \cdot C(CN):CHOC_2H_5$, in Gegenwart von Alkali in zweierlei

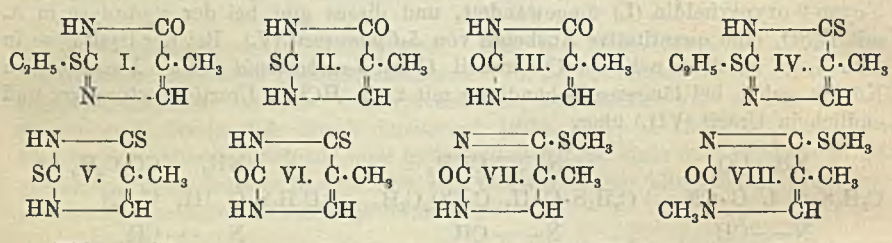
Weise. Das Hauptprodukt ist, wie bei der Kondensation mit Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester (Amer. Chem. Journ. **37**. 392; C. **1907**. I. 1632) *2-Äthylmercapto-5-cyan-6-oxypyrimidin* (I.), Nebenprodukt ist *2-Äthylmercapto-5-carbäthoxy-6-aminopyrimidin* (II.), was zur Annahme führt, daß auch andere Cyanide mit der Gruppe $C_2H_5OCH : C(CN)\cdot$ sich mit Pseudothioharnstoff zu Aminopyrimidinen kondensieren lassen werden (Acetylcyanessigester, $C_2H_5OCO\cdot CH(CN)\cdot COCH_3$, kondensiert sich nach WHEELER, Amer. Chem. Journ. **28**. 358, nicht mit Pseudoäthylthioharnstoff). — Äthoxymethylencyanessigester gibt mit Pseudoäthylthioharnstoff in alkoholischer Lösung ohne freies Alkali nicht 2-Äthylmercapto-5-cyan-6-oxypyrimidin (I.), sondern nur 2-Äthylmercapto-5-carbäthoxy-6-aminopyrimidin (II.) und *α-Cyan-β-pseudoäthylthioharnstoffacrylsäureäthylester* (III.) Bei Anwendung von mehr als 1 Mol. Pseudoäthylthioharnstoff reagierte der gebildete *α*-Cyan-*β*-pseudoäthylthioharnstoffacrylsäureester mit dem Überschuß unter Bildung von *α-Cyan-β-pseudoäthylthioharnstoffacrylpseudoäthylthioharnstoff* (IV.). Die beiden letzteren Verbb. werden beim Erwärmen mit Alkali quantitativ in 2-Äthylmercapto-5-cyan-6-oxypyrimidin (I.) umgewandelt, und dieses gibt bei der Hydrolyse in A. mit $H_2SO_4$ eine quantitative Ausbeute von *5-Cyanuracil* (V.) Bei der Hydrolyse in wss. Lsg. entsteht neben 5-Cyanuracil *Uracil-5-carboxamid* (VI.). Diese beiden Körper gehen bei längerer Behandlung mit konz. HCl in *Uracil-5-carbonsäure* und endlich in Uracil (VII.) über.

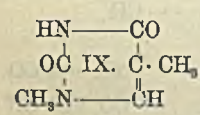



*Äthoxymethylencyanessigester*; F. 52—53°; sll. in A., Ä. und Bzl., unl. in W. — *α-Cyan-β-pseudoäthylthioharnstoffacrylsäureäthylester*, $C_9H_{13}O_2N_3S$ (III.); Büschel von gelben, verzerrten Nadeln (aus Bzl.); farblose Nadeln (aus h. W.); F. 130° unter geringem Schäumen; l. in A., unl. in Ä.; in der äth. Mutterlauge bei der Darst. desselben findet sich *2-Äthylmercapto-5-carbäthoxy-6-aminopyrimidin*, $C_9H_{13}O_2N_3S$ (II.); rechteckige Platten (aus 95%ig. A.); F. 102—103°; unl. in k. verd. NaOH, l. in HCl. — *2-Äthylmercapto-5-cyan-6-oxypyrimidin*, $C_7H_7ON_3S$ (I.); entsteht auch aus *α*-Cyan-*β*-pseudoäthylthioharnstoffacrylsäureäthylester beim Erwärmen mit Alkali; Prismen (aus h. W.); F. 222°; gibt mit Bromwasser und Barytlsg. die Uracilprobe. — *α-Cyan-β-pseudoäthylthioharnstoffacrylpseudoäthylthioharnstoff*, $C_{10}H_{15}ON_5S_2$ (IV.); Prismen (aus h. W.); F. 164—165° unter Aufschäumen; l. in h. W. u. A.; gibt mit konz. HCl *5-Cyanuracil* (*2,6-Dioxy-5-cyanpyrimidin*), $C_5H_3O_2N_3$ (V.); Prismen (aus h. W.); F. 295° unter Zers.; wl. in k. A. — *Uracil-5-carboxamid*, $C_5H_5O_3N_3$ (VI.); aus 2-Äthylmercapto-5-cyan-6-oxypyrimidin u. konz. HCl; kleine Prismen (aus h. W.); schm. nicht unter 300°, wl. in k. W.; gibt mit Bromwasser und Barythydrat die Uracilprobe. (Amer. Chem. Journ. **42**. 505—15. Dez. [Juli] 1909. Sheffield Lab. Yale Univ. New-Haven, Conn.) BLOCH.

**Henry L. Wheeler** und **David F. Mc Farland**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* 49. Mitteilung. *Über Thioderivate des Thymins und über die Darstellung von Thymin.* Zum Teil bearbeitet von **W. F. Storey**. (48. Mitteilung: vgl. vorstehendes Ref.) Da die Darst. von Uracil aus Natriumformylessigester und Thioharnstoff

bessere Ausbeuten ergab, als die Darst. mittels Äthylpseudothioharnstoff (WHEELER, LIDDLE, Amer. Chem. Journ. **40**. 547; C. **1909**. I. 447), so versuchten die Vff. auch die Darst. von Thymin in analoger Weise. Wird Natriumformylpropionsäureester, $NaOCH:C(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$, mit Thioharnstoff in wss. Lsg. kondensiert, so beträgt die Ausbeute an 2-Thiothymin (II.) etwa nur die Hälfte der aus Pseudothioharnstoff erwarteten. Dagegen ist in alkoh. Lsg. mit Thioharnstoff die Ausbeute an Thymin etwas besser als mit Pseudothioharnstoff in wss. oder alkoh. Lsg., u. die Darst. mit Thioharnstoff auch aus anderen Gründen vorzuziehen. Harnstoff selbst kondensiert sich nicht in analoger Weise mit Na-Formylpropionsäureester oder Na-Formylessigester. — 2-Thiothymin wird wie 2-Thiouracil einfach durch Eindampfen mit etwas mehr als der berechneten Menge Chloressigsäurelsg. entschwefelt. — Die Methylierung von 6-Thiothymin ergibt zuerst 2-Oxy-5-methyl-6-methylmercaptopyrimidin, welches dann entsprechend der Tendenz der 6-Mercapto-2-oxypyrimidine weiter in 2-Oxy-3,5-dimethyl-6-methylmercaptopyrimidin übergeführt wird. Dieses liefert beim Kochen mit HCl quantitativ 3-Methylthymin.




*Natriumformylpropionsäureäthylester;* zur Darstellung bedeckt man 1 Atom Na mit trockenem Ä. und fügt ein Gemisch der beiden Ester (Ameisensäureester im Überschuß), sowie das 3—4-fache Volumen Ä. zu und läßt 4 Tage stehen. — *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin* (I.); über die Darst. vgl. das Original. — *2-Thiothymin* (II.); Darst. vgl. im Original; Prismen (aus W. oder A.); 100 Tle. W. von 20° lösen 0,133 Tle.; hat saure Eigenschaften; hält beim Krystallisieren aus wss. $NH_3$ solches zurück; die Alkalisalze sind ll. in W. u. geben mit $AgNO_3$ einen amorphen, weißen, mit $HgCl_2$ einen weißen Nd. — $Na\cdot C_5H_5ON_2S\cdot 1{,}5H_2O$; strahlenartig angeordnete Prismen (aus wss. A.). — $K\cdot C_5H_5ON_2S\cdot H_2O$; farblose Prismen (aus verd. A.); l. in weniger als 3 Tln. W. — $Cu\cdot C_5H_4ON_2S\cdot H_2O$; grüner, amorpher Nd. — *2-Benzylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{12}ON_2S$; aus dem K-Salz des 2-Thiothymins mit Benzylchlorid in alkoh. Lsg.; farblose Nadeln (aus verd. A.); F. 204—205°. — *Thymin*, $C_5H_6O_2N_2$ (III.); aus 2-Thiothymin u. Monochloressigsäure; schneeweiße Krystalle oder Schüppchen (aus A.); F. 340°; 100 Tle. W. von 23° lösen 0,303 Tle. — *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiopyrimidin*, $C_7H_{10}N_2S_2$ (IV.); aus 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin und alkoh. KSH auf dem Wasserbad; prismatische Nadeln bei langsamem, Platten bei raschem Abkühlen der h. alkoh. Lsg.; F. 181°; geht bei 215° beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in *2,6-Dithiothymin*, $C_5H_6N_2S_2$ (V.), über; Büschel von kleinen, gelben Nadeln (aus h. A.); F. 281° unter Zers. u. Aufschäumen; wl. in W., l. in $NH_3$. — *6-Thiothymin*, $C_5H_6ON_2S$ (VI.); aus 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiopyrimidin beim Erhitzen mit starker HCl; man hält die Hydrolyse bei noch unverbrauchtem Ausgangsmaterial rechtzeitig auf, sonst entsteht als Endprod. Thymin; hellgelbe, seidenartige Nadeln (aus h. W.); F. 330° unter Aufschäumen; gibt in alkoh. KOH mit Methyljodid auf dem Wasserbad *2-Oxy-5-methyl-6-methylmercaptopyrimidin*, $C_6H_8ON_2S$ (VII.); Bündel von hellgelben, prismatischen Nadeln (aus A.); schm. bei 205—211°; ll. in h. W. — *2-Oxy-3,5-dimethyl-6-methylmercaptopyrimidin*, $C_7H_{10}ON_2S$

(VIII.); weizenkornähnliche Krystalle (aus Bzl.); weiße, prismatische Nadeln (aus W.); F. 83°; sll. in A., ll. in h. W. und Bzl. — *3-Methylthymin*, $C_6H_8O_2N_2$ (IX.); F. 284°. — Die Mutterlaugen von der Krystallisation des 2-Oxy-1,5-dimethyl-6-methylmercaptopyrimidins lieferten bei gleicher Behandlung außer 3-Methylthymin noch geringe Mengen weißer Nadeln vom F. 153—155°, die in W. und A. sll. und wahrscheinlich identisch waren mit 1,3-Dimethylthymin. (Amer. Chem. Journ. **43**. 19—36. Januar 1910. [September 1909.] Sheffield Lab. Yale Univ. New-Haven. Conn.) BLOCH.

J. **Böeseken**, *Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.* X. Mitteilung. (Forts. von Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 10; C. **1908**. I. 720.) Bei Einw. von *Chloriden auf aromatische KW-stoffe in Ggw. von $AlCl_3$* treten bekanntlich häufig Additionsprodd. des $AlCl_3$ mit dem Chlorid als Zwischenprodd. auf, doch kann die B. dieser Zwischenprodd. als solche den katalytischen Einfluß des $AlCl_3$ in keiner Weise erklären. Dagegen wird die katalytische Wrkg. des $AlCl_3$ verständlich, wenn man annimmt, daß zwischen den Atomen eines Moleküls eine gewisse Gegensätzlichkeit besteht in der Weise, daß die Atome auch in einem nur aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzten Molekül einander entgegenwirken, wobei sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand herstellt. Nähert sich nun dem Molekül ein Katalysator, wie $AlCl_3$, so wird der Gleichgewichtszustand in dem Molekül sich ändern, es wird eine Dislokation der Atome stattfinden, und es wird unter Umständen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit des Moleküls hervorgerufen.

Daß $AlCl_3$ in der Tat dissoziierend, auflockernd auf Chlorverbb. wirken kann, wird bewiesen durch das Verhalten von Trimethylacetylchlorid, Chloral, Dichloracetylchlorid und Trichloracetylchlorid, wenn man diese Verbb. der Einw. von $AlCl_3$ unterwirft. — Das aus Pinakolin, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3$, durch Erwärmen mit KOCl und Behandeln der resultierenden Trimethylessigsäure mit Thionylchlorid zu gewinnende *Trimethylacetylchlorid*, $(CH_3)_3C \cdot COCl$, Kp. 107°, reagiert schon bei 0° mit $AlCl_3$ unter B. von HCl, CO und Isobuten, $C_4H_8$, welch letzteres sich beinahe vollständig polymerisiert; die Zers. erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3)_3C \cdot COCl = HCl + CO + C_4H_8.$$

Die gleiche Zers. erleidet Trimethylacetylchlorid unter der Einw. von konz. $H_2SO_4$, nur wird das gebildete Isobuten durch die überschüssige $H_2SO_4$ in Isobutendisulfosäure verwandelt. — *Chloral* zers. sich bei gelindem Erwärmen mit $AlCl_3$ in der Hauptsache im Sinne der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot CHO = CCl_2 + HCl + CO,$$

wobei $CCl_2$ sich zu $C_2Cl_4$ polymerisiert. Daneben vollzieht sich die Rk.:

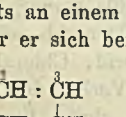
$$CCl_3 \cdot CHO = CO + CHCl_3;$$

außerdem treten $COCl_2$ und Chloralid als Nebenprodd. auf (vgl. hierzu S. 1002). — *Dichloracetylchlorid* wird durch schwaches Erwärmen mit der äquimolekularen Menge $AlCl_3$ zu ca. 60% in CO und $CHCl_3$ gespalten; daneben findet Zers. im Sinne der Gleichung: $CHCl_2 \cdot COCl = CO + HCl + CCl_2$ statt, wobei das $CCl_2$ sich zu *Perchlorpentamethylen*, $\overline{CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2}$, Nadeln vom F. 32° und $Kp._{45}$ 132°, zu polymerisieren scheint. — *Trichloracetylchlorid* zerfällt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ in $CCl_4$ und CO. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 354—58. 11/11. [30/10.*] 1909; Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 85—112. 15/3. 1910. Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) HENLE.

A. F. **Holleman**, *Über die Einführung eines dritten Substituenten in zweifach substituiertes Benzol.* Vf. hat aus der Literatur möglichst viele Fälle von direkter

Einführung eines zweiten Substituenten in monosubstituiertes und eines dritten Substituenten in disubstituiertes Benzol gesammelt und stellt dieselben tabellarisch zusammen. Das Studium dieser Tabellen lehrt, daß man zu unterscheiden hat zwischen Substituenten, die eine weitere Substitution in o- oder p-Stellung, und zwischen solchen, die eine weitere Substitution in m-Stellung veranlassen. Sind zwei Substituenten eingetreten, so können sie sich in ihrer Wrkg. betreffend den Ort des Eintrittes eines dritten Substituenten gegenseitig unterstützen oder stören; in letzterem Fall spielt die Geschwindigkeit, mit welcher der neue Substituent bei Ggw. von nur einem der beiden schon vorhandenen Substituenten eintritt, eine wichtige Rolle. Die wichtigsten nach o- und p-Stellung richtenden Substituenten sind, nach der Größe der durch sie verursachten Substitutionsgeschwindigkeit geordnet, die folgenden: OH, $NH_2$, Cl, Br, J, $CH_3$; nach m-Stellung richtende Substituenten sind, in gleicher Weise geordnet, $CO_2H$, $SO_3H$, $NO_2$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 507—21. 6/1. 1910. [24/12.* 1909.] Amsterdam.) HENLE.

**A. F. Holleman** und **J. Böeseken**, *Über die Ursache des Gegensatzes zwischen der Substitution in o- und p-Stellung und der in m-Stellung beim Benzolkern.* Dieser Gegensatz wird verständlich, wenn man unter Zugrundelegung der KEKULÉschen Benzolformel mit 3 Doppelbindungen annimmt, daß vor Eintritt eines Substituenten eine Addition an eine Doppelbindung erfolgt, und daß ein vorhandener Substituent, der ja stets an einem doppelt gebundenen C-Atom haftet, auf die doppelte Bindung, an welcher er sich befindet, in der Weise einwirkt, daß er eine Addition entweder erleichtert oder erschwert. Bei Annahme der THIELEschen Vorstellungen über konjugierte Doppelbindungen wird die Addition an den Stellen 1 und 4 in einer Verb. $C_6H_5X$ (s. nebenst. Formel) durch X beeinflußt werden, die Addition an die Doppelbindung 2 : 3 aber nicht, weil X nicht an dieser Doppelbindung steht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 535—39. 6/1. 1910. [24/12.* 1909.].) HENLE.



**A. F. Holleman** und **I. J. Rinkes**, *Über Darstellung und physikalische Eigenschaften der Monochlor- und Monobromphenole.* Reines *o-Chlorphenol* wird erhalten durch Diazotierung von o-Chloranilin, Eintropfenlassen der Diazoniumlsg. in verd. $H_2SO_4$, Dest. im Vakuum und wiederholte Umwandlung in das Pikrat u. Zers. des letzteren; es ist farblos und zeigt E. 8,8°. — Aus m-Chloranilin bereitetes und aus Lg. umkrystallisiertes *m-Chlorphenol* hat E. 32,8°. — Aus p-Chlornitrobenzol dargestelltes u. aus Lg. umkrystallisiertes *p-Chlorphenol* zeigt E. 42,9°. — Reines, durch Zers. seines Pikrates gewonnenes *o-Bromphenol* hat E. 5,6°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 540—41. 6/1. 1910. [24/12.* 1909].) Amsterdam. Univ.-Lab.) HENLE.

**O. Stark**, *Über ein neues Bromierungsverfahren. Bromieren mit wässeriger unterbromiger Säure.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei einer Arbeit über die Bromierung des 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins ist Vf. auf Perbromide gestoßen, die sich mit W. in der Kälte spielend leicht in Bromsubstitutionsprodd. umsetzten, ohne daß die Farbe oder der Geruch von Br auftrat. Bei Zugabe von Br zu der verd., wss. Lsg. der untersuchten Körper wirkte das Br unter intermediärer B. von Perbromiden substituierend ein; in einer wss. Lsg. von bestimmtem HBr-Gehalt dagegen erfolgte bei Zugabe von Br nur Perbromidbildung und keine Substitution. Vf. ist der Meinung, daß die Perbromide mit W. primär nach dem Schema:

$$R_2C : N(R)(Br_2) + H_2O = R_2C : NR + BrOH + HBr$$

reagieren, und daß die gebildete unterbromige S. erst das eigentliche bromierende Prinzip sei. Die untersuchten Körper gingen in der Tat durch wss., unterbromige S. in der Kälte momentan in Bromsubstitutionsprodd. über. Vf. ist zu der Überzeugung gelangt, daß wohl in den meisten Fällen eine Br-Substitution über intermediär gebildete unterbromige S. hinweg verläuft, woraus sich auch erklärt, warum eine gewisse HBr-Konzentration einen Bromierungsprozeß zum Stillstand bringen kann, da sich ja aus BrOH + 2HBr stets $Br_2$ u. $H_2O$ zurückbilden müssen.

Vf. hat *Benzol*, *Toluol* und *Benzoesäure* durch einfaches Schütteln in der Kälte mit wss. unterbromiger S. in Bromsubstitutionsprodd. übergeführt. Die verwandte *unterbromige Säurelösung* wurde durch abwechselndes Eintragen von 300 g HgO und 102 g Br in 1 l W. dargestellt; die vom HgO und $Hg_2OBr_2$ abfiltrierte Lsg. enthält nach DANCER (LIEBIGS Ann. **125**. 235) 6,2% Br als unterbromige S. — Vf. hat so *Monbrombenzol*, *Bromtoluol* und *Brombenzoesäure* erhalten; *Anilin* lieferte *Tribromanilin*, *Phenol* scheinbar *Tribromphenol*. Bei gewissen Körpern finden Nebenrkk. statt, so bei Amylalkohol, Pyridin und Essigäther, bei anderen, Phthalsäure und Nitrobenzol, versagt die Methode. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 670 bis 674. 12/3. [19/2.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

**James Frederick Spencer** und **Gwynnedd Mary Price**, *Die Einwirkung von Calcium und Lithium auf organische Halogenide.* (Vgl. SPENCER, WALLACE, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1827; C. **1909**. I. 146.) *Lithium* reagiert mit den meisten organischen Halogeniden beim Kp. der organischen Fl., in einigen Fällen wie $CH_3J$ oder $C_6H_5Br$ ist dagegen längeres Erhitzen im Rohr erforderlich, während Isopropyljodid u. p-Brombenzoesäuremethylester gar nicht zur Rk. gebracht werden konnte. Die eintretende Rk. verläuft entweder nur nach der Gleichnng:

$$R{\cdot}X + 2Li = R{\cdot}Li + Li{\cdot}X$$

oder außerdem nach $2R{\cdot}X + 2Li = R{\cdot}R + 2Li{\cdot}X$; die entstehenden lithiumorganischen Substanzen sind zerfließliche Körper, deren Isolierung nicht möglich war; sie werden durch W. in normaler Weise zers. Im einzelnen wurde beim Erhitzen äquivalenter Mengen Li und Halogenid erhalten aus: *Jodbenzol* in 1 Stde. bei 188° 70% (Ausbeute) Benzol und Diphenyl; *Brombenzol* in $8^1/_2$ Stdn. bei 150° Benzol und Diphenyl; *p-Bromtoluol* in $1^1/_2$ Stdn. bei 184° 24% Toluol; *p-Chlortoluol* in $4^1/_2$ Stdn. bei 150° 7% Toluol neben p-Ditolyl; *m-Chloranilin* in $^1/_2$ Stde. bei 230° 80% Anilin, m-Diaminodiphenyl und Spuren von Carbylamin; *p-Chloranilin* in $1^1/_2$ Stdn. bei 230° 68% Anilin und Spuren von Carbylamin; *p-Bromacetanilid* in 2 Stdn. bei 210° 40% Anilin und 12% Acetanilid; *p-Chlorphenol* in einigen Minuten bei 217° 14% Phenol; *α-Chlornaphthalin* in $17^1/_2$ Stdn. bei 263° Naphthalin und α-Dinaphthyl; *Methyljodid* in $4^1/_2$ Stdn. bei 200° 27% Äthan 33% Methan vermischt mit 40% Wasserstoff; *Propyljodid* in $1^1/_2$ Stdn bei 46,5° n.-Hexan u. Propan; *sek. Octyljodid* in 20 Stdn. bei 220° 9% Octan und 17% Hexadekan, F. 20°.

Geraspeltes *Calcium* reagiert viel träger als Li, so daß immer im Rohr auf 160—250° erhitzt werden mußte; es lieferte *Jodbenzol* in 16 Stdn. bei 200° 40% Benzol, 2% Diphenyl; *p-Chloranilin* in 14 Stdn. bei 155° 31,5% Anilin; *p-Chlorphenol* in $12^1/_2$ Stdn. bei 160° 36% Phenol, das mit Äther gewaschene krystallinische Prod. dieser Rk. hatte vor der Zers. mit W. die *Zus.* $HO{\cdot}C_6H_4{\cdot}Ca{\cdot}Cl$; *p-Bromacetanilid* in 15 Stdn. bei 200° wenig Anilin und Acetanilid neben Spuren von Carbylamin. Nach BECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 905; C. **1905**. I. 993) reagiert Ca sehr leicht mit äth. $C_2H_5J$; die Wiederholung dieses Vers., sowie ein weiterer Vers. mit $C_6H_5J$ zeigten aber, daß selbst nach einer Beschleunigung durch etwas Jod die Rk. erst nach vielen Stdn. zu Ende geht. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 385—89. März. London. Bedford College. Chem. Lab.) FRANZ.

**Frederick Daniel Chattaway** und **Frederick Alfred Mason**, *Halogenderivate des Malonanilids, Malonanilsäureäthylesters und der Malonanilsäure.* Beim Kochen von halogensubstituierten Anilinen mit Malonester entstehen nebeneinander Malonanilide und Malonanilsäureester. — *p,p-Dichlormalonanilid*, $C_{15}H_{12}O_2N_2Cl_2$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, aus 12 g p-Chloranilin u. 25 g Malonester bei $^1/_2$-stdg. Kochen; das k. Prod. wäscht man mit 4 Tln. A.; farblose Nadeln aus A., F. 261° (Zers.), zl. in sd. A., Eg. — *p-Chlormalonanilsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3NCl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht als Nebenprod. von Dichlormalonanilid u. wird durch W. aus der alkoh. Waschfl. abgeschieden; farblose Prismen aus A., F. 97°, sll. in organischen Fll., swl. in W. — *p-Chlormalonanilsäure*, $C_9H_8O_3NCl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus ihrem Äthylester beim Behandeln seiner Suspension in der äquivalenten Menge $Na_2CO_3$ mit Wasserdampf und Ansäuern der entstandenen Lsg.; farblose Prismen aus A., F. ca. 168° unter Zerfall in $CO_2$ und p-Chloracetanilid, ll. in h. A., wl. in h. W. — *2,4,2',4'-Tetrachlormalonanilid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_4$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$, farblose Nadeln aus Eg., F. 214°, swl. in siedendem A., zl. in Eg. — *2,4-Dichlormalonanilsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_3NCl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, farblose Prismen aus A., F. 81°, ll. in sd. A., Eg. — *2,4-Dichlormalonanilsäure*, $C_9H_7O_3NCl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Prismen aus A., F. ca. 164° unter Zerfall in $CO_2$ und 2,4-Dichloracetanilid; wl. in h. W., ll. in sd. A. — *2,4,6,2',4',6'-Hexachlormalonanilid*, $C_{15}H_8O_2N_2Cl_6$ = $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$, farblose Nadeln aus Eg., F. ca. 306° (Zers.), swl. in sd. Eg., unl. in A. — *2,4,6-Trichlormalonanilsäureäthylester*, $C_{11}H_{10}O_3NCl_3$ = $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, farblose Prismen aus A., F. 141°, ll. in sd. A. — *2,4,6-Trichlormalonanilsäure*, $C_9H_6O_3NCl_3$ = $C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Nadeln aus W., F. ca. 172° unter Zerfall in $CO_2$ und 2,4,6-Trichloracetanilid, zll. in sd. A., wl. in h. W.

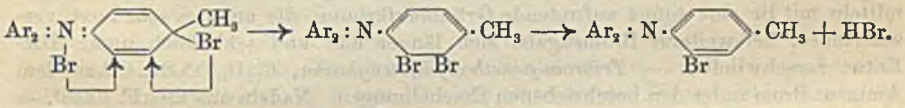
*p,p-Dibrommalonanilid*, $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, Nadeln aus A., F. 268°, wl. in sd. A., zl. in Eg. — *p-Brommalonanilsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3NBr$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, rhombische Prismen aus A., F. 99°, ll. in A. — *p-Brommalonanilsäure*, $C_9H_8O_3NBr$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Prismen aus W., F. 169° unter Zerfall in $CO_2$ u. p-Bromacetanilid, wl. in sd. W., ll. in h. A. — *2,4,2',4'-Tetrabrommalonanilid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_4$ = $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$, Nadeln aus Eg., F. 233°, zl. in sd. Eg. — *2,4-Dibrommalonanilsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$ = $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Prismen aus A., F. 86°, ll. in A. — *2,4-Dibrommalonanilsäure*, $C_9H_7O_3NBr_2$ = $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Prismen aus A., F. 174° unter Zerfall in $CO_2$ u. Dibromacetanilid, wl. in W., ll. in A. — *2,4,6,2',4',6'-Hexabrommalonanilid*, $C_{15}H_8O_2N_2Br_6$, Nadeln aus Eg., F. 331° (Gasentw.), swl. in Eg.; diese Verb. ist von der von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 782) unter gleichem Namen beschriebenen so völlig verschieden, daß die letztere sicher eine andere Konstitution haben muß. — *2,4,6-Tribrommalonanilsäureäthylester*, $C_{11}H_{10}O_3NBr_3$ = $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Prismen aus A., F. 177°, ll. in h. A. — *2,4,6-Tribrommalonanilsäure*, $C_9H_6O_3NBr_3$ = $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Nadeln aus A., F. ca. 201° (bei schnellem Erhitzen) unter Zerfall in $CO_2$ und 2,4,6-Tribromacetanilid, verliert bei langsamem Erhitzen, ohne zu schm., $CO_2$ u. schm. schließlich bei 232°, dem F. des Tribromacetanilids. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 339—45. März. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

**Heinrich Wieland** und **Ernst Wecker**, *Farbige Additionsprodukte aromatischer Amine. Ein Beitrag zur Frage nach dem Mechanismus der Benzolkernsubstitution. VII.* (Vgl. VI. Mitteilung: GAMBARJAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3507; C. **1908**. II. 1824). Die Vff. haben in Fortführung der Unterss. von WIELAND (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4260; **41**. 3478; C. **1907**. II. 1906; **1908**.

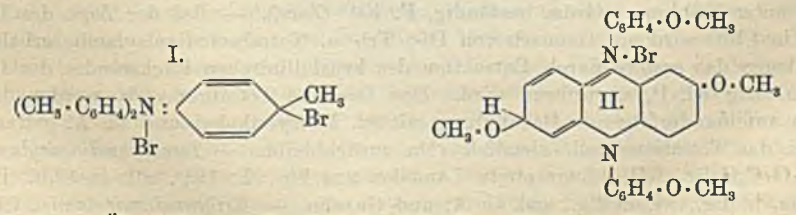
II. 1819) die tieffarbigen Bromadditionsprodd. der Triarylamine mit Rücksicht auf das Interesse untersucht, das diese Verbb. für das Problem der Benzolkernsubstitution bieten. — Das früher beschriebene blaue *Bromid des p-Tritolylamins*, dem die Formel I. zugeschrieben wurde, ließ sich auf indirektem Wege analysieren. Es enthält 3 Atome Br angelagert, von denen das dritte perbromidartig gebunden sein dürfte. Bei der Selbstzers. dieses Additionsprod. in Chlf. entsteht abweichend von der früheren Angabe ein *dreifach bromiertes Tritolylamin* neben der äquivalenten Menge p-Tritolylamin:

$$2(CH_3 \cdot C_6H_4)_3N \cdot Br_3 \longrightarrow (CH_3 \cdot C_6H_3Br)_3N + (CH_3 \cdot C_6H_4)_3N + HBr.$$

*p-Trianisylamin* gibt mit Br ein beständiges, dunkelblaues *Additionsprodukt*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3NBr_3$, das in Chlf. unter HBr-Entw. in *Tribromtrianisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br_3)_3N$, und Trianisylamin übergeht. Auch bei Anwendung von nur 2 At. Br entsteht gleichfalls das tribromierte Amin. Man hat es demnach bei derartigen Substitutionen nicht mit einer progressiv verlaufenden Einw. des Br, sondern mit dem Effekt einer sofort in den angeführten Verhältnissen einsetzenden Addition zu tun. — Nach der Ansicht der Vff. sind die farbigen Additionsprodd. der Triarylamine als chinoide Verbb. aufzufassen. Der sekundäre Prozeß der Kernsubstitution ist dann in der Weise zu erklären, daß das am chinoiden System primär addierte Br intramolekular an die reaktionsfähige Doppelbindung des chinoiden Kerns angelagert wird, etwa nach folgendem Schema:




Die sekundären aromatischen Amine gaben unter gleichen Bedingungen insofern ein abweichendes Resultat, als beim Diphenylamin u. p-Ditolylamin keine primären Farbenerscheinungen zu beobachten waren. Diese treten aber wieder auf, wenn einer oder beide Benzolkerne in p-Stellung durch $O \cdot CH_3$ substituiert ist. — *p-Methoxydiphenylamin* gibt mit Br ein rasch veränderliches Additionsprod., das wahrscheinlich 3 Atome Br angelagert enthält. — *p-Dianisylamin* gibt in äth. Lsg. mit Br ein blaugrünes *Dibromid*, das in Chlf. sofort in das *Dibromdianisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)_2NH$, übergeht, indem gleichzeitig HBr und das HBr-Salz des Dianisylamins entstehen. Das Dibromdianisylamin vermag 2 Atome Br unter B. eines grünen, beständigeren Bromids, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)_2NH \cdot Br_2$, anzulagern, das in Chlf. einerseits aualog den bisher beschriebenen Kernsubstitutionen in Tetrabromdianisylamin, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2)_2NH$, Dibromanisylamin und HBr übergeht, und andererseits unter einfacher intramolekularer Bromierung als Hauptprod. Tribromanisylamin, $CH_3O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$, liefert. — Aus p-Tritolylamin u. Br in Bzl. + Gasolin bei —15° wird das *Additionsprod.* $C_{21}H_{21}NBr_3$ (Formel entsprechend I.) erhalten. Dunkelblaue Schuppen; läßt sich nicht unverändert auf-



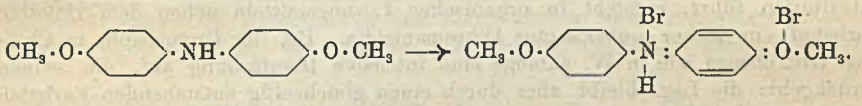

bewahren. — Überläßt man die Chlf.-Lsg. des Bromids einige Stunden sich selbst, so erhält man p-Tritolylamin und Tribrom-p-tolylamin, die durch Auskochen mit sd. Gasolin getrennt werden. — *Tribromtri-p-tolylamin*, $C_{21}H_{18}NBr_3$. Tafeln aus Eg.,

F. 190°, wl. in A., Gasolin, zl. in Ä., Eg., ll. in Bzl. und Chlf. — Das früher als *Dibrom-p-tolylamin* beschriebene Präparat vom F. 160—165° ist ein Gemisch von Tribromtritolylamin und Tritolylamin gewesen. — Das in dem Gasolin gelöste Tritolylamin wird zweckmäßig von der beigemengten Tribromverb. durch Überführung in sein $SbCl_5$-Additionsprod. getrennt. — *p-Trianisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3N$. Beim Kochen von Dianisylamin, p-Jodanisol, $K_2CO_3$, Kupferbronze und J in Nitrobenzol. Krystalle aus A., F. 94,5°; ll. in Chlf., Bzl., Ä., weniger l. in Eg., Gasolin, A. — *Bromadditionsprod.*, $C_{21}H_{21}O_3NBr_3$. Aus dem Amin und Br in Chlf. + Bzl. bei —15°. Dunkelviolette Blättchen, F. 99° (Zers.), ll. in Chlf. mit indigoblauer Farbe und in Alkoholen, zers. sich weder beim Liegen an der Luft, noch bei längerem Aufbewahren. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und A. Trianisylamin. — Bei 2—3-stünd. Stehen der Chlf.-Lsg. des Bromids erhält man ein Gemisch von Tribromtri-p-anisylamin u. Trianisylamin, aus dem das erstere durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Eg. u. Ä. isoliert wird. — *Tribromtri-p-anisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)_3N$. Nadeln aus Eg., F. 179°, ll. in Chlf., Bzl., in Ä., wl. in A., Eg., Gasolin. — *p-Methoxytriphenylamin* (*Diphenylanisidin*), $(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus Diphenylamin, p-Jodanisol, $K_2CO_3$, Kupferbronze und J in sd. Nitrobzl. Prismen aus Eg., F. 104°; ll. in Chlf. und Bzl., l. in Ä., wl. in A. und Eg. Gibt mit Br eine tiefe grünblaue, unbeständige Färbung. Ein Bromadditionsprod. ließ sich nicht isolieren. Liefert mit $SbCl_5$ ein dunkelblaues Additionsprod.

*p-Methoxydiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, gibt in indifferenten Lösungsmitteln mit Br eine sofort auftretende Grünblaufärbung, die anfangs sehr rasch verschwindet, bei weiterer Bromzugabe sich länger hält und schließlich unter HBr-Entw. verschwindet. — *Tribrom-p-methoxydiphenylamin*, $C_{13}H_{10}ONBr_3$. Aus dem Amin u. Brom unter den beschriebenen Erscheinungen. Nadeln aus Eg., F. 100,5°. — *p-Methoxydiphenylamin* (WILLSTÄTTER, KUBLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4135; C. **1909**. II. 2078). Aus Acet-p-anisidin, Brombenzol, $K_2CO_3$, Kupferbronze und J in sd. Nitrobenzol. Säulen aus A., F. 105°; gibt mit $SbCl_5$ ein blaues Additionsprodukt. — *p-Dianisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2NH$. Bei der Einwirkung von Br in Chlf. oder Bzl.-Chlf. auf das Amin erhält man infolge Bildung des roten Anisazoniumbromids (II.) gefärbt bleibende Lösungen. Abgesehen von dieser Nebenreaktion verläuft die Bromierung derart, daß auch bei Zugabe einer ungenügenden Menge Br sofort doppelte Bromierung im Kern erfolgt. Das erhaltene *Dibrom-p-dianisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)_2NH$, krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 79° und ist meist ll., außer in k. A. — Das *Bromadditionsprod. des Dianisylamins* erhält man aus dem Amin und Br in Äther bei —20°. Dunkelblaugrüne Flocken; zers. sich beim Liegen, zers. sich in Chlf. in der in der Einleitung angegebenen Weise. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und A. Dianisylamin neben Spuren des dibromierten Amins. Beim Eintragen in A. tritt bald die charakteristische Färbung des Anisazoniumchlorids auf. — *Bromadditionsprod. des Dibromdianisylamins*, $C_{14}H_{13}O_2NBr_2 \cdot Br_2$. Aus dem dibromierten Amin u. Br in Bzl.-Chlf. unter Kühlung. Grün, beständig, F. 104° (Zers.). — Bei der Zers. des Bromids in Chlf. wird ein Gemisch von Di-, Tri- u. Tetrabromdianisylamin erhalten, von denen das erstere durch Extraktion des krystallinischen Rückstandes der Lsg. mit niedrig sd. PAe. entfernt wird. Die Tri- und Tetrabromverb. werden dann durch aufeinanderfolgende Behandlung mit sd. Methylalkohol und sd. A. getrennt, wobei das Tetrabromprod. ziemlich rein zurückbleibt. — *Tetrabromdianisylamin*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2)_2NH$. Zugespitzte Lamellen aus Eg., F. 183°, zll. in Chlf., Bzl., Aceton, h. Lg., wl. in Eg., swl. in A. und Gasolin. — *Tribromdianisylamin*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot OCH_3$. Tafeln aus A., F. 135,5°; Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der Tetrabromverbindung. — *Additionsprod. aus Dianisylamin und $SbCl_5$*, $C_{14}H_{15}O_2N \cdot SbCl_5$. Aus den Komponenten in Chlf. unter Eiskühlung. Dunkelstahl-

blaue Prismen mit grünem Oberflächenglanz; F. 116—118°; Lösungsfarbe grün, wl. in Chlf., Bzl., Ä. und W., leichter l. in Alkoholen unter Zers. Gibt mit Zinkstaub und Eg. in alkoh. Lsg. Dianisylamin. — Beim Lösen des Additionsprod. in Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht infolge innerer Oxydation das *Anisazoniumchlorid* (Formel entsprechend II.). Durch Reduktion mit Zinkstaub wird das in A. unlösliche *Dianisyldihydroanisazin* erhalten, das dem überschüssigen Zinkstaub durch Toluol entzogen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 699—712. 12/3. [28/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) SCHMIDT.

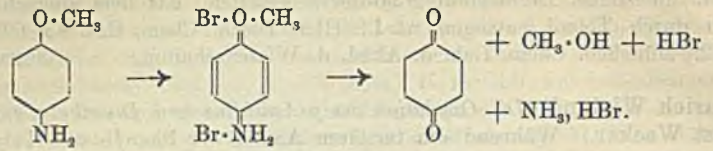
**Heinrich Wieland**, *Die Oxydation des p-Anisidins und Dimethyl-p-anisidins.* (Mit **Ernst Wecker**.) Während die tertiären Amine der Phenyl- und Tolylreihe, wie p-Tritolylamin (vgl. vorstehendes Ref.), bei der Addition von Br nur sehr unbeständige, kaum isolierbare, tiefgefärbte Additionsverbb. liefern, und die sekundären Amine, wie Ditolylamin, keine Additionserscheinungen unter Farbenäußerungen zeigen, geben die entsprechenden methoxylierten Amine, z. B. Di- und Trianisylamin beständige gefärbte Additionsprodd. Es ist anzunehmen, daß in diesen Methoxylverbb. der Sauerstoff an der Addition mitbeteiligt ist. Die Funktion, die der Sauerstoff übernimmt, läßt sich für das Bromid des Dianisylamins in folgender Weise veranschaulichen:



Um die Existenz solcher Oxoniumsalze sicher zu stellen, wurden das *p-Anisidin* und sein *Dimethylderivat* in dieser Hinsicht untersucht. Diese Verbb. lassen in Analogie mit den entsprechenden Basen der p-Phenylendiaminreihe, asymm. Dimethyl- und Tetramethyl-p-phenylendiamin, die mit Br in chinoide Diimoniumsalze, die sogen. WURSTERschen Salze (vgl. WILLSTÄTTER, PICCARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1458. 3245; C. **1908**. I. 2089; II. 1509) übergehen, die B. isologer Oxoniumsalze erwarten. Das Auftreten derartiger Verbb. ließ sich auch bei den obigen einfachen Anisidinen nachweisen, wenn auch ihre große Unbeständigkeit keine so eingehende Unters. wie bei den WURSTERschen Salzen zuließ.

Oxydation des Anisidins. In der Literatur findet sich die Angabe, daß Anisidin mit $FeCl_3$ eine violette Farbenrk. gibt. Diese hat mit der sogenannten $FeCl_3$-Rk. der Phenole nichts zu tun, ist vielmehr die Folge einer Oxydationswirkung, die auch durch $CrO_3$, unterchlorige S., Br und andere Oxydationsmittel in saurer Lsg. hervorgebracht wird. Die Annahme, daß in diesem violetten Farbstoff das dem WURSTERschen Rot entsprechende merichinoide Salz, $BrH_2N : C_6H_4 : O(CH_3)Br, NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, vorliege, hat sich nicht bestätigt, da eine glatte Reduktion des Farbstoffes zum p-Anisidin nicht möglich war, sondern eine höhermolekulare Leukobase entstand. — Oxydiert man das Anisidin mit Br-Wasser bei möglichst tiefer Temp., so tritt keine violette, sondern eine rein indigoblaue Färbung ein, die erst nach und nach rotstichig wird. Wahrscheinlich ist diese blaue Verb. mit dem oben angenommenen, primären Additionsprod. identisch. — Neben dem violetten Farbstoff, der in mineralsaurer Lsg. nur bei Verwendung einer ungenügenden Menge Bromwasser entsteht, tritt viel Chinon auf. Die Überführung des p-Anisidins in Chinon ist fast quantitativ, wenn man die Oxydation unter gleichen Verhältnissen unter guter Kühlung möglichst rasch verlaufen läßt. In einer Lsg., die man durch schnelles Hinzufügen von 23,5 ccm 3,1%ig. Bromwasser (= ca. 2 Atome Br) zu einer Lsg. von 0,5 Anisidin in 2,5 ccm 7%ig. HCl + 150 ccm W. erhält, sind nach einigem Stehen nur Chinon, $NH_4Br$ und freier HBr nachzuweisen. — Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ tritt auch bei Verwendung der ausreichenden Menge

die Chinonbildung gegenüber der Farbstoffbildung stark zurück. Bromwasser führt in essigsaurer Lsg. in Ggw. von Na-Acetat das Anisidin in den Farbstoff über, der sich beim Stehen in braunen, alkaliunl. Flocken abscheidet. — Die glatte Verseifung der sonst so fest haftenden Methoxylgruppe, die sich in der Chinonbildung ausdrückt, bestätigt den von dem Vf. angenommenen Reaktionsverlauf:




Der Nachweis von 2 Mol. HBr zeigt, daß es sich bei der vorliegenden Rk. um die Hydrolyse der Methoxylgruppe und nicht um eine Abspaltung von $CH_3Br$ handelt. — In gleicher Weise wie das Anisidin wird das *p-Aminophenol* (HCl-Salz) bei 0° mittels 1 Mol. Bromwasser quantitiv in Chinon übergeführt, wobei höchst wahrscheinlich als Zwischenprod. das sehr unbeständige Chinonmonoimin, NH : $C_6H_4$ : O, auftritt.

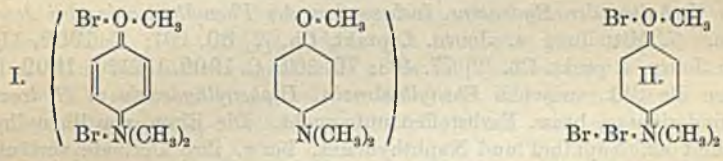
Während die Einw. von Br auf das Anisidin in wss. Lsg. niemals zur Kernsubstitution führt, entsteht in organischen Lösungsmitteln neben dem violetten Farbstoff ein bisher unbekanntes Dibromanisidin. Bei der Bromierung in Chlf.-Lsg. tritt ebenso wie in W. anfangs eine intensive Blaufärbung auf, die schnell zurückgeht; die Lsg. bleibt aber durch einen gleichzeitig entstehenden Farbstoff violettrot gefärbt. Ein Monobromanisidin wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht erhalten. Die Rk. verläuft nach dem Schema:

$$3\,C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot NH_2 + 2\,Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_2(OCH_3)NH_2 + 2\,C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot NH_2, HBr.$$

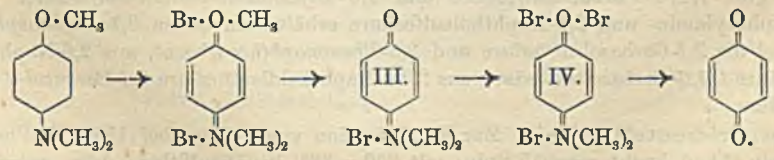
*Dibrom-p-anisidin*, $C_7H_7ONBr_2$. Aus Anisidin in Chlf. mittels $^1/_2$—$1^1/_2$ Mol. Brom unter Kühlung. Wird von dem Anisidin durch Ausäthern der wss. salzsauren Lsg. getrennt. Nadeln aus Gasolin oder A. F. 81°; ll. in organ. Lösungsmitteln; besitzt nur geringe Basizität. Gibt mit HCl in Ä. ein krystallinisches HCl-Salz und mit Br in Chlf. ein l. braungrünes Additionsprod., das beim Stehen neben höher bromiertem Anisidin stark gefärbte Verbb. liefert. — Ob auch bei dem Anisidin die B. des im Kern bromierten Prod. über eine chinoide Primärverb. führt, ist bei der sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit nicht einwandsfrei zu erweisen, scheint aber nach Verss., den primären Körper aus äth. Lsg. zu isolieren, nicht ausgeschlossen. Beim Eintragen von Br in eine absol.-äth. Lsg. von Anisidin bei —20° scheidet sich nämlich neben viel bromwasserstoffsaurem Anisidin eine sehr unbeständige, in Chlf. l., blauviolette Verb. aus, die in Chlf. in Dibromanisidin übergeht, nach der Reduktion der alkoh. Lsg. mit Zn + Essigsäure aber nur Spuren dieser Dibromverb. liefert.

Über Dimethylanisidin, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Man erhält die Base, wenn man p-Anisidin mit 2 Mol. Dimethylsulfat auf 130° erhitzt, das durch NaOH abgeschiedene Öl zur Bindung des Monomethylanisidins mit Acetanhydrid versetzt u. die Dimethylbase aus schwach essigsaurer Lsg. mit Wasserdampf abbläst. Die Ausbeute wird bedeutend gesteigert durch Dest. der ursprünglichen wss. Lauge nach Zusatz von weiterem NaOH, wobei die vorhandene quaternäre Ammoniumbase in Dimethylanisidin und Methylalkohol (vgl. Griess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 249) zerlegt wird. Die Base krystallisiert aus 60%ig. A. in Blättern vom F. 49°, ist in W. wl., sonst ll. — Beim Hinzufügen von Br zu der gekühlten Chlf.-Lsg. der Base tritt sofort eine intensiv feurigrote Färbung auf, die nach Zugabe von ca. einem Atomgewicht Br ihren Höhepunkt erreicht. Die Isolierung des farbstoff-

artigen, roten Salzes erwies sich als nicht möglich, da es sich beim Stehen unter Blaufärbung der Lsg. zers. Gleichzeitig entstehen Dimethylanisidinhydrobromid und Formaldehyd. — Setzt man die Zugabe von Br zur ursprünglichen Lsg. unmittelbar fort, so scheidet sich unter Abfallen der Farbe eine *Verb.*, $C_9H_{13}ONBr_3$, in dunkelgrünen Blättchen mit starkem Oberflächenglanz ab. Diese schmilzt bei 49—50°; ist in W. und A. wl. mit gelbroter Farbe, leichter l. in eiskaltem Aceton, unl. in Bzl., Ä., Gasolin, wl. auch in Chlf. Die Lsgg. sind nur wenige Minuten haltbar. Bei der Zers. entsteht, namentlich wenn der freiwerdende HBr durch Na-Acetat abgestumpft wird, ein blauer Farbstoff (s. u.). — Der Verlauf der Oxydation erinnert an die der p-Phenylendiamine. Der rote Farbstoff erscheint als das merichinoide Bromid (I.), aus dem dann das holochinoide, grüne Bromid hervorgeht. Letzteres ist als das chinoide Perbromid (II.) aufzufassen, da bei der quantitativen Reduktion in A. mittels Zn + Essigsäure Dimethylanisidin u. HBr in dem dieser Formel entsprechenden Verhältnis erhalten werden. Bei der Einw. von W. auf das Perbromid entstehen unter Hydrolyse der semicyclisch gebundenen Gruppen Chinon, bromwasserstoffsaures Dimethylamin, freier HBr u. wahrscheinlich Methylalkohol. Freies Br ist nicht vorhanden, das dritte Br-Atom ist wahrscheinlich zur teilweisen Oxydation des Methylalkohols verbraucht worden. — Beim Eintragen in Chlf. löst sich das Perbromid allmählich unter vollständiger Veränderung. Die Lsg. riecht stark nach Formaldehyd und hinterläßt ein nicht krystallisierendes Öl von salzartigem Carakter, das noch zu dem Dimethylanisidin in naher Beziehung steht.




Während bromwasserstoffsaures Dimethylanisidin in Chlf. mit Br nicht in Rk. tritt, wird das Salz in wss. Lsg. sofort angegriffen, da in letzterem Falle die infolge partieller, hydrolytischer Spaltung des Salzes vorhandene freie Base mit Brom in Wechselwirkung treten kann. — Oxydiert man das Dimethylanisidin bei 0° in essigsaurer Lsg. in Ggw. von Na-Acetat mit Br, so erhält man eine rote Lsg., deren Färbung zum Teil wohl von merichinoidem Oxoniumsalz, in der Hauptsache aber von einem chinoiden Bromid des Dimethylaminophenols (III.) herrührt, das wenig beständig ist und bei kurzem Stehen in das bereits erwähnte blaue Salz übergeht. Durch Reduktion wird das chinoide Bromid in Dimethylaminophenol übergeführt. Mit Br liefert es ein ziemlich beständiges Perbromid, dem jedenfalls die Konstitution (IV.) zukommt. Letzteres wird durch Zinkstaub und S. zu p-Dimethylaminophenol reduziert; wodurch sich für dieses Phenol ein bequemes Darstellungsverf. ergibt. Beim Stehen mit W. zerfällt das Perbromid in Chinon und Dimethylamin. Die Reaktionsfolge bei der Oxydation des Dimethylaminophenols zum Chinon wird durch folgendes Schema gegeben:




Die bei der Oxydation zuerst entstehende rote Lsg. enthält neben dem höchst unbeständigen Oxoniumsalz zweifellos das chinoide Monoiminsalz (III.). Man erhält

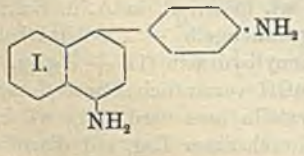
die gleiche farbige, auch unbeständige Lsg. einerseits bei der Oxydation von Dimethylaminophenol und andererseits bei der Reduktion des Perbromids IV. mit Zinkstaub und W. Das erwähnte blaue Salz leitet sich nicht mehr direkt von dem Dimethylaminophenol ab, da bei seiner Reduktion eine gelbe Leukobase entsteht. — *Perbromid*, $C_8H_{10}ONBr_3$ (Formel IV.). Aus Dimethyl-p-anisidin in essigsaurer Lsg. in Ggw. von Na-Acetat mittels 2 Mol. Br unter starker Kühlung. Gelber Nd., F. 90°; läßt sich nicht umkrystallisieren. Gibt leicht sein Perbrom ab. — *p-Dimethylaminophenol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3682; C. **1900**. I. 342.) Beim Eintragen von feuchtem Perbromid in die k. Suspension von Zinkstaub in verd. Essigsäure. Vierseitige Prismen aus Ä. + Gasolin; F. 78°; färbt sich beim Liegen braun. — Das Phenol gibt mit Brom das obige Perbromid zurück, und zwar unter Verbrauch von 4 Atomen Br, wodurch der Beweis für die chinoide Struktur des Perbromids erbracht ist. — Bei längerer Einw. von W. zerfällt das Perbromid in Chinon, bromwasserstoffsaures Dimethylamin u. freies Brom. — Für die präparative Darst. des p-Dimethylaminophenols aus Dimethylanisidin empfiehlt es sich, die Oxydation mit Br in schwach salzsaurer Lsg. vorzunehmen, da hierbei das störende Auftreten des blauen Farbstoffes vermieden wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 712—28. 12/3. [28/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) SCHMIDT.

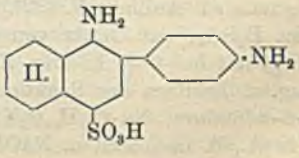
**Hans Th. Bucherer** und **Ernst F. Sonnenburg**, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.* 8. Mitteilung. *Über das Verhalten der Hydrazine, insbesondere des Phenylhydrazins bei den Sulfitreaktionen.* (7. Mitteilung s. Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 201; C. **1909**. II. 1745; vgl. auch Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 403; **79**. 369; C. **1908**. I. 2126; **1909**. II. 828). Es wurden die Rkk. zwischen *Phenylhydrazin*, *Diphenylhydrazin* u. *Hydrazin* und Naphthalinderivaten, bezw. Farbstoffen untersucht. Die Einw. von Phenylhydrazin und Disulfit auf Naphthol und Naphthylamin, bezw. ihre Derivate verläuft nicht einheitlich. Bei den Derivaten der $\alpha$-Reihe entstehen vorzugsweise *Hydrazinsulfosäuren*, $R \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot R'$, welche mit Alkalien *Azokörper*, $R \cdot N : N \cdot R'$, liefern u. mit HCl teils in Carbazole, $\underset{NH}{R—R'}$, teils in Diaminokörper, $H_2N \cdot R \cdot R' \cdot NH_2$, übergehen, indem eine Art Benzidinumlagerung stattfindet. Bei Derivaten der $\beta$-Reihe entstehen *Carbazol-N-sulfosäuren*, $\underset{N \cdot SO_3Na}{R—R'}$, die durch Zerlegung mit SS. oder Alkalien in Carbazole übergehen. — Aus $\alpha$-Naphthol wurde so *$\alpha$-Phenonaphthocarbazol* erhalten, aus 1,4-Naphthol- und 1,4-Naphthylaminsulfosäure eine *Phenyl-$\alpha$-naphthylhydrazin-N,4-disulfosäure*, welche mit Alkali in *Benzolazo-$\alpha$-naphthalin-4-sulfosäure*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3Na$, mit HCl in *p-Aminophenyl-1-aminonaphthalin-4-sulfosäure* übergeht; als Nebenprodd. entstehen Phenyl-$\alpha$-naphthylhydrazin-N-monosulfosäure, bezw. Benzolazo-$\alpha$-naphthalin neben $\alpha$-Naphthol u. $\alpha$-Phenonaphthocarbazol. 1,5-Naphthylaminsulfosäure liefert *1,2,5-Carbazolsulfosäure*, 1,6-Naphthylaminsulfosäure gibt *1,2,6-Carbazolsulfosäure* und *1,6-Benzolazonaphthalinsulfosäure*. Aus 2,1-Naphthylamin- und 2,1-Naphtholsulfosäure erhält man neben *2,1-Naphthophenocarbazol* die *2,1-Carbazolsulfosäure* und *2,3-Phenonaphthocarbazol*, aus 2,6-Naphtholsulfosäure *2,1,6-Carbazolsulfosäure* aus 2,3,6-Naphtholdisulfosäure *2,1-Carbazol-3,6-disulfosäure*.

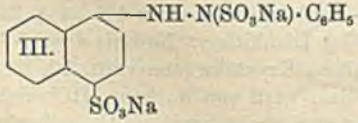
Experimenteller Teil. Zur Kondensation von *$\alpha$-Naphthol* (15 g) mit Phenylhydrazin (11 g) kocht man 15 Stdn. mit 250 g 36%ig. Disulfitlsg., dann unter Zusatz von weiteren 4 g Phenylhydrazin nochmals 15 Stdn. unter Rückfluß. Im Ätherauszug des Reaktionsgemisches finden sich geringe Mengen eines in HCl l. schwefel-

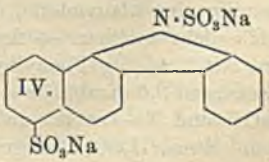
freien Diaminokörpers u. Phenonaphthocarbazol; aus dem wss., in Ä. unl. Reaktionsgemisch scheidet sich beim Stehen *α-Phenonaphthocarbazol-N-sulfosäure* als gelbes, in Kältemischung erstarrendes Öl ab. Gibt mit w., konz. HCl *α-Naphthophenocarbazol*, weiße Blättchen (aus A.), F. 225°. — Bei *1,4-Naphthylamin-* u. *1,4-Naphtholsulfosäure* schreitet die Rk. nur bis zum Hydrazokörper vor. Man erhitzt 27 g Naphthionsäure mit 11 g Phenylhydrazin u. 200 g Bisulfitlsg. 6 Stdn. unter Rückfluß. Neben der in weißen Nadeln krystallisierenden Hydrazo-N-sulfosäure entsteht wie bei allen derartigen Kondensationen mit Phenylhydrazin u. Disulfit die Phenylhydrazin-N-sulfosäure, von der sich die erstere durch ihre Aussalzbarkeit trennen läßt. Beim Erhitzen mit NaOH entsteht das in Ä. unl., in h. W. zll., in k. schwerer mit gelber Farbe l. *Na-Salz der Benzolazo-α-naphthalinsulfosäure*, $Na \cdot C_{16}H_{11}O_3N_2S$, zwl. in A., fixiert sich aus saurem Bad schwachgelb auf Wolle; durch partielle Abspaltung der Sulfogruppe bildet sich außerdem das mit Ä. extrahierbare *Benzolazo-α-naphthalin*, $C_{16}H_{12}N_2$, F. 69°, das bei der Reduktion mit $NH_3$ u. $H_2S$ in A., Lösen in HCl und Fällen mit NaOH in einen Diaminokärper, vermutlich = I., übergeht. Löslich in Bzl. u. Ä., gibt beim Diazotieren u. Kuppeln mit R-Salz einen intensiv violetten Wollfarbstoff. — Die Benzolazonaphthalinsulfosäure gibt mit Sn und h. HCl wahrscheinlich die o,p-Diaminsulfosäure II.; gelblichweißer Nd., wl. in W., leichter in NaOH, unl. in Ä. u. Bzl. Gibt, diazotiert, mit Naphtholsulfosäuren substantive Farbstoffe.

28 g *1,4-Naphtholsulfosäure* wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Disulfitlsg. $7^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht; durch Auskochen mit Bzl. und A. und wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. A. erhält man das Na-Salz der reinen *Hydrazosulfosäure*, $Na_2 \cdot C_{16}H_{12}O_6N_2S_2$ = III. (Ausbeute 54% der Theorie), das mit Alkali (s. oben) Benzolazo-α-naphthalin u. Benzolazo-α-naphthalinsulfosäure liefert. Mit konz. HCl auf dem Wasserbad zerfällt Verb. III. unter B. von α-Naphthol, α-Phenonaphthocarbazol, salzsaurem Phenylhydrazin und einer *Diaminophenylnaphthalinsulfosäure*, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$ (wahrscheinlich = II.); rötlichlichweiße Nadeln (aus NaOH mit HCl), wl. in W., ll. in NaOH und Acetat, unl. in Ä. u. Bzl. Gibt bei 13-stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 150° die entsprechende schwefelfreie Diaminobase. — Bei der Kondensation von *1,5-Naphthylaminsulfosäure* (25 g) mit Phenylhydrazin (11 + 2 g) u. Disulfit (200 g) durch 9 + 7-stdg. Kochen unter Rückfluß ist die hauptsächlich entstehende *1-Phenonaphthocarbazol-N,5-disulfosäure* (IV.) von der Phenylhydrazin-N-sulfosäure nicht zu trennen. Durch längeres Erhitzen des mit NaOH behandelten Reaktionsprod. mit HCl (1 : 3) am Wasserbad erhält man unter Abspaltung einer Sulfogruppe anscheinend *1,5-Phenonaphthocarbazolsulfosäure*, wl. in A., unl. in Ä. u. Bzl.; $Na \cdot C_{16}H_{10}O_3NS$, silberweiße Blättchen (aus verd. NaOH), wl. in W., leichter l. in NaOH, unl. in HCl. Konz. $H_2SO_4$ löst mit gelber, auf Zusatz von $HNO_3$ blaugrün werdender Farbe.

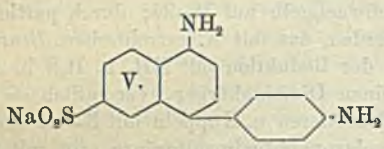


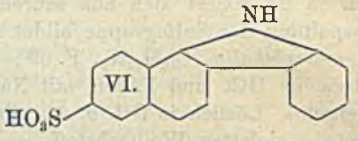



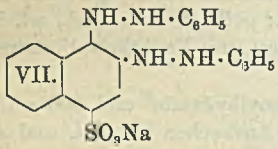



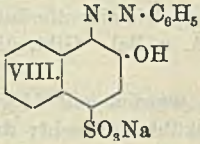



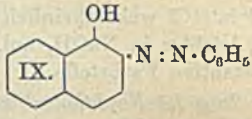
Aus *1,6-Naphthylaminsulfosäure* resultiert bei 10-stdg. Kochen mit 11 g Phenylhydrazin und 200 g Disulfitlsg., dann nochmals 7 ½-stdg. Kochen mit weiteren 3 g Phenylhydrazin eine *Hydrazodisulfosäure* analog III., die beim Erhitzen mit verd. NaOH in *benzolazo-α-naphthalin-6-sulfosaures Na* übergeht. Mit Sn und HCl liefert die Hydrazodisulfosäure eine *Diaminophenylnaphthalinsulfosäure*, $Na \cdot C_{16}H_{11}O_3N_2S$ = V., die beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz einen violetten, substantiven Farbstoff gibt; durch längeres Erhitzen mit starker HCl am Wasserbad spaltet sie sich zum Teil unter B. von 1,6-Naphtholsulfosäure, hauptsächlich entsteht *1,6-Phenonaphthocarbazolsulfosäure*, $C_{10}H_{11}O_3NS$ = VI.; weiße glänzende Blättchen (aus verd. A.), wl. in W., zwl. in NaOH, leichter in A. Mit konz. $H_2SO_4$ entsteht auf Zusatz von wenig verd. $HNO_3$ eine blaugrüne Lsg.

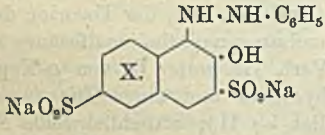


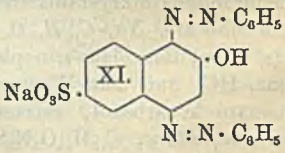



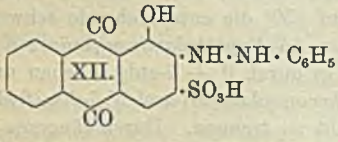




Durch 7 ½-stündiges Kochen von 25 g *2,1-Naphthylaminsulfosäure* mit 11 g Phenylhydrazin u. 200 g Disulfitlsg., sowie durch 7-stdg. Kochen von 28 g *2,1-Naphtholsulfosäure* mit denselben Reagenzien erhält man neben Phenylhydrazin-N-sulfosäure als Hauptprod. *2,3-Phenonaphthocarbazol-1,N-disulfosäure*, die durch Erhitzen mit NaOH in *2,3-Phenonaphthocarbazol-1-sulfosäure* übergeht; $Na \cdot C_{16}H_{10}O_3NS$, Krystalle aus verd. NaOH, wl. in W. 2,1-Phenonaphthocarbazol tritt hierbei nur in geringer Menge auf. — Gegen verd. HCl ist 2,3-Phenonaphthocarbazolsulfosäure beständig, bei längerem Erhitzen mit HCl (1 : 3) entsteht *2,3-Phenonaphthocarbazol*; goldgelbe Krystalle (aus sd. Anilin), F. 332°. Unl. in W., wl. in A., ll. in Ä. u. Bzl.; gelb l. in konz. $H_2SO_4$, auf Zusatz von verd. $HNO_3$ grünlichgelb. — *2,6-Naphtholsulfosäure* (28 g) mit bei 4 + 18-stdg. Kochen mit Phenylhydrazin (11 + 8 g) u. 200 g Disulfitlsg. u. Erhitzen des Reaktionsprod. mit NaOH vermutlich *Pheno-β-naphthocarbazol-6-sulfosäure*, $Na \cdot C_{16}H_{10}O_3NS$, weiße Krystalle (aus verd. A.), wl. in W., leichter in A., ll. in Acetat u. NaOH, gibt in schwachsaurer Lsg. mit diazotiertem p-Nitroanilin eine blauviolette, durch NaOH in Gelb umschlagende Färbung. Durch konz. HCl nicht spaltbar. — Aus 39 g *2,3,6-Naphtholdisulfosäure* bei 14 + 23-stdg. Erhitzen mit 11 + 8 g Phenylhydrazin u. 200 g Disulfitlsg.: *Na-Salz der 2,1-Phenonaphthocarbazol-3,6-disulfosäure*, $Na_2 \cdot C_{16}H_9O_6NS_2$, Krystalle (aus verd. A.), ll. in A., W., NaOH und Na-Acetat, unl. in Ä. und Bzl., wird von h., konz. HCl nicht angegriffen. Konz. $H_2SO_4$ löst gelb, auf Zusatz von etwas verd. $HNO_3$ gelbgrün.

Mit *Hydrazobenzol* kondensiert sich *1,4-Naphthylaminsulfosäure* bei Ggw. von Disulfit, bzw. der 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester nicht; es entsteht nur Azobenzol, Benzidin und eine Benzidinsulfosäure. — Durch 29-stdg. Erhitzen von 18 g *Azobenzol* mit 200 g Disulfitlsg. entsteht neben Benzidin nur eine geringe Menge *Benzidin-N-monosulfosäure*; als Zwischenprod. tritt wahrscheinlich eine Hydrazomonosulfosäure auf:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_6H_5 \longrightarrow H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3Na.$$

In nahezu quantitativer Ausbeute erhält man *Benzidin-N-monosulfosäure* durch 24-stdg. Erhitzen von 50 g *Azobenzol* mit 250 g Ammoniumdisulfit und 250 ccm Ammoniak (D. 0,88) im Autoklaven bei 2 At. auf 100—110°. $NH_4$-Salz, weiße Blättchen. $Na \cdot C_{12}H_{11}O_3N_2S + H_2O$, Krystalle aus verd. NaOH, zwl. in W. Überführung in eine Kernsulfosäure durch Kochen mit Disulfit gelingt nicht. Mit h. HCl entsteht Benzidinsulfat. — *Hydrazinsulfat* gibt mit neutralem Sulfit auf dem Wasserbad starke $SO_2$-Entw. und S-Abscheidung unter nahezu gänzlichem Verschwinden des Hydrazins. Alkalizusatz vermindert die Schwefelabscheidung; durch Zusatz von $1^1/_2$ Mol. Alkali konnte sie verhindert werden, doch erfolgt dabei die Zerstörung des Hydrazins noch rascher. — Beim Erwärmen von Hydrazinsulfat mit neutralem Sulfit, Alkali und $\beta$-Naphthol erfolgt keine Kondensation; dagegen wurde bei einem Versuche, *1,4-Naphtholsulfosäure* mit Hydrazinsulfat bei Ggw. von Sulfit in schwach ammoniakal. Lsg. zu kondensieren, ein lösliches Reaktionsprod. erhalten, welches durch Alkali in *1,1'-Azonaphthalin-4,4'-disulfosäure* überführbar war. Anscheinend entsteht zunächst $\alpha$-Naphthylhydrazin-4-sulfosäure, die sich mit einem zweiten Mol. 1,4-Naphtholsulfosäureschwefligsäureester zu einer N-Sulfosäure der Dinaphthylhydrazinsulfosäure verbindet.

Nach ca. 24-stdg. Erhitzen von 20 g *1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure* mit 15 g Phenylhydrazin und 200 g Disulfitlsg. auf dem Wasserbad scheidet sich aus der stark gelben Lsg. ein intensiv grünstichig gelb gefärbter Nd. ab, von dem um so mehr entsteht, je mehr Phenylhydrazin vorhanden ist. Der gelbe Nd. ist die *Hydrazoverb.* $Na \cdot C_{22}H_{19}O_3N_4S$ = VII.; feine, glänzende, gelbe Nadeln (aus verd. A.), verändert sich mit verd. HCl nicht, spaltet beim Erhitzen mit stärkerer HCl Phenylhydrazin ab. Gegen verd. und konz. Alkali ist die Verb. bei gewöhnlicher Temp. beständig; bei längerem Erhitzen mit NaOH entsteht ein blaustichig roter, in h. HCl intensiv blauviolett l. Farbstoff. Konz. HCl löst gelbrot, bei längerem Erhitzen und Verdünnen entsteht schließlich ein brauner Nd., der mit NaOH einen wl., blaustichig roten Farbstoff gibt. Ähnlich verhielt sich die gelbe Verb. gegen konz. $H_2SO_4$. — In der gelben Mutterlauge der Verb. VII. bleibt neben Phenylhydrazin und 1,2-Aminonaphthol-4-sulfosäure ein intensiv gelber Körper gelöst, der nach Beseitigung des Sulfits mit $CaCl_2$ durch konz. NaOH in den wl., roten *$\beta$-Naphtholsulfosäureazofarbstoff* $Na \cdot C_{16}H_{11}O_4N_2S$ = VIII. überführbar ist; Krystalle (aus A.), zwl. in W. und Alkalien mit gelbstichig roter Farbe, blaustichig rot in HCl und konz. $H_2SO_4$. — Neben diesem sulfurierten Azokörper entsteht der schwefelfreie *$\alpha$-Naphtholazofarbstoff* IX.; bläulichrot, F. ca. 200° (aus Bzl.-Lg.), unl. in W., wl. in A. und Lg., ll. in Bzl. und Ä., swl. in verd. NaOH mit blaustichig roter Farbe. In der Mutterlauge von VIII. findet sich noch die isomere Phenylazo-$\beta$-naphthol-4-sulfosäure. Die B. der isomeren Monoazofarbstoffe ist dadurch zu erklären, daß der Hydrazokörper mit Alkali einmal die in $\alpha$-Stellung, das andere Mal die in $\beta$-Stellung befindliche Phenylhydrazinogruppe verliert. — Die aus R-Säure durch Nitrosieren und Reduzieren erhältliche Disulfosäure (vermutlich *1,2-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure*) gibt bei 24-stdg. Erhitzen mit Phenylhydrazin und Disulfit ebenfalls einen wl. und einen ll. gelben Körper. Der erstere, gegen Alkali bei gewöhnlicher Temp. beständig, gibt mit h. NaOH einen blaustichig roten

Farbstoff, wl. in W., blauviolett l. in h. HCl, in konz. HCl rot, beim Erwärmen schließlich gelbrot. — Das in der Mutterlauge enthaltene ll. gelbe Kondensationsprod. ist ebenfalls gegen Alkali bei gewöhnlicher Temp. beständig, gibt aber schon bei mäßigem Erwärmen mit NaOH einen roten Nd., der sich bei längerem Erhitzen mit HCl blaustichig rot löst.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Disulfit auf Azofarbstoffe. Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4,5 g *Anilindisazo-R-Salz* mit 2 g Phenylhydrazin und 25 ccm Disulfitlsg. auf ca. 80° entstehen, wie bei den vorigen, ein wl., gelber, krystallinischer Körper und eine intensiv gelbe Lsg. Beide Anteile liefern mit Alkali den angewandten Farbstoff zurück; der feste Körper geht sogar durch bloßes Erhitzen mit W. oder A. in das Anilindisazo-R-Salz über. — Auch bei ca. 6-stdg. Erhitzen von 4,5 g Anilindisazo-R-Salz mit 1,5 g Hydrazinsulfat und 20 g Disulfitlsg. auf dem Wasserbad entstehen zwei durch ihre Löslichkeit verschiedene, durch Alkali wieder in den Farbstoff überführbare Prodd. Das wl. bildet gelbe, körnige Krystalle (aus verd. A. mit $SO_2$) der Zus. $Na_2 \cdot C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, wahrscheinlich = X.; wird beim Stehen an der Luft bald rot, verändert aber, auf Wolle in saurem Bad unter Zusatz von Disulfitlsg. fixiert, seine gelbe Färbung selbst bei längerem Liegen im Licht und an der Luft nicht. — Ein Gemisch von 21 g *Anilindisazo-Schäffersalz*, 15 g Phenylhydrazin und 150 ccm Disulfitlsg. scheidet schon nach kurzem Erwärmen einen intensiv gelben, krystallinischen Körper aus; die Zus. ist nach Behandeln mit Alkali bei gewöhnlicher Temp. und Umkrystallisieren aus verd. A. die eines Dinatriumsalzes einer *Triphenyltrihydrazinonaphthalindisulfosäure*, $Na_2 \cdot C_{28}H_{24}O_6N_6S_2 = C_{10}H_4(SO_3Na)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2[NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_6H_5]$; glänzende, gelbe Nadeln, zwl. in W., wl. in NaOH, swl. in absol., leichter in verd. A., unl. in Ä. und Bzl.; schmeckt süß, färbt Wolle aus saurem Bad intensiv gelb. Spaltet beim Erhitzen mit verd. HCl Phenylhydrazin ab; mit verd. k. HCl entsteht anscheinend das Mono-Na-Salz, $Na \cdot C_{28}H_{25}O_6N_6S_2$, bei längerem Erhitzen mit Alkali ein swl. blaustichig roter Farbstoff, vermutlich der *Disazofarbstoff XI.*, blauviolett l. in h. HCl. In konz. HCl löst sich die gelbe Verb. gelbrot und gibt schließlich einen braunen Nd., der mit konz. NaOH in den Farbstoff XI. übergeht. Konz. $H_2SO_4$ löst rotviolett, beim Erhitzen braun. Die Mutterlauge des Kondensationsprod. aus Phenylhydrazin und Anilindisazo-Schäffersalz ist intensiv gelb und enthält vermutlich die *Disulfitverb. des Anilindisazo-Schäffersalzes*, da sie mit Alkali schon bei Zimmertemp. diesen Farbstoff regeneriert. — Die Kondensation läßt sich in 2 Phasen zerlegen, was zugleich ein Beweis für den stufenweisen Verlauf derartiger Rkk. ist: Aus Anilindisazo-Schäffersalz erhält man mit Disulfit die ll., durch Alkalien leicht zersetzliche Additionsverb., die mit Phenylhydrazin und überschüssigem Disulfit das wl., gelbe, gegen k. Alkalien beständige Kondensationsprod. liefert.

Ganz analog verläuft die Kondensation von *Toluidindisazo-Schäffersalz* (15 g) mit Phenylhydrazin (10 g) und Disulfitlsg. (100 ccm) bei kurzem Erhitzen; es entsteht eine gelbe, in W. wl., gegen Alkalien bei gewöhnlicher Temp. beständige *Verb.* $Na_2 \cdot C_{20}H_{26}O_6N_6S_2 = C_{10}H_4(SO_3Na)(NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)[NH \cdot N(SO_3Na) \cdot C_6H_5]$, glänzende, gelbe Nadeln (aus verd. A.), gibt bei längerem Erhitzen mit Alkali einen blaustichig roten, wl., in h. HCl blauviolett l. Farbstoff. Die Mutterlauge enthält den ll. gelben Anteil der Reaktionsprodd., der mit Alkali schon bei gewöhnlicher Temp. wieder in den roten Ausgangsfarbstoff übergeht. — Ebenso liefert die Kondensation von *Xylidindisazo-R-Salz* mit Phenylhydrazin und Disulfit einen wl., gelben, mit Alkali bei Zimmertemp. unveränderlichen Körper und einen ll., durch k. Alkali in Xylidindisazo-R-Salz überführbaren Körper. Beim Erwärmen mit konz. HCl verändert sich das in W. wl. gelbe Prod. auffallenderweise nicht. — Die Kondensation von *Naphtholblauschwarz* (1,8-Aminonaphthol-

3,6-disulfosäure sauer mit p-Nitroanilin, alkal. mit Anilin kombiniert) verläuft je nach den Bedingungen verschieden. Bei Wasserbadtemp. entsteht allmählich ein ll., intensiv gelbrotes Prod., das durch Erwärmen mit Alkali in einen schwerer l., von Naphtholblauschwarz verschiedenen, Wolle schwarz färbenden Farbstoff übergeht; dieser Farbstoff, der N und S im Verhältnis 2 : 1 enthält, entsteht direkt, wenn man Naphtholblauschwarz mit Phenylhydrazin und Disulfit kurze Zeit auf offener Flamme erhitzt. Er ist zll. in W. mit rotvioletter, in Ammoniumcarbonat- und Sodalsg. mit graublauer, in NaOH mit violetter, in HCl mit rotvioletter Farbe, wl. in A., unl. in Ä. und Bzl. — Durch 12-stdg. Erhitzen von 10 g *Alizarinrot S* mit 6 g Phenylhydrazin und 100 g Disulfitlsg. entsteht der *Farbstoff* $C_{20}H_{14}O_6N_2S$ = XII.; gelbstichig braune Krystalle (aus absol. A.), zll. in W. mit bräunlichgelber Farbe, wl. in HCl, ll. in Alkali mit rotvioletter Farbe, ll. in A.; spaltet sich schon bei mäßigem Erhitzen mit verd. HCl unter Rückbildung von Alizarinrot S, fixiert sich auf chromgebeizter Wolle in rotbraunen Tönen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 1—48. 21/12. 1909. Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik der Techn. Hochschule.) HÖHN.

**Efisio Mameli** und **Aldo Patta**, *Über die p-Jodphenylarsinsäure und einige ihrer Derivate. Darstellung und Eigenschaften.* I. Mitteilung. Dem Referat nach Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 395; C. **1909**. II. 1856 ist nachzutragen, daß die Ausbeute an *p-Jodphenylarsinsäure* nach der Methode der Vff. 80% beträgt, während BLUMENTHAL und HERSCHMANN (Biochem. Ztschr. **12**. 248; C. **1908**. II. 1619) nach ihrem Verf. nur 67% an S. erhielten. — Das *p-Jodphenylarsenigsäurejodid*, $JC_6H_4AsJ_2$ (l. c.) entsteht am besten bei Einw. von konz. HJ, D. 1,7, auf p-Jodphenylarsinsäure, bis diese S. sich in der Wärme löst, und beim Erhitzen sich Joddämpfe entwickeln (quantitative Ausbeute). Goldgelbe Nadeln (aus Bzl. oder w. Essigsäure), $C_6H_4J_3As$, F. 80°, l. in fast allen organischen Solvenzien. (Gazz. chim. ital. **40**. I. 128—37. 16/3. 1910. [März 1909.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**J. Moll van Charante** und **P. J. Montagne**, *Einwirkung von Aceton auf Natriumphenylcarbonat.* Bei Einw. von Aceton auf *Na-Phenylcarbonat* tritt entgegen der Angabe von FRANCHIMONT (S. 258), auch wenn das Aceton mit $P_2O_5$ getrocknet wurde, heftige Zers. und $CO_2$-Entw. ein. (Chemisch Weekblad **7**. 166 bis 167. 12/2. Leiden.) HENLE.

**R. A. Weerman**, *Über eine Synthese von Aldehyden und von Indol.* Unterwirft man *Styrylaminoameisensäuremethylester* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1907**. 303) der Einw. einer S., so erfolgt Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO_2CH_3 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO + NH_3 + CO_2 + CH_3OH,$$

und es entsteht *Phenylacetaldehyd*; in gleicher Weise entsteht aus o-Nitrostyrylaminoameisensäuremethylester *o-Nitrophenylacetaldehyd*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$, F. 22 bis 23°, Kp.$_5$ 133—135°. Löst man letzteren in $NaHSO_3$, und behandelt mit Eisenpulver, so wird *Indol* gebildet (vgl. DRP. 213713; C. **1909**. II. 1096). — Das Oxim des Phenylacetaldehyds, $C_8H_9ON$, schm. bei 99—100°; das des o-Nitrophenylacetaldehyds, $C_8H_8O_3N_2$, weiße Nadeln aus W., bei 110°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 18—21. 15/3. Delft. Höhere Techn. Schule.) HENLE.

**Erich Müller**, *Über die elektrolytische Reduktion von Acetophenon u. Benzophenon.* (Nach Verss. von **Koppe**.) Zum Beweis seiner Theorie der Überspannung

hat KAUFLER angegeben, daß *Benzophenon* an einer geheizten Pt-Elektrode zu Benzhydrol reduziert wird, an einer ungeheizten aber nicht. Ebenso gelang die Reduktion von *Acetophenon* nur an einer Heizelektrode (Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 633; C. **1907.** II. 1473; vgl. dagegen MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 681; **14.** 429; C. **1907.** II. 1722; **1908.** II. 923). Der Vf. hat in seinen früheren Arbeiten nur die theoretischen Überlegungen KAUFLERS widerlegt, aber seine experimentellen Beobachtungen als richtig angenommen. Die Wiederholung der KAUFLERschen Verss. ergaben jedoch keine Bestätigung. Durch mehrfache Verss. wurde im Gegenteil festgestellt, daß auch an ungeheizten Pt-Elektroden die Reduktion von Benzophenon u. Acetophenon bis zu 80% Stromausbeute eintritt. Bei letzterem nimmt sogar die Reduktion durch Heizung der Elektrode ab, während beim Benzophenon kein Einfluß der Elektrodentemperatur beobachtet wurde. An platinierten Elektroden tritt in keinem Falle eine Reduktion ein, gleichgültig, ob die Elektrode geheizt wird oder nicht. (Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 236—40. 1/4. [26/2.] Stuttgart.) SACKUR.

**F. Bodroux** und **F. Taboury**, *Synthesen mit Hilfe von Benzylcyanid.* Na-Amid reagiert in Ggw. von Ä. mit Benzylcyanid unter B. der entsprechenden Na-Verb., $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot CN$, welche sich dann mit den Haloidestern im Sinne der Gleichung: $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot CN + XR = NaX + C_6H_5 \cdot CHR \cdot CN$ umsetzt. Dargestellt wurden auf diese Weise mit Jodäthyl: *Phenyl-2-butannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$, farblose Fl., $Kp._{735}$ 238—240°, $D.^{14}$ 0,977, mit Propylbromid: *Phenyl-2-pentannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CN$, $Kp._{760}$ 254—258°, $D.^{15}$ 0,960, mit Isopropylbromid: *Phenyl-2-methyl-3-butannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CN$, $Kp._{765}$ 245—249°, $D.^{15,5}$ 0,967, mit Isobutylbromid: *Phenyl-2-methyl-4-pentannitril*, $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CN$, $Kp._{765}$ 263—266°, $D.^{16}$ 0,942. Bei 7-stdg. Erhitzen mit einer Lsg. von 25 g KOH in 50 g 93%ig. A. lieferten diese Nitrile *Phenyl-2-butansäure*, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, große Prismen, F. 42°, bezw. *Phenyl-2-pentansäure*, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot COOH$, Prismen, F. 51°, bezw. *Phenyl-2-methyl-3-butanamid*, $C_6H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CONH_2$, Nadeln, F. 111—112°, bezw. *Phenyl-2-methyl-4-pentansäure*, $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9) \cdot COOH$, Prismen, F. 78—79°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 531—33. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**Emil Fischer** und **Karl Freudenberg**, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. IV.* (III. vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 1015; C. **1909.** I. 1238.) Mittels der Methode der Rk. von Chloriden der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren und Na-Salzen der Phenolcarbonsäuren ist es den Vff. gelungen, 4 Mol. *p-Oxybenzoesäure* durch esterartige Kupplung zu vereinigen zu einer Verb. der Formel $OH \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$, abgekürzt *Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure* genannt; es wurde aus p-Carbäthoxyoxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid — die Carbäthoxyverbb. sind in der Regel etwas leichter l. als die Carbmethoxyverbb. — und dem Na-Salz der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure Carbäthoxytri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure dargestellt und aus ihr durch vorsichtige Verseifung Carbäthoxyl abgespalten. Die S. ist durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, ebenso schwer l. sind ihre Salze und die Salze der Carbäthoxyverb. — Ähnlich haben die Vff. aus p-Carbäthoxyoxybenzoylchlorid und p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure die *Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $OH \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$, gewonnen, die wahrscheinlich identisch ist mit der von KLEPL (Journ. f. prakt. Ch. [2] **28.** 193) durch starkes Erhitzen von p-Oxybenzoesäure erhaltenen Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure. Die Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure ist sicher von dem gleich zusammengesetzten *Tetra-p-oxybenzoid* von H. SCHIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15.** 2588) verschieden. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die Anhydridbildung bei der p-Oxybenzoesäure durch $OPCl_3$ in der ersten Phase festhalten und so die *p-Oxybenzoyl-p-oxy-*

*benzoesäure* in guter Ausbeute und rein isolieren (bequemste Darstellungsmethode derselben). — Die neue Methode der Verwendung von Carboalkyloxyderivaten gestattet auch, die Kupplung verschiedener Phenolcarbonsäuren, z. B. die Kombination der Vanillinsäure mit p-Oxybenzoesäure, welche die Vff. bis zum *Vanilloyldi-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $HOC_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$, durchführten. Diese Substanzen schm. niedriger als die nur aus p-Oxybenzoesäure gebildeten Körper, sind leichter l. und lassen sich bequemer behandeln.

Durch Übertragung des Verf. auf andere Oxybenzoesäuren läßt sich wohl eine große Anzahl ähnlicher Prodd. gewinnen. Die Vff. führen für sie den Sammelnamen *Depside* ein (von δέψειν, gerben). Je nach der im Mol. enthaltenen Anzahl Phenolcarbonsäuren unterscheidet man Di-, Tri-, Tetradepside etc., entsprechend der Nomenklatur der Polysaccharide und Polypeptide. Die Polydepside sind die aromatischen Analogen der Estolide von BOUGAULT u. BOURDIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1311; C. **1909**. I. 450). — Das Carbomethoxyvanilloylchlorid läßt sich auch mit Vanillin u. Glykokollester kuppeln; durch Verseifung der Kupplungsprodd. erhält man Vanilloylvanillin und Vanilloylglycin.

*p-Carbäthoxyoxybenzoesäure*, $C_{10}H_{10}O_5$ (Mol.-Gew. 210,08); farblose Nadeln (aus wss. Aceton oder verd. A.); F. 156—157° (korr.). — *Chlorid*, $C_{10}H_9O_4Cl$ (228,52); Nadeln; F. 41°; $Kp._{12}$ gegen 170°; gibt in Ä. mit p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure u. $^1/_1$-n. NaOH *Carbäthoxydi-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{24}H_{18}O_9$ (450,14) = $C_2H_5O_2CO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$; farblose, unregelmäßige Blättchen (aus h. Amylalkohol); F. 243—244° (korr.) unter Gasentw.; l. in 6 Tln. Pyridin bei 20° (mit W. Nädelchen daraus); ll. in Eg. und Acetylentetrachlorid; l. in 100 Tln. sd. Amylalkohol, 120 Tln. sd. Aceton, recht wl. in h. A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. und Wasser; wl. sind die Salze des K, Na, Li und $NH_4$; die S. spaltet in Pyridin mit Aceton und wss. $NH_3$ Carbäthoxyl ab zu *Di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{21}H_{14}O_7$ (378,11); Nadeln (aus 90 Tln. Aceton); zers. sich gegen 283° (korr.), schm. gegen 300° (korr.); l. in 70 Tln. h. A.; ll. in h. Eg.; recht wl. in Ä.; spurenweise l. in h. W. und Bzl.; ll. in k. verd. NaOH. — *Acetylverb.;* schm. gegen 250° (256° korr.) unter Zers. u. Gasentw. — *p-Carbäthoxyoxybenzoyl-p oxybenzoesäure*, $C_{17}H_{14}O_7$ (330,11) = $C_2H_5OOCO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$; aus p-Carbäthoxyoxybenzoylchlorid mit p-Oxybenzoesäure; unregelmäßige Blättchen (aus wenig Chlf. + Ä.); F. 111° (112° korr.); gibt mit $PCl_5$ u. Chlf. das *Chlorid*, $C_{17}H_{13}O_6Cl$ (348,55); unregelmäßige, meist verwachsene Blättchen (aus hochsd. Lg.); Nädelchen (aus h. PAe.); F. 112° (113° korr.); l. in 20 Tln. h., hochsd. Lg.; ll. in Chlf. und Bzl.; zll. in Aceton und Essigester; schwerer l. in Ä.; wird von W. langsam zers.; gibt in Essigester mit Ä., p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure und $^1/_1$-n. NaOH *Carbäthoxytri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{31}H_{22}O_{11}$ (570,17) = $C_2H_5OOCO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COOH$; mkr., feine, vielfach zu Sternchen verwachsene, schief abgeschnittene, beim Reiben elektrisch werdende Blättchen (aus 80 Tln. Acetylentetrachlorid); schm. gegen 275° (korr.); unl. in W. und Lg.; swl. in Ä., A., Aceton, Essigester u. Chlf.; l. in h. Methyläthylketon, Amylalkohol und Eg.; ll. in h. Pyridin u. konz. $H_2SO_4$. Die Alkalisalze sind swl. in W.; gibt, gel. in Pyridin, mit Aceton und $NH_3$-Gas *Tri-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{28}H_{18}O_9$ (498,14); mkr., biegsame, seidenglänzende Nadeln (aus Oxalsäurediäthylester); schm. unter Schäumen gegen 315° (325° korr.); wl. in organischen Lösungsmitteln; l. in ca. 600 Tln. k. Oxalester; l. in Benzoesäuremethylester; unl. in verd., k. Alkalien; swl. in verd., wss. $NH_3$. — *p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_5$ (258,08); aus p-Oxybenzoesäure in Ä., mit $POCl_3$ nach 50 Stdn. im Brutraum; zu Sternen verwachsene Nädelchen; schm. unter Zers. gegen 270° (277° korr.).

*Carbomethoxyvanillinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$ (226,08) = $CH_3O_2CO \cdot C_6H_3(OCH_3)CO_2H$; aus

Vanillinsäure, $^1/_1$-n. NaOH und chlorkohlensaurem Methyl; Nädelchen (aus h. Aceton + h. W.); F. 157° (159° korr.); sublimiert beim Erhitzen auf 145—150° im $CO_2$-Strom in Nadeln; ll. in Ä., Essigester, Eg. und Bzl.; sll. in h. A. und Aceton; swl. in PAe.; l. in 15 Tln. Chlf. von 20°; swl. in h. W.; ll. in Alkali, Alkalicarbonaten und $NH_3$; wird rasch verseift; färbt sich nicht mit MILLONS Reagens; gibt im Gegensatz zur Vanillinsäure, die entgegen TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 512) mit $FeCl_3$ dunkelrotbraun gefärbt wird, keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Chlorid*, $C_{10}H_9O_5Cl$ (244,52); zu Büscheln verwachsene Nädelchen (aus h. Lg.); Kp.$_{11}$ 180° (korr.); F. 79°; ll. in Aceton, Chlf. und Essigester; l. in 10 Tln. Ä. bei 20°; swl. in k. PAe. u. k. W.; gibt in Ä. mit p-Oxybenzoesäure und $^1/_1$-n. NaOH *Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{17}H_{14}O_8$ (346,11) = $CH_3OOCO \cdot C_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_4COOH$; mkr., meist sechseckige Blättchen (aus h. A. + h. W.); F. 214° (219° korr.); l. in 185 Tln. Ä.; ll. in Aceton; zll. in Chlf., Essigester, A. und Eg.; ll. in k., verd. Alkalien und wird bald verseift; gibt mit $^1/_1$-n. $NH_3$ *Vanilloyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_6$ (288,09) = $OH \cdot C_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_4COOH$; dünne, unregelmäßige Blättchen (aus h. Methylalkohol + h. W.); Nadeln oder Prismen (aus h. Chlf. + Bzl.); Flocken von kleinen Prismen (aus h. W.); F. 222° (227° korr.); l. in 35 Tln. 96%ig. A.; zll. in Ä., Essigester, Eg. und Aceton; wl. in h. Chlf. u. Bzl.; unl. in PAe.; spurenweise l. in hochsd. Lg.; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine gelblichgrüne Färbung, beim Kochen mit MILLONS Reagens in wss.-alkoh. Lsg. grauviolette Färbung. — *Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoylchlorid*, $C_{17}H_{13}O_7Cl$ (364,55); aus der S. mit $PCl_5$ und Chlf.; biegsame Nädelchen (aus Chlf. + Ä.); mkr. Blätter und Nadeln (aus 2 Tln. Bzl. + 10 Tln. hochsd. Lg.); F. 127—128° (128—129° korr.); ll. in Chlf.; l. in k. Bzl., Essigester und Aceton; l. in 50 Tln. sd. Ä., in 50—60 Tln. hochsd. Lg.; wird von W. langsam angegriffen. — *Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{24}H_{18}O_{10}$ (466,14) = $CH_3O_2CO \cdot C_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$; aus Carbomethoxyvanilloylchlorid in Ä. mit p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure in $^1/_1$-n. NaOH; dünne, glänzende, unregelmäßige Blättchen (aus h. Aceton + A.); Nädelchen (aus 40 Tln. h. Aceton); F. 238—240° (244—246° korr.) unter Gasentw.; l. in h. Eg.; wl. in h. A., Methylalkohol, Essigester u. Chlf., Ä. und h. Bzl.; spurweise l. in h. W.; l. in 12 Tln. Pyridin; swl. in verd., wss. Alkalien; wl. in verd. $NH_3$; gibt mit $^1/_1$-n. $NH_3$ und wenig Pyridin *Vanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{22}H_{16}O_8$ (408,12) = $HOC_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$; Nadeln oder dünne Prismen (aus 200 Tln. h. Methylalkohol) mit 1 Mol. Methylalkohol; F. 235° (241° korr.); l. in 100 Tln. h. Essigester und A.; leichter l. in h. Eg. und Aceton; swl. in Bzl. und Ä.; wl. in Chlf.; zll. in verd. Sodalsg.; ist krystallisiert wesentlich schwerer l. als amorph; gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ schwache Braunfärbung. — *Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoylchlorid*, $C_{24}H_{17}O_9Cl$ (484,58); aus der S. mit $PCl_5$ und Chlf.; winzige Blättchen (aus 10 Tln. Bzl. + 50 Tln. hochsd. Lg.); F. 167—168° (170—171° korr.); ll. in h. Chlf.; zll. in h. Bzl. und Essigester; zwl. in h. Aceton; swl. in h. Ä.; l. in 500 Tln. h., hochsd. Lg.

*Carbomethoxyvanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{31}H_{22}O_{12}$(586,17) = $CH_3O_2CO \cdot C_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4CO_2H$; aus Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoylchlorid in Bzl. und Ä. mit p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure in $^1/_1$-n. NaOH; unregelmäßige, zu Sternen verwachsene Blättchen (aus 40 Tln. h. Acetylentetrachlorid); schm. unter Schäumen gegen 265° (272° korr.); ll. in h. Pyridin, l. in Amylalkohol u. Eg., swl. in Aceton, A., Essigester und Chlf., spurenweise l. in Ä. und Bzl.; gut l. in wss. $NH_3$ + Pyridin; die Alkalisalze sind swl. in W.; gibt mit Pyridin, Methylalkohol und $NH_3$-Gas *Vanilloyl-di-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{29}H_{20}O_{10}$(528,15); mkr., spießförmige, zu Büscheln verwachsene Plättchen (aus h. Aceton + h. Methylalkohol); biegsame Nädelchen (aus h. Eg.); F. 248° (254° korr.)

unter Aufblähen; swl. in h. Methylalkohol, A. und Essigester; spurenweise l. in Ä., Bzl. u. Chlf.; ll. in verd. wss. Alkalien, weniger l. in verd. $Na_2CO_3$ u. $NH_3$. — *Carbomethoxyvanilloylvanillin*, $C_{18}H_{16}O_8$(360,12) = $CH_3O_2CO \cdot C_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_3(OCH_3)COH$; aus Carbomethoxyvanilloylchlorid in Ä. mit Vanillin und $^1/_1$-n. NaOH; glänzende, vierseitige Platten, deren Ecken meist spitz abgeschnitten sind; Nädelchen (aus 20 Tln. sd. A.); F. 156—157° (158° korr.); ll. in Aceton, Essigester und Chlf., zll. in k. Methylalkohol, Eg. und Bzl. und in h. hochsd. Lg. (schmale Prismen daraus); wl. in h. Ä., swl. in W.; wird der Lsg. in Essigester durch Natriumdisulfitlsg. entzogen; gibt in Methylalkohol mit $^1/_1$-n. NaOH *Vanilloylvanillin*, $C_{16}H_{14}O_6$(302,11) = $HOC_6H_3(OCH_3)COO \cdot C_6H_3(OCH_3)COH$; glänzende Nadeln (aus h. A. + h. W. oder 30%ig. A.); F. 138—139° (140—141° korr.); l. in 40 Tln. h. absol. A. oder Ä.; ll. in Methylalkohol, Aceton, Essigester, Eg., Bzl. und Chlf.; l. in viel h. W., swl. in PAe.; wird der äth. Lsg. durch konz. Natriumdisulfit entzogen (farblose Nädelchen in der Lsg., die ll. in W. sind); gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ braungrüne, in konz. alkoh. Lsg. schwarzgrüne Färbung; gibt beim Kochen mit MILLONS Reagens schwach schmutzigrote Färbung; ll. in verd. Alkalien und Sodalsg.

*Carbomethoxyvanilloylglycinäthylester*, $C_{14}H_{17}O_7N$(311,14) = $CH_3O_2CO \cdot C_6H_3(OCH_3)CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$; aus Carbomethoxyvanilloylchlorid in Ä. u. Glykokollester in Ä.; glänzende, viereckige, an den Ecken vielfach abgeschnittene Blättchen (aus h. A. + W.); Nadeln (aus A., Methylalkohol und Aceton); F. 92—93° (93 bis 94° korr.); l. in 85 Tln. W. von 80°, in 10 Tln. A. von 20°; swl. in k. Ä.; ll. in Chlf. und h. Bzl. etc.; gibt mit $^1/_1$-n. NaOH *Vanilloylglycin*, $C_{10}H_{11}O_5N$(225,09) = $HOC_6H_3(OCH_3)CO \cdot NHCH_2CO_2H$; mkr., sauer und bitter schmeckende Prismen (aus absol. A. oder Methylalkohol + Ä.); F. 167—168° (169—170° korr.); l. in 3 Tln. Methylalkohol, weniger l. in A., Aceton, Essigester; swl. in Ä. und h. Chlf.; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ violette Färbung und einen violetten Nd.; auch MILLONsches Reagens gibt eine violette Färbung u. violetten Nd. — *Carbomethoxyvanillin*, $C_{10}H_{10}O_5$(210,08) = $CH_3O_2CO \cdot C_6H_3(OCH_3)COH$; aus Vanillin in $^1/_1$-n. NaOH und Chlorkohlensäuremethylester; Nadeln (aus h. W. oder h. verd. A.); F. 89° (korr.); ll. in organischen Lösungsmitteln; wird der äth. Lsg. durch Natriumdisulfit entzogen; gibt mit $KMnO_4$ und $KNO_3$ Carbomethoxyvanillinsäure, welche leicht in Vanillinsäure übergeht. Die Methode ist wohl besser geeignet zur Umwandlung von Vanillin in Vanillinsäure als die Oxydation der Acetylverb., überhaupt vielleicht zur Umwandlung mancher anderen Phenolaldehyde in Phenolcarbonsäuren. (LIEBIGS Ann. **372**. 32—68. 1/3. [20/1.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

**A. Wahl** und **C. Silberzweig**, *Über die Methoxybenzoylessigsäuremethylester.* (Vgl. A. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 352; C. **1909**. I. 1098.) Dargestellt wurden diese Ester nach dem Verf. von CLAISEN unter Einhaltung der früher von A. WAHL (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 72; C. **1908**. II. 693) angegebenen Arbeitsweise. Die Aufarbeitung des Reaktionsprod. ist bei dem m- u. p-Methoxyester eine andere, wie beim o-Methoxyester. Im ersteren Falle entfernt man den überschüssigen Methoxybenzoesäuremethylester durch Dest. unter 10 mm Druck bei einer 140—150° nicht übersteigenden Temp. und verwandelt den Rückstand in das Cu-Salz, indem man ihn mit einer wss. Kupferacetatlsg. schüttelt, die entstandene freie Essigsäure durch eine konz. Pottaschelsg. neutralisiert und Holzgeist zusetzt, bis die Fl. homogen ist. Der o-Methoxyester wird dadurch isoliert, daß man das Reaktionsprod. mit 5%ig., wss. Natronlauge ausschüttelt u. die alkal. Lsg. ansäuert. — *o-Methoxybenzoylessigsäuremethylester*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, schwach ambrafarbene Fl., $Kp._{15}$ 179—180° unter geringer Zers. zu *o-Methoxybenzoyldehydracetsäure*, gelbe Krystalle, F. 214—215°. $(C_{11}H_{11}O_4)_2Cu$, grüne Krystalle, F. 170—172°, gehen beim Kochen mit Methylalkohol in blaue Krystalle

eines basischen Salzes von der Zus. $CuOCH_3 \cdot C_{11}H_{11}O_4$ (vgl. WISLICENUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3157; C. **99**. I. 342) über. *Nitrosoderivat*, weiße Krystalle, F. 145—147°; *o-Methoxyphenylphenylpyrazolon*, F. 133—134°; *o-Methoxyphenyl-p-nitrophenylpyrazolon*, F. 217—218°; *Benzolazomethoxybenzoylessigsäuremethylester*, F. 138—139°.

*m-Methoxybenzoylessigsäuremethylester*, ambrafarbene Fl., $Kp._{14}$ 180° unter geringer Zers. zu *m-Methoxybenzoyldehydraeetsäure*, gelbe Krystalle, F. 185°. Cu-Salz, grüne Krystalle, F. 172—173°, beständig gegen sd. Holzgeist; *Nitrosoderivat*, F. 115—116°; *m-Methoxyphenylphenylpyrazolon*, F. 124°; *Benzolazo-m-methoxybenzoylessigsäuremethylester*, F. 72—73°. — *Anisoylessigsäuremethylester*, schwach gelb gefärbte Krystalle, F. 27—28°, $Kp._{10}$ 190—192° unter geringer Zers. zu *Anisoyldehydracetsäure* vom F. 190°. Cu-Salz, F. 248—250°, beständig gegen sd. Holzgeist; *Nitrosoderivat*, F. 154°; *p-Methoxyphenylphenylpyrazolon*, F. 136—137°. *Benzolazoanisoylessigsäuremethylester*, F. 121—122°, bildet ein *Acetylderivat*, weiße Krystalle, F. 111—113°, welches bei gemäßigter Reduktion Acetanilid liefert und daher ein Acetylhydrazon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(COOCH_3) : N \cdot N(C_6H_5) \cdot COCH_3$, zu sein scheint. — Unter dem Einfluß verd., sd. SS. spalten sich die $\beta$-Ketonester in die korrespondierenden Methoxyacetophenone. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 538—40. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**Vincenzo Paolini**, *Über die Bildung des Ketoasarons.* Bei Einw. von alkoh. KOH auf *Dibromasaron* erhielt Vf., ebenso wie BECKSTROEM (Arch. der Pharm. **242**. 101; C. **1904**. I. 1008), ein unreines Keton, das aber auf folgende Weise in ein reines Produkt übergeführt wurde. 20 g Dibromasaron, F. 85—86°, nach SCHIMMEL & Co. (Bericht, Oktober 1898) aus einer gut gekühlten PAe.-Lsg. von Asaron mittels der berechneten Menge Brom bereitet, werden 5—6 Stdn. in 200 g 95%ig. A. mit 8 g KOH in 12 ccm W. am Rückflußkühler gekocht, mit W. verd., der A. auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. mit W. bis zur neutralen Rk. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und der Ä.-Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das noch Brom enthaltende Öl, $Kp._{12}$ 184° (Ausbeute: 60% des angewandten Asarons), wurde einige Stunden auf dem sd. Wasserbade mit Zinkpulver und wss. KOH erhitzt, mit Ä. extrahiert, mit W. bis zur neutralen Rk. gewaschen, der getrocknete Ä.-Rückstand im Vakuum fraktioniert. 10 g dieses Öles, $Kp._{12}$ 184—186°, wurden noch 4—5 Stdn. mit 20%ig. $H_2SO_4$ am Rückflußkühler erhitzt, dann mit Ä. extrahiert, mit W. bis zur neutralen Rk. gewaschen und der Ä.-Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das so rein erhaltene *Ketoasaron*, $C_{12}H_{16}O_4$, weiße Nadeln (aus verd. wss. A.), bei 106° erweichend, bei 108° schm., $Kp._{13}$ 186°, gibt (ein Beweis für seine Ketonnatur) nicht die ANGELI-RIMINIsche Aldehydreaktion, liefert dagegen in alkoh. Lsg. mit überschüssiger gesättigter, wss. Semicarbazidchlorhydratlsg. und Natriumacetat das entsprechende *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}O_4N_3$, weiße Blättchen (aus wss. A.), F. 182—183°. Als $\alpha$-Keton bildet auch das Ketoasaron beim Erhitzen mit $H_2SO_4$ im Einschmelzrohr Propionsäure.

Gemeinsam mit DE CONNO hat Vf. früher (vgl. BALBIANO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 477; C. **1907**. II. 50) aus Dibromanethol durch alkoh. KOH statt des Glykols, $C_{11}H_{14}O_3$, von VARENNE und GODEFROY (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 591; C. **1905**. I. 1013) dessen Anhydrid, $C_{10}H_{12}O_2$, erhalten, daneben aber ein noch durch Brom verunreinigtes Öl. Dieses wurde durch Einw. von Zn in Ggw. von Alkali und durch darauffolgendes Kochen mit 20%ig. $H_2SO_4$ gereinigt und als *Anisylketon* identifiziert. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 113—16. 16/3. 1910. [24/8. 1909.] Rom. Chem.-parmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**L. Francesconi** und **G. Cusmano**, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Cumarin.* (Gaz. chim. ital. **40**. I. 204—10. — C. **1909**. II. 1997.) ROTH-Cöthen.

**W. H. Perkin, W. J. Pope** und **O. Wallach**, *Über optisch aktive Substanzen, die kein asymmetrisches Atom enthalten. Methyl(1)-cyclohexyliden(4)-essigsäure.* (LIEBIGS Ann. **371**. 180—200. — C. **1910**. I. 177.) FRANZ.

**Julius Berend Cohen** und **Joseph Marshall**, *Die Konstitution der Amidine. Eine neue Methode zur Bestimmung molekularer Symmetrie.* Die aus Benzmenthylimidchlorid und anderen primären Basen dargestellten Amidine verhalten sich wie die von v. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 869) beschriebenen Amidine mit zwei verschiedenartigen Radikalen, indem sie bei der Äthylierung nur ein Äthylderivat liefern, dessen Konstitution — durch eine Synthese aus dem Imidchlorid und der äthylierten Base erwiesen — zeigt, daß das H der Amidingruppe stets an demjenigen N steht, das die weniger basische Gruppe trägt. Das d-Bornyl-l-bornylbenzamidin ist optisch-inaktiv und kann mittels d-Camphersulfosäure nicht in aktive Komponenten zerlegt werden; es gibt mit Äthyljodid nur ein inaktives Äthylderivat. Experimentelles. *Phenylmenthylbenzamidin*, $C_{23}H_{30}N_2 = C_{10}H_{19}\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus dem aus 5 g Benzanilid erhaltenen Imidchlorid beim Kochen mit 7,5 g l-Menthylamin in PAe., man filtriert u. macht die salzsaure Lsg. des Rückstandes der eingedampften PAe.-Lsg. alkal.; oder man kocht das Imidchlorid aus 5 g Benzmenthylamid mit 3,6 g Anilin und zers. das gebildete Chlorhydrat mit NaOH; Nadeln aus A., F. 110—111°, $[\alpha]_D^{13} = -146°$ (0,5072 g in 20 ccm Chlf.). Hydrochlorid, Nadeln aus verd. A., F. 224°, wl. in k. W. Chloroplatinat, Krystalle, F. 213°. — *Phenyläthylmenthylbenzamidin*, $C_{25}H_{34}N_2$, aus Phenylmenthylbenzamidin bei 10-stdg. Erhitzen mit $C_2H_5J$ und Zers. des Hydrojodids mit NaOH oder aus Benzmenthylimidchlorid u. Äthylanilin, quadratische Tafeln aus A., F. 66 bis 67°, $[\alpha]_D^{12} = -392°$ (0,3596 g in 25 ccm Chlf.) Hydrojodid, Prismen, F. 220°. Chloroplatinat, Nd., F. 151°. — *Phenylmenthyläthylbenzamidin*, $C_{25}H_{34}N_2$, aus Benzanilidimidchlorid und Äthylmenthylamin, Nadeln aus A., F. 157°, $[\alpha]_D^{16} = -60,5°$ (0,7436 g in 25 ccm Chlf.). Hydrochlorid, Nadeln aus A., F. 280°, unl. in k. W.

*o-Tolylmenthylbenzamidin*, $C_{24}H_{32}N_2 = C_{10}H_{19}\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_7H_7$, aus Benzoyl-o-toluididimidchlorid und Menthylamin oder aus Benzmenthylimidchlorid und o-Toluidin, Nadeln aus A., F. 106—107°, $[\alpha]_D^{14} = -105°$ (0,3391 g in 25 ccm Chlf.) Hydrochlorid, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 218°, kaum l. in W. Chloroplatinat, Krystallpulver. — *m-Tolylmenthylbenzamidin*, $C_{24}H_{32}N_2$, aus Benzmenthylimidchlorid u. m-Toluidin oder Benzoyl-m-toluididimidchlorid und Menthylamin, Nadeln aus A., F. 89—90°, $[\alpha]_D^{14} = -142°$ (0,6268 g in 25 ccm Chlf.) Hydrochlorid, Krystalle aus A., F. 232°, swl. in h. W. Chloroplatinat, kleine Nadeln, F. 217°. — *p-Tolylmenthylbenzamidin*, $C_{24}H_{32}N_2$ aus Benzmenthylimidchlorid u. p-Toluidin oder aus Benzoyl-p-toluididimidchlorid u. Menthylamin, derbe Prismen aus A., F. (unscharf) 63—68°, $[\alpha]_D^{14} = -131°$ (0,6252 g in 25 ccm Chlf.) Hydrochlorid, Nadeln aus A., F. 225°. Chloroplatinat, krystallinisch, F. 208°. — *Menthyläthylbenzamidin*, $C_{19}H_{30}N_2 = C_{10}H_{19}\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$, aus Benzmenthylimidchlorid und 2 Mol. Äthylamin in PAe. oder aus Benzäthylimidchlorid und Menthylamin, schm., aus dem Hydrojodid durch NaOH frei gebracht, bei 65—67°, $[\alpha]_D^{12} = -112°$ (0,6282 g in 25 ccm Chlf.) Chloroplatinat, mkr. Tafeln, F. 218°. — *Menthyldiäthylbenzamidin*, aus Menthyläthylbenzamidin bei 10-stdg. Kochen mit $C_2H_5J$ und Zers. des Hydrojodids oder aus Benzmenthylimidchlorid und Diäthylamin, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 31—32°, $[\alpha]_D^{14} = -172°$ (0,4756 g in 25 ccm Chlf.). Hydrojodid, Nadeln aus W., F. 155°. Chloroplatinat, F. 180°.

*d-Bornyl-l-bornylbenzamidin*, $C_{27}H_{40}N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_{10}H_{17}$, aus

Benz-l-bornylimidchlorid und d-Bornylamin in PAe., oder aus Benz-d-bornylimidchlorid u. l-Bornylamin, Prismen aus A., F. 93—94°, optisch-inaktiv. Hydrochlorid, Nadeln aus Ä., F. 297°, sll. in A., Chloroplatinat, F. 215°, Sulfat, Nadeln aus verd. A., F. 138°. Hydrojodid, Krystalle aus A., F. 262°, unl. in W. d-Camphersulfonat, Krystalle aus PAe., F. 205—206°, $[\alpha]_D^{16} = +16,2°$ (1,0353 g in 25 ccm A.) — *Äthyl-d-bornyl-l-bornylbenzamidin*, $C_{29}H_{44}N_2$, aus d-Bornyl-l-bornylbenzamidin beim 8-stdg. Erhitzen mit $C_2H_5J$ in PAe. auf 100° und Zers. des Hydrojodids (F. 257 bis 258°) mit Alkali, F. 93—94°, inaktiv. Hydrochlorid, Nadeln aus A., F. 298°. d-Camphersulfonat, Krystalle, F. 204—206°, $[\alpha]_D^{16} = +16,1°$ (0,9987 g in 25 ccm A.). (Journ. Chem. Soc. London **97**. 328—36. März. Leeds. Univ.) FRANZ.

**J. Bougault**, *Über die α-Cyclogeraniumsäure.* (Forts. von S. 1357.) Die folgende Darstellungsweise des *1,5,5-Trimethyl-$\Delta_6$-cyclohexenols-2* ist vorteilhafter als die l. c. angegebene und beweist, daß dieser Körper das erste Oxydationsprod. der α-Cyclogeraniumsäure ist, und daß sich das Trimethylcyclohexenon und die übrigen Prodd. erst aus dem Trimethylcyclohexenol bilden. — Die durch doppelte Umsetzung in wss. Lsg. gewonnene Hg-Verb. der Cyclogeraniumsäure ist sehr unbeständig u. zerfällt unter Abspaltung von $CO_2$ u. Abscheidung von metallischem Hg in die auch bei der Einw. von Jod und HgO oder $Na_2CO_3$ entstehende, komplexe, campherartig riechende Reaktionsmasse. Schützt man dagegen die OH-Gruppe des Trimethylcyclohexenols durch Esterifizierung, so vermeidet man die B. von Trimethylcyclohexenon u. der anderen Oxydationsprodd. völlig. Zu diesem Zweck trägt man in eine h. Lsg. von Mercuriacetat in Eg. allmählich die äquimolekulare Menge α-Cyclogeraniumsäure ein, filtriert nach beendigter Rk., fällt das gebildete Trimethylcyclohexenolacetat durch W. aus und verseift es. Während dieses Acetat durch die Eg.-Lsg. des Mercuriacetats nicht verändert wird, oxydiert diese das freie Trimethylcyclohexenol bei Wasserbadtemp. rasch und glatt zum korrespondierenden *Trimethylcyclohexenon.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 534—35. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

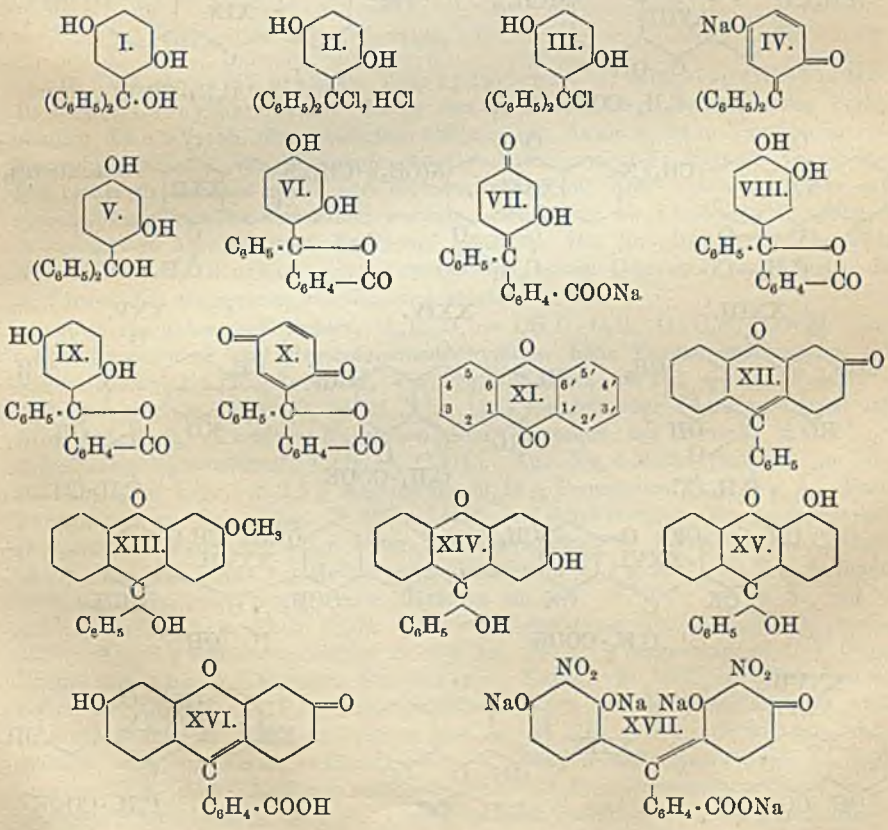
**R. Becker**, *Kautschuk- und Guttaperchachemie.* Jahresbericht über die im Jahre 1909 erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete. (Gummi-Ztg. **24**. 782—83. 817—19. 893—95. 14/3. 11/3. 25/3.) ALEXANDER.

**Wolfram Vogt**, *Über Triphenylmethyl.* Der Vf. gibt in einem Sammelreferat eine zusammenfassende Besprechung der über diesen Gegenstand erschienenen Veröffentlichungen. (Naturw. Rundsch. **25**. 135—36. 17/3. 145—47. 27/3.) SCHMIDT.

**Adolf Baeyer**, *Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols.* (Zweite Abhandlung.) Während die erste Abhandlung (LIEBIGS Ann. **354**. 152; C. **1907**. II. 984) diejenigen Abkömmlinge des Triphenylcarbinols u. des Diphenylphthalids behandelte, welche in einem Benzolkern nur eine Oxy- oder eine Aminogruppe enthalten (singuläre Verbb.), beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit den entsprechenden binären Verbb., d. h. solchen, welche zwei Oxy- oder Aminogruppen in einem Benzolkern enthalten.

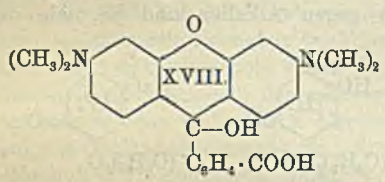
I. Die binären Dioxyderivate. a) Die binären Dioxytriphenylcarbinole. *2,5-Dioxytriphenylcarbinol* (*Monohydrochinonbenzein*), $C_{19}H_{16}O_3$ (I.). (Bearbeitet von **Diehl**.) Aus 3 g Gentisinsäureäthylester in 5 g Ä. mit Phenylmagnesiumbromidlsg. (2 g Mg). Farblose Blättchen mit $^1/_2$ Mol. $C_6H_6$ aus Bzl. F. 110° (F. benzolfrei 136°); ll. in Ä., A., Eg. Die Eg.-Lsg. wird beim Erwärmen rot, mit $H_2SO_4$ smaragdgrün, mit W. oder A. wieder farblos. Die Lsg. in Ä. färbt sich mit HCl intensiv grün und hinterläßt beim Verdunsten grünes Hydrochlorid

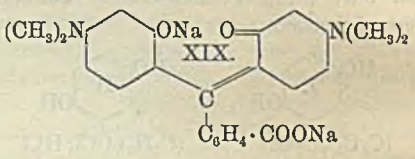
II., das sich in Ä. unter HCl-Abgabe als Carbinolchlorid III. farblos löst und mit NaOH eine intensiv blaue Lsg. der orthochinoiden Verb. IV. liefert, deren blaue Farbe unter Rückbildung des Carbinols I. bald wieder verschwindet. Um zu prüfen, ob ein der Formel IV. analoges, hydroxyliertes Parafuchson darstellbar ist, wurden folgende Verss. angestellt. *β-Resorcylsäuremethylester*, $C_8H_8O_4$. Farblose Rhomboeder aus Bzl. F. 117—118°. — *Benzoresorcin.* Aus 40 g Resorcin, 60 g Benzoesäure und 60 g Chlorzink bei 150°. Krystalle aus W. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Ä. *2,4-Dioxytriphenylcarbinol* (*Monoresorcinbenzein*), $C_{19}H_{16}O_3$ (V.). Farblose, undeutlich ausgebildete Prismen aus Chlf. + Gasolin. F. 124° unter Zers.; ll. in Bzl. und Chlf. Farblos l. in NaOH. Beim Erhitzen Zers. unter B. von Benzophenon und Benzoresorcin. Gelbrot l. in Eg. Färbt sich mit SS. blutrot. — Perchlorat, $C_{19}H_{15}O_2ClO_4$. Braune Tafeln aus Bzl. Verpufft beim Erhitzen. Das entsprechende Fuchson konnte nicht dargestellt werden, entsteht aber wahrscheinlich intermediär als unbeständiges Zwischenprod. Beim Erhitzen in Nitrobenzol entsteht eine Verb., die aus Aceton in dunkelbraunen Nadeln vom F. 264° krystallisiert und in Alkalien unl. ist. In analoger Weise liefert Anisoylresorcin mit Phenylmagnesiumbromid *4'-Methoxy-2,4-dioxytriphenylcarbinol* (*Resorcinanisein*), $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)C(OH)C_6H_3(OH)_2$. Farblose, undeutliche Prismen aus Bzl. oder Chlf. F. 138—139°. Verhält sich gegen Alkalien und SS. wie das Resorcinbenzein.

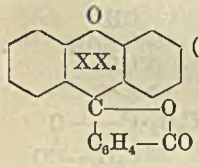


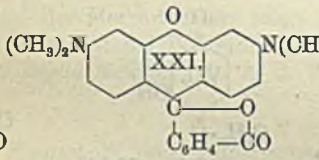

b) Die binären Dioxydiphenylphthalide. *2,4-Dioxydiphenylphthalid* (*Re-*

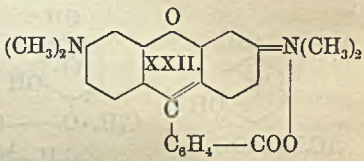
*sorcylphenylphthalid*), $C_{20}H_{14}O_4$ (VI.). Aus 3 g o-Benzoylbenzoesäure u. 3 g Resorcin durch Zusammenschmelzen und Behandeln mit 2 ccm konz. $H_2SO_4$. Chloroformhaltige Prismen aus Chlf. F. 113—114°. F. chloroformfrei 198—199°. Gibt mit Eg. und HCl keine Färbung. Orangefarben l. in NaOH und $Na_2CO_3$; die Farbe verschwindet beim Kochen. Die Orangefärbung beruht offenbar auf der B. des Fuchsonderivats VII. — *3,4-Dioxydiphenylphthalid* (*Brenzcatechinphenylphthalid*), $C_{20}H_{14}O_4$ (VIII.), entsteht analog aus o-Benzoylbenzoesäure u. Brenzcatechin. Farblose Prismen aus Chlf. F. 160—161°; wl. in W., ll. in A. u. Ä., zwl. in Chlf. Blutrot l. in NaOH, $Na_2CO_3$ oder $H_2SO_4$ oder Eg. + $H_2SO_4$. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ dunkelgrüne Färbung. — *2,5-Dioxydiphenylphthalid* (*Hydrochinonphenylphthalid*), $C_{20}H_{14}O_4$ (IX.). Analog aus o-Benzoylbenzoesäure, Hydrochinon u. $H_2SO_4$. Farblose Nadeln aus A., Prismen aus Eg. F. 246—247° unter Zers.; swl. in W. und Ä., zll. in A. und Eg. Gibt mit NaOH vorübergehende Blaufärbung. — *Chinon des 2,5-Dioxydiphenylphthalids*, $C_{20}H_{12}O_4$ (X.). Aus 3 g Hydrochinonphenylphthalid beim Schütteln mit 15 g Silberoxyd, 15 g trocknem Natriumsulfat und 250 ccm trocknem Ä. (2 Stdn.). Dunkelgelbe Krystallaggregate. F. 147°; wl. in Ä., A., Eg., unl. in W. Liefert mit Hydrochinon ein blauschwarzes Chinhydron, nicht aber mit Hydrochinonphenylphthalid.



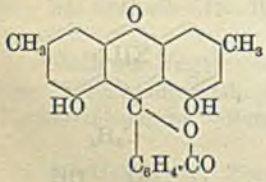



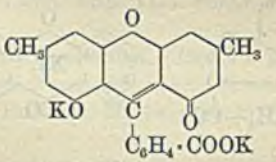



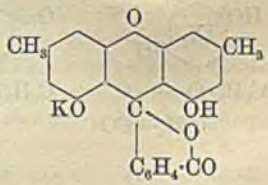

XXIII.

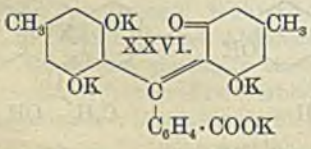


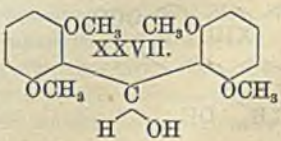
XXIV.



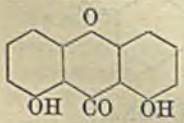
XXV.



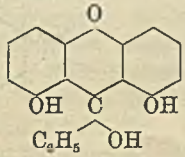


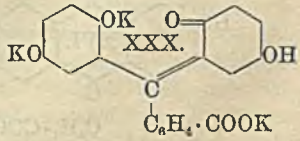




XXVIII.



XXIX.

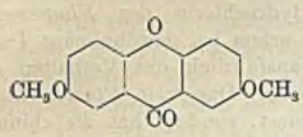




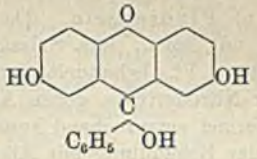

c) Über die Farberscheinungen, welche die binären Dioxyderivate

beim Lösen in Alkalien zeigen. Die Chloride der Carbinole u. die Phthaleine dieser Gruppe zeigen beim Lösen in Alkali dieselben Farberscheinungen. Chloratom und Lactonsauerstoff stehen also offenbar an der gleichen Stelle. Mit Alkali entstehen zunächst chinoide Salze wie IV. u. VII. In einigen Fällen findet Rückbildung des Carbinols statt, in anderen dauernde anderweitige Veränderung. Die Carbonsäuregruppe wirkt auch hier nicht verändernd auf die Farbe der alkalischen Lsg. Durch B. eines orthochinoiden Salzes erklärt sich auch die Tatsache, daß sich Dihydrochinonphthalein in Alkalien mit violetter Farbe löst.

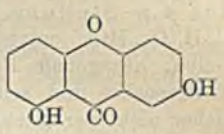
XXXI.



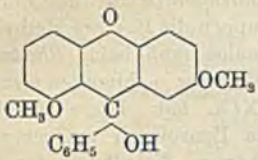

XXXII.



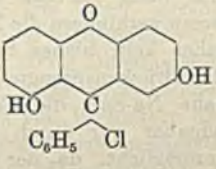

XXXIII.



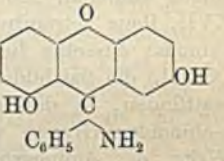

XXXIV.




XXXV.




XXXVI.




II. Die singulär-binären Trioxyderivate. a) Die singulär-binären Trioxytriphenylcarbinole. Unter den in zwei Kernen substituierten Verbb. nehmen die o,o-Verbb. eine besondere Stellung ein, da sie leicht in Xanthonderivate übergehen. Für die *Nomenklatur der Xanthonderivate* macht Vf. folgende Vorschläge. Die bisher als *Xanthen* bezeichnete Muttersubstanz soll ihrer gesättigten Natur entsprechend als *Xanthan* bezeichnet werden. Der bisher als *Xanthydrol* bezeichnete entsprechende Alkohol wird *Xanthanol* genannt. Die im „BEILSTEIN" benutzte Numerierung der Benzolkerne im *Xanthon* und seinen Derivaten muß durch die in Formel XI. angegebene Bezeichnung erzetzt werden.

*3-Methoxyphenylsalicylsäure*, $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus o-Chlorbenzoesäure und Resorcinmonomethyläther beim Zusammenschmelzen mit Natriummethylat u. Kupferpulver. Farblose Nädelchen aus Bzl. + Lg. F. 132°. — *4-Methoxyxanthon*, $C_{14}H_{10}O_3$ (vergl. XI.). Aus vorstehender Säure in Benzol mit $PCl_5$ und $AlCl_3$. Farblose Nädelchen oder Blättchen aus Benzol. F. 132°. — *4-Methoxyphenylxanthanol*, $C_{20}H_{16}O_3$ (XIII.). Aus 5 g 4-Methoxyxanthon in 30 g Bzl. mit einer Lsg. von 1,5 g Magnesium in 15 g Brombenzol und 45 g Ä. Farblose Prismen aus Bzl. + Lg. F. 127°. Liefert bei der Verseifung das entsprechende Oxyphenylxanthanol das sofort unter Wasserabspaltung in *Phenylfluoron*, $C_{19}H_{12}O_2$ (XII.), übergeht. Aus 1 g Methoxyphenylxanthanol u. 1 g $AlCl_3$ in 10 g Antimontrichlorid. Gelbrote, prismatische Blättchen aus Bzl. F. 207°; wl. in Ä., unl. in Alkali. Farblos l. in alkoh. KOH. — *Phenyl-3-methoxyxanthanol*, $C_{20}H_{16}O_3$ (analog XIV.). Aus 5 g 3-Methoxyxanthon in 30 g Bzl. mit 1,5 g Magnesium in 15 g Brombenzol und 4,5 g Ä. Farblose Prismen oder Tafeln. F. 136°. — *Phenyl-3-oxyxanthanol*, $C_{19}H_{14}O_3$ (XIV.). Aus vorstehender Verb. durch Verseifung mit $AlCl_3$ in Antimonchlorid. Farblose Prismen aus Ä. F. 170°. Gibt mit HCl ein rotes Chlorid, das von Alkali entfärbt wird. — *Phenyl-5-methoxyxanthanol*, $C_{20}H_{16}O_3$ (analog XV.). Aus 5-Methoxyxanthon in Bzl. mit Phenylmagnesiumbromid in Ä. Farblose Prismen aus Ä. F. 172°. Liefert bei der Verseifung mit $AlCl_3$ in Antimon-

chlorid *Phenyl-5-oxyxanthanol*, $C_{19}H_{14}O_3$ (XV.). Farblose Nädelchen aus Ä. F. 162°. HCl gibt ein rotes Chlorid, das von Alkali entfärbt wird.

b) Die singulär-binären Trioxydiphenylphthalide wurden vorläufig nicht untersucht.

c) Verhalten der singulär-binären Trioxyderivate gegen Alkalien. Da das Chlorid des Phenyl-3-oxyxanthanols (XIV.) in Alkali nicht violett, sondern farblos l. ist, tritt hier keine Spaltung des Xanthonringes ein, wie beim Chlorid des Hydrochinonbenzeins.

III. Die binären Tetraoxyderivate. 1. Gruppe des Resorcins in der o,p-Stellung. a) Fluorescein. Das Hydrochlorid des *Fluoresceins*, $C_{20}H_{12}O_5$, HCl, entsteht mit konz., wss. Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temp. Gelbe, hexagonale Blätter. Vf. behandelt dann ausführlich das Verhalten des Fluoresceins und seiner Nitroderivate gegen Alkalien. Das freie *Fluorescein* ist sicher nicht der Lactonformel entsprechend konstituiert, sondern hat die chinoide Formel XVI. Alle bei der Behandlung mit Alkali auftretenden Erscheinungen erklären sich einfach, wenn man eine Sprengung der Sauerstoffbrücke des Xanthonringes annimmt. So hat das blaue Na-Salz des *Dinitrofluoresceins* die Formel XVII. Beim Tetranitrofluorescein verhindern die Nitrogruppen die B. eines Methylenchinons; dasselbe liefert daher kein blaues Salz. Analog muß beim *Rhodamin* (XVIII.) die Salzbildung unter Brückensprengung und B. einer o-chinoiden Gruppe stattfinden, so daß das blaue Na-Salz die Formel XIX. hat. Diese B. einer o-chinoiden Gruppe wird offenbar nur durch die den Benzolkern auflockernde Wrkg. der Aminogruppen ermöglicht, da der Grundkörper des Rhodamins das Fluoran (XX.) keine blaue oder violette Färbung mit Alkali gibt.

b. Verhalten des Resorcinbenzeins gegen Alkalien. Beim Resorcinbenzein scheint wie beim Fluorescein durch Alkali eine Sprengung der Sauerstoffbrücke stattzufinden, aber das entstehende violette Salz ist sehr unbeständig und wird gleich weiter verändert. Die Beständigkeit der gefärbten Verbb. wird durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe erhöht.

c) Über die sogenannten Farbbasen tertiärer Triphenylmethanfarbstoffe. Die sogenannten Farbbasen, die man aus Farbstofflsgg. durch Zusatz von NaOH und Ausäthern erhält, sind jedenfalls keine Imoniumhydroxyde. Wahrscheinlich sind sie gar nicht einheitlicher Natur. Die in der Praxis bekannte Tatsache, daß die alkylierten Rosanilinfarbstoffe, z. B. *Krystallviolett*, durch die Umwandlung in die Basen u. Rückverwandlung in die Salze „leiden" erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß hierbei eine Autoxydation auftritt. Ein Teil der Farbbase wird zur Leukobase reduziert, ein anderer oxydiert, vielleicht unter B. der Iminbase des Pentamethylrosanilins. Wenn dabei, wie **Homolka** zufolge einer Privatmitteilung annimmt, Formaldehyd entsteht, so würde dies eine weitere Reduktion bewirken.

d) Rhodamin. Der einfachste Repräsentant der Rhodamingruppe, das *Phthalein des Dimethylanilins* (O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2934; C. **1909**. II. 1246) zeigt nur wenig Neigung zur B. einer gefärbten, chinoiden Form. Die Lactongruppe ist gegen Alkali sehr beständig. Beim Erwärmen mit alkoh. KOH wird sie gesprengt, aber unter B. des farblosen Carbinolsalzes. Dagegen ist die Lactongruppe in schwach saurer Lsg. unbeständig und gibt Veranlassung zur B. eines gefärbten, chinoiden Körpers. — *Rhodamin* verhält sich ähnlich, zeigt aber größere Neigung zur B. chinoider Formen. Mit wss. NaOH scheidet sich die farblose Base (XXI.) ab. Die rote Farbe einer methylalkoh. Rhodaminlsg. bleibt dagegen bei Zusatz von methylalkoh. KOH unverändert. Die hierbei entstehende gefärbte Base muß ein inneres, chinoides Salz darstellen, wie dies die Formel

XXII. ausdrückt. Beim Einkochen der Lsg. tritt dann intensive Blaufärbung auf, und es entsteht das blaue Alkalisalz des Rhodamins (XIX.).

2. Gruppe des Resorcins in der o,o'-Stellung. a) vic-Orcinphthalein. Für die drei isomeren Orcinphthaleine von R. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2627; C. **97**. I. 43) können jetzt nach Aufklärung ihrer Konstitution bestimmte Bezeichnungen eingeführt werden. Das *α-Orcinphthalein* ist als *vic-Orcinphthalein* (XXIII.) zu bezeichnen. Das *β-Orcinphthalein* ist ein intermediäres Prod. zwischen der vicinalen und der gewöhnlichen Form und kann als „semivicinal" (abgekürzt *sem vic-Orcinphthalein*) bezeichnet werden. Das *γ-Orcinphthalein* wird schlechtweg *Orcinphthalein* benannt. Das *vic-Orcinphthalein* (XXIII.) gibt in alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH zuerst Violettfärbung, indem wahrscheinlich das o-chinoide Salz (XXIV.) entsteht. Die Farbe verschwindet bald wieder, und es scheidet sich das farblose Monokaliumsalz (XXV.) in rechtwinkligen Tafeln ab. Beim Erwärmen mit konz. Kalilauge entsteht dann das blaue Tetrakaliumsalz (XXVI.).

b) vic-Resorcinbenzein. Diese Verb. steht zum vic-Orcinphthalein in derselben Beziehung, wie das Resorcinbenzein zum Fluorescein und wurde dargestellt, um den Einfluß der Carbonsäuregruppe zu studieren und um die Konstitution des vic-Orcinphthaleins zu beweisen. Die Darst. geschah auf folgende Weise. *vic-Nitroresorcindimethyläther.* Aus 50 g Nitroresorcin in 150 ccm 20%ig. Natronlauge u. 150 ccm W. beim Schütteln mit 100 g Dimethylsulfat. Farbloses, kryst. Pulver. — *vic-Aminoresorcindimethyläther.* Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Nach Zusatz von Weinsäure und NaOH wird mit Chlf. ausgeschüttelt. $Kp._{50}$ 156°. — *vic-Jodresorcindimethyläther.* Aus vorstehender Verb. entweder unter Isolierung des Diazoniumsulfats und Erwärmen desselben mit Jodkaliumlsg. auf 40° oder durch gewöhnliche Diazotierung u. Umsetzung mit KJ. Krystalle. F. 103°. Verbindet sich entgegen der Angabe von KAUFFMANN mit aktiviertem Magnesium. — *2,6,2',6'-Tetramethoxydiphenylcarbinol*, $C_{17}H_{20}O_5$ (XXVII.). Aus 25 g vic-Jodresorcindimethyläther in 15 g Ä. und 15 g Anisol mit 3,5—4 g aktiviertem Magnesium und 5,5 g Ameisensäureäthylester in Anisol. Farblose, sechsseitige Prismen aus Chlf. + Ä. F. 179°; sll. in Chlf., ll. in Bzl., A., Eg., swl. in Ä. Färbt sich mit HCl oder Eg. + $H_2SO_4$ intensiv kirschrot. — *2,6,2',6'-Tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_5 = CO[C_6H_3(OCH_3)_2^{2,6}]_2$. Aus 10 g Tetramethoxydiphenylcarbinol in 150 ccm Eg. + 100 ccm W. beim Kochen mit 10 g Natriumdichromat in 50 ccm W. (6 Stdn.). Farblose, sechsseitige Tafeln aus Bzl. F. 204°; sll. in Chlf., wl. in k. A. u. Eg.; swl. in k. Bzl. und Ä. — *2,2'-Dioxyxanthon* (XXVIII.). Aus 1 g Tetramethoxybenzophenon mit 7 g $AlBr_3$ in 15 g Bzl. Gelbliche, unregelmäßige Blättchen aus Bzl. F. 187°. Sublimiert in quadratischen Tafeln; ll. in Chlf., wl. in k. Bzl., A. und in Ä. — Na-Salz; wl. — *2,2'-Dioxyphenylxanthanol* (*vic-Resorcinbezein*), $C_{19}H_{14}O_4$ (XXIX.). Aus 3 g 2,2'-Dioxyxanthon in 30 g Bzl. mit Phenylmagnesiumbromid aus 10 g Brombenzol in 20 g Ä. Farblose, sechsseitige oder rhombische Tafeln aus Aceton; zll. in Ä., wl. in A., swl. in Bzl. Farblos l. in Alkalien. HCl fällt aus der Lsg. in Ä. ein Carbinolchlorid in schwarzen Nadeln, die durch W. sofort in das Carbinol zurückverwandelt werden. Das Chlorid löst sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe, die schnell wieder verschwindet.

3. Gruppe des Hydrochinons. a) Hydrochinonphthalein. Eine alkoh. Lsg. von *Hydrochinonphthalein* gibt mit wenig alkoh. KOH keine Färbung, mit größeren Mengen KOH Violettfärbung. Das violette Alkalisalz hat demnach offenbar die Formel XXX. Beim Ansäuern wird das Phthalein sofort zurückgebildet.

b) Hydrochinonbenzein. Die Darst. dieser Verb. wurde auf 3 verschiedenen Wegen versucht, von denen aber nur der letzte (Nitrierung des Xanthons) befriedigende Ausbeuten liefert. — *3,6,3',6'-Tetramethoxytriphenylcarbinol*, $C_{23}H_{24}O_5 = (C_6H_5)(HO)C[C_6H_3(OCH_3)_2^{3,6}]_2$. Aus 20 g Hydrochinondimethyläther und 15 g

Benzotrichlorid in 75 g $CS_2$ mit 20 g $AlCl_3$. Farblose Prismen oder Tafeln aus Ä. + Chlf. F. 125°; ll. in Chlf., wl. in Ä. Liefert bei der Verseifung mit $AlCl_3$ in Antimonchlorid das Chlorid des *Hydrochinonbenzeins* jedoch in schlechter Ausbeute. — *3-Methoxy-p-anisylsalicylsäure*, $C_{15}H_{14}O_5 = C_6H_3(COOH)^1(OCH_3)^3(OC_6H_4\text{-}p\text{-}OCH_3)^6$. Aus m-Methoxy-o-chlorbenzoesäure und Monomethylhydrochinon mit Kupferpulver. Krystalle mit $^1/_2$ Mol. $H_2O$ aus W. F. trocken 95°. — *3,3'-Dimethoxyxanthon*, $C_{15}H_{12}O_4$ (XXXI.). Aus vorstehender S. durch Erhitzen mit 10 Tln. konz. $H_2SO_4$. Fast farblose Nadeln aus Bzl. F. 180°. Ist identisch mit dem Methyläther des Dioxyxanthons (*β*-Isoeuxanthons) von Graebe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 863). — *3,3'-Dinitroxanthon* (vgl. XI.). Aus 10 g Xanthon und je 100 g rauchender $HNO_3$ u. konz. $H_2SO_4$ unter Eiskühlung. Fast farblose Blättchen aus Nitrobenzol. F. 265°. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure *3,3'-Diaminoxanthon* (vgl. XI.). Gelbe Nadeln. — *Xanthon-3,3'-bisdiazoniumsulfat.* Aus 10 g Diaminoxanthon in 100 g konz. $H_2SO_4$ und 30 g Methylalkohol mit 40 g Amylnitrit unter 40°. Farblose Prismen. Liefert beim vorsichtigen Erwärmen mit 70%ig. $H_2SO_4$ bis 150° *3,3'-Dioxyxanthon* (*Isoeuxanthon*) (analog XXXI.). Gelbes, körnig-krystallinisches Pulver. Liefert mit Alkali und Dimethylsulfat das vorher beschriebene 3,3'-Dimethoxyxanthon. — *Phenyl-3,3'-dimethoxyxanthanol*, $C_{21}H_{18}O_4$ (analog XXXII.). Aus 10 g 3,3'-Dimethoxyxanthon in 200 g Bzl. mit Phenylmagnesiumbromid in Ä. (30 g Brombenzol, 3 g Magnesium, 90 g Ä.). Farblose Prismen aus Ä. F. 153°; l. in $H_2SO_4$ mit roter Farbe. Die Lsg. in Ä. gibt mit HCl ein rotes Chlorid. — *Phenyl-3,3'-dioxyxanthanol* (*Hydrochinonbenzein*) (XXXII.). Aus vorstehender Verb. in Bzl. mit Aluminiumbromid. Wurde nicht in reinem Zustand isoliert. Farblose, firnisartige M.; l. in Ä. Ist stark basisch. Die wss. Lsg. wird schon durch Borsäure oder Benzoesäure rotgelb gefärbt. — *Chloroformverb.*, $2\,C_{19}H_{14}O_4 + CHCl_3$. Farblose Prismen aus Ä. + Chlf. Verliert beim Liegen Chlf. und wird braun. F. unter 100° unter Schwärzung. Die entstehende schwarze Verb. ist anscheinend ein Anhydrid (s. unten). — *Chlorid*, $C_{19}H_{13}O_3Cl$. Aus der alkoh. Lsg. durch Zusatz von konz. Salzsäure. Leuchtend rote Prismen oder Blättchen; wl. in W., unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in Phenol, violett l. in Alkali. Die Farbe verschwindet schnell wieder. Die rote, wss. Lsg. wird durch Ä. entfärbt. Durch HCl wird das Chlorid aus der wss. Lsg. gefällt. — *Schwarzes Anhydrid*, $C_{19}H_{12}O_3$ (?). Aus der Chloroformverb. des Hydrochinonbenzeins beim Erwärmen. Schwarze, spröde M.; l. in Alkalien mit schnell vorübergehender, violetter Farbe, dann farblos unter Rückbildung des Benzeins. Mit grüner Farbe l. in m-Kresol; wl. in Chlf. mit grüner Farbe; gelbgrün l. in A., wahrscheinlich unter Ätherbildung. Ist vielleicht chinhydronartig konstituiert.

4. Gruppe des Euxanthons. (Mitbearbeitet von **Aickelin**.) Für die Derivate des vom vic-Resorcin und Hydrochinon abgeleiteten *Euxanthons* (XXXIII.) schlägt Vf. eine Nomenklatur vor, die der oben für die Xanthonderivate gegebenen entspricht. Danach wird der Grundkörper (2,3'-Dioxyxanthan oder -xanthen) als *Euxanthan* und der betreffende Alkohol (2,3'-Dioxyxanthydrol- oder -xanthanol) als *Euxanthanol* bezeichnet. — *Phenyleuxanthanoldimethyläther*, $C_{21}H_{18}O_4$ (XXXIV.). Aus 9 g Euxanthondimethyläther in 100 ccm Bzl. mit Phenylmagnesiumbromid (1,2 g Magnesium, 12 g Brombenzol, 30 ccm Ä.). Farblose Prismen aus Bzl. + Lg. F. 164—165°; l. in konz. $H_2SO_4$ oder Salzsäure mit bläulichroter Farbe. — *Phenyl-2,3'-dioxyxanthanolchlorid* (*Phenyleuxanthanolchlorid*), $C_{19}H_{13}O_3Cl$ (XXXV.). Aus vorstehender Verb. mit Aluminiumchlorid in Antimonchlorid. Violettschwarzes Krystallpulver; wl. in W. Wird von W. nicht zers. Blauviolett l. in A., blaugrün in Natronlauge. Das entsprechende Carbinol ließ sich nicht isolieren. Beim Ausäthern resultiert eine dunkelblaue, amorphe M., die anscheinend ein Anhydrid des Carbinols ist. — *Carbinolamid des Phenyleuxanthanols*, $C_{19}H_{15}O_3N$ (XXXVI.).

Aus vorstehendem Chlorid mit konz., wss. Ammoniak. Reinweißes Pulver. Färbt sich beim Erhitzen blauschwarz. Farblose Prismen mit 1 Mol. Pyridin aus Pyridin + Bzl. + Lg. — *Carbinoläthyläther des Phenyleuxanthanols* (analog XXXVI.). Aus dem Chlorid mit A. und Natriumäthylat. Prismen oder rhombische Tafeln. Färbt sich über 80° dunkler. F. 118—120° unter Aufschäumen. Hierbei bildet sich unter Alkoholabgabe anscheinend dasselbe blauschwarze *Anhydrid*, $C_{19}H_{12}O_3$ (?), das auch aus dem Phenyleuxanthanol selbst (s. oben) entsteht; ll. in Chlf. mit blauer, in Alkali mit blaugrüner, schnell verschwindender Farbe. Die blaue Farbe der alkoh. Lsg. verschwindet beim Erwärmen. (LIEBIGS Ann. **372**. 80—151. 1/3. [8/2.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

**P. J. Montagne** und **S. A. Koopal**, *Über intramolekulare Atomverschiebungen.* X. Mitteilung. *Über den Einfluß von Substituenten der Phenylgruppe auf die Umwandlung der α-Benzopinakoline in β-Pinakoline. Intramolekulare Atomverschiebung bei α-s-4,4'-Dichlorbenzopinakolin.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays Bas **26**. 253; **28**. 272; C. **1907**. II. 1242; **1909**. II. 985.) Es wurde α-s-4,4'-Dichlorbenzopinakolin, $(C_6H_4Cl^4)(C_6H_5)\overline{C\cdot O\cdot C}(C_6H_5)(C_6H_4Cl^4)$, dargestellt, und die Umwandlung dieser Verb. unter der Einw. von Acetylchlorid studiert; die Unters. ergab, daß hierbei zu ca. 40% das β-Pinakolin $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4Cl^4)_2$ und zu ca. 60% das β-Pinakolin $C_6H_4Cl^4\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl^4)$ gebildet wird.

Ausgangsmaterial für die Unters. war 4-Chlorbenzophenon; gleichzeitig wurde auch *2-Chlorbenzophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4Cl^2$, dargestellt, und zwar durch Erhitzen von o-Chlorbenzoylchlorid mit Bzl., $AlCl_3$ und $CS_2$ auf 45°. Es krystallisiert aus PAe. in farblosen, monoklinen (JAEGER) Prismen (a : b : c = 0,4985 : 1 : 0,4706, β = 83° 8') vom F. 45,5°. Sein Oxim, $C_{13}H_{10}ONCl$ (I.), Krystalle aus PAe. vom F. 121°, verwandelt sich beim Kochen mit starker wss. KOH in *Phenylindoxazen* (II.), Krystalle aus Ä., F. 82,5°, u. reagiert in äth. Lsg. mit $PCl_5$ unter B. von *o-Chlorbenzoesäureanilid*, $C_6H_4Cl^2 : CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Nadeln aus PAe., F. 117,5—118°.

I. $C_6H_4Cl^2\cdot \underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C}\cdot C_6H_5$ II. $\begin{array}{l} CH\cdot CH\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ |\quad\quad\quad |\quad\quad\quad \| \\ CH\cdot CH\cdot C\cdot O\cdot N \end{array}$

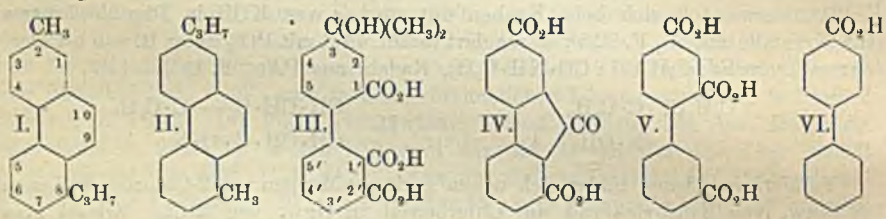
*4-Chlorbenzophenon* bildet sich neben geringen Mengen von 2-Chlorbenzophenon bei Einw. von Benzoylchlorid auf Chlorbenzol in Ggw. von $AlCl_3$. Erhitzt man 4-Chlorbenzophenon 1 Woche lang mit Essigsäure, W., $H_2SO_4$ u. Zinkpulver, so erhält man geringe Mengen 4-Chlordiphenylmethan, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl^4$, Kp. ca. 300°, und *α-s-4,4'-Dichlorbenzopinakolin*, $C_{26}H_{18}OCl_2$, Nadeln aus Essigsäure, F. 220° unter Zers. — Wurde dieses Pinakolin mit Acetylchlorid erhitzt und das Reaktionsprod. mit alkoh. KOH zers., so erhielt man 4,4'-Dichlortriphenylmethan, 4-Chlortriphenylmethan, Benzoesäure und Chlorbenzoesäure; letztere beiden im Mengenverhältnis 2 : 3, woraus man auf den oben angegebenen Reaktionsverlauf schließen muß. Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 136—49. 15/3. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**P. J. Montagne**, *Über intramolekulare Atomverschiebungen.* XI. Mitteilung. *Über den Einfluß von Substituenten der Phenylgruppe bei der Umwandlung der Benzopinakone in Benzopinakoline. Umwandlung des s-4,4'-Dibrombenzopinakons in 4,4'-Dibrombenzopinakolin.* In der gleichen Weise wie die Umwandlung des s-4,4'-Dichlorbenzopinakons (Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 253; C. **1907**. II. 1242) wurde die Umwandlung des s-4,4'-Dibrombenzopinakons, $(C_6H_4Br^4)(C_6H_5)C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Br^4)$, unter der Einw. von Acetylchlorid studiert. Es zeigte sich, daß, ebenso wie bei der Cl-Verb., die Rk. in zweierlei Richtung verläuft, indem sowohl das Pinakolin $(C_6H_4Br^4)_2(C_6H_5)C\cdot CO\cdot C_6H_5$, wie auch das Pinakolin

$(C_6H_4Br^4)(C_6H_5)_2C \cdot CO \cdot C_6H_4Br^4$ gebildet wird; ersteres entsteht zu ca. 42%, letzteres zu ca. 58%.

Die Darst. des *s-4,4'-Dibrombenzopinakons* geschah durch Reduktion von p-Brombenzophenon mit Zn und Essigsäure; es schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. und Bzl. bei ca. 178° unter Zers. Erhitzt man die Verb. mit Acetylchlorid und kocht das Reaktionsprod. mit alkoh. KOH, so resultieren Benzoesäure, p-Brombenzoesäure, 4,4'-Dibromtriphenylmethan und 4-Bromtriphenylmethan. Oxydation der beiden letztgenannten KW-stoffe mit $CrO_3$ und Essigsäure gibt *4,4'-Dibrombenzophenon*, $(C_6H_4Br^4)_2CO$, farblose Krystalle aus A., F. 175,5°, $Kp._{766}$ 395°. — Bei der Darst. des 4,4'-Dibrombenzophenons aus 4-Brombenzoylchlorid, Brombenzol u. $AlCl_3$ erhält man als Nebenprod. das auch durch Erwärmen von 2-Brombenzoylchlorid mit Brombenzol u. $AlCl_3$ zu gewinnende *2,4'-Dibrombenzophenon*, $C_6H_4Br^2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br^4$, farblose, monokline (JAEGER) Prismen aus PAe. (a : b : c = 1,0962 : 1 : 0,5951, $\beta$ = 68° 25,5'), F. 62°, $Kp._{764}$ 381—384° unter geringer Zers. — Das früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 121; C. **1905**. I. 1324) beschriebene *4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin*, $(C_6H_4Cl^4)_3C \cdot CO \cdot C_6H_4Cl^4$, wird aus einer Lsg. in Essigester + PAe. durch langsames Verdampfen gleichfalls in monoklinen Prismen erhalten, die a : b : c = 1,2853 : 1 : 1,0665, $\beta$ = 63° 47' aufweisen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 150—62. 15/3. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**John E. Bucher**, *Die Konstitution des Retens und seiner Derivate.* Frühere Unterss. (vgl. LUX, Monatshefte f. Chemie **35**. 452; C. **1908**. II. 1601) ließen für die *Konstitution des Retens* noch die Entscheidung zwischen den Formeln I. u. II. offen. Durch Oxydation des Retens hat Vf. eindeutig die Gültigkeit der Formel II. festgestellt.




Kocht man nämlich Retenchinon mit der sechsfachen Menge $KMnO_4$ in Pyridin bis zur völligen Reduktion des $KMnO_4$, so entsteht eine S., die beim Erhitzen in ein Anhydrid übergeht, sich aber auch dann noch in Soda löst, also dreibasisch ist. Das Mol.-Gew. entspricht der Formel III. Die B. von Anhydrid zeigt, daß sich eine Carboxylgruppe in Stellung 2' befindet. Da der Isopropylrest erhalten bleibt, also nur die Methylgruppe oxydiert sein kann, muß dem Reten die Formel II. entsprechen.

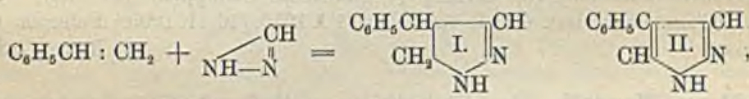
Unabhängig von früheren Unterss. hat Vf. die Konstitution des Retens aus folgenden Tatsachen erschlossen: Weitere Oxydation der S. (III.) ergibt eine vierbasische S., welche beim Erhitzen W. abgibt, sich aber noch danach in Soda unter Aufschäumen löst, also keine Carboxylgruppe in Stellung 2 enthalten kann. Daneben entsteht *1,2,3-Benzoltricarbonsäure.* — Bei der Oxydation der von BAMBERGER und HOOKER (LIEBIGS Ann. **229**. 114) aus Reten erhaltenen *Diphenylenketondicarbonsäure* (IV.) mittels $KMnO_4$ entstanden nebeneinander *1,2,3-Benzoltricarbonsäure* und *1,2,4-Benzoltricarbonsäure.* Dieselben Prodd. ergab die Oxydation der aus Diphenylenketondicarbonsäure durch Erhitzen mit Alkali entstehenden S., welcher Vf. im Gegensatz zu BAMBERGER und HOOKER (l. c.) die Konstitution einer *1,3,2'-Diphenyltricarbonsäure* (V.) gibt, da sie beim Erhitzen kein W. abgibt,

also nicht zwei benachbarte Carboxylgruppen besitzen kann. Hiernach kommen für Reten noch die Formeln I. und II. in Betracht.

Daß die Isopropylgruppe in 2-Stellung (II.) steht, wurde auf folgendem Wege festgestellt: Das von BAMBERGER u. HOOKER bei der Oxydation des Retenketons erhaltene Gemisch von Diphenylenketondicarbonsäure (IV.) und der entsprechenden Oxyisopropyldiphenylenketonmonocarbonsäure wurde zur Aufspaltung des Ketonringes mit Alkali behandelt, dann die Oxyisopropylgruppe durch HJ zur Isopropylgruppe reduziert und die Carboxylgruppen abgespalten. Das so erhaltene Gemisch von Diphenyl und Isopropyldiphenyl ergab bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Pyridin eine S., die sich als *3-Diphenylcarbonsäure* (VI.) erwies.

Aus der Konstitution des Retens kann man auf die des *Fichtelits*, der als Tetradekahydro-8-methyl-2-isopropylphenanthren anzusehen ist, sowie auf die der *Abietinsäure* schließen, die wahrscheinlich eine Reten-1-carbonsäure darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 374—82. März. Providence, R. I. BROWN Univ.) PINNER.

**E. Oliveri-Mandalà**, *Synthesen mit Diazomethan. Neue Darstellung von Pyrazol. Amylen* (Trimethyläthylen) u. *Stilben* reagieren nicht mit Diazomethan; bereits die Ggw. eines einzigen aromat. Radikals, wie z. B. im *Styrol*, $C_6H_5CH:CH_2$, ist ungünstig für die Rk. zwischen Diazomethan und Äthylenderivaten. Nur langsam entsteht aus Styrol, am besten beim Erwärmen von 2 g Styrol in wenig absol. Ä. mit 0,88 g Diazomethan (aus 6 g Nitrosomethylurethan entwickelt) in 50 ccm Ä., das *3-Phenylpyrazolin* (Formel I.) nach dem Schema:

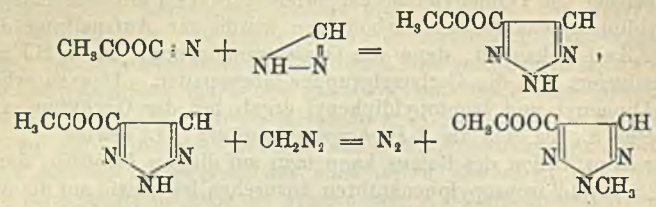


das durch sein Pt-Salz, $(C_9H_{10}N_2HCl)PtCl_4$, identifiziert und durch Bromwasser in das *3-Phenylpyrazol* (Formel II.) von BUCHNER und DESSAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 261), F. 228°, übergeführt wurde. Zu beachten ist, daß der *Zimtsäureester*, obwohl auch ein Phenylderivat des Äthylens, im Gegensatz zum Stilben u. Styrol, mit Diazomethan sich leicht kondensiert, was wahrscheinlich auf die Ggw. der elektronegativen Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Im Einklang damit steht, daß das *Monobromäthylen* infolge der Ggw. des stark elektronegativen Bromatoms mit Diazomethan ziemlich lebhaft reagiert, wobei statt des zunächst gebildeten unbeständigen Brompyrazolins quantitativ *Pyrazol* entsteht:

Dies ist die einfachste und rascheste bisher bekannte Methode zur Darst. von Pyrazol. Es genügt, 5 g *Vinylbromür* in wenig absolutem Ä. mit einer äth. Lsg. von etwa 1,9 g Diazomethan (aus etwa 10 ccm Nitrosomethylurethan) zu behandeln, den erstarrten Ätherrückstand (Pyrazolbromhydrat) in wenig W. zu lösen, mit KOH zu neutralisieren und mit Ä. zu extrahieren, wobei das Pyrazol $C_3H_4N_2$, F. 69°, erhalten wurde. (Gazz. chim. ital. **40**. I. 117—20. 16/3. 1910. [10/9. 1909.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**E. Oliveri-Mandalà**, *Synthesen mit Diazomethan.* II. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Nach PERATONER u. Mitarbeitern (Gazz. chim. ital. **38**. I. 76; C. **1908**. I. 816) reagiert Diazomethan mit Verbb., welche die Gruppe —C : C—, bezw. —C : N enthalten, je nach der Art der Substituenten des C-Atoms. So z. B.

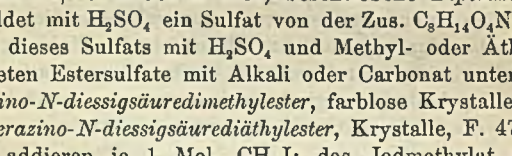
hindern die Radikale $CH_3\cdot$ und $C_6H_5$ im Aceto- und Benzonitril die Kondensation von Diazomethan mit der dreifachen Bindung, während Halogene oder die Cyangruppe die Rk. begünstigen. Diazomethan reagiert so auch mit *Cyanameisensäureester* nach den Gleichungen:



unter B. des *Methylesters der N-Methylosotriazolcarbonsäure.* Die Rk. verläuft sehr energisch; auch bei Anwendung sehr verd. absolut äth. Lsgg. und guter Kühlung tritt stets eine lebhafte N-Entw. ein; immer wurde Esterifizierung beobachtet. Der erhaltene Methylester, gelbliches Öl, gab bei der Verseifung mit 10%ig. methylalkoh. KOH die bereits von PERATONER und AZZARELLO (l. c.) beschriebene *N-Methylosotriazolcarbonsäure,* $C_3H_2O_2N_2(NCH_3)$, im Vakuum bei 40 mm Druck und bei 160° unzers. sublimierbar; Ag-Salz, $C_4H_4O_2N_3Ag$, ziemlich lichtbeständige Nadeln, wl. in W. — Diazoäthan liefert ganz analog mit Cyanameisensäureester als einziges Reaktionsprod. die *C-Methyl-N-äthylosotriazolcarbonsäure*, die, verseift, die *N-Äthylosotriazolcarbonsäure*, $C_6H_9O_2N_3$, glänzende Schuppen (aus Bzl.), F. 131°, lieferte. (Gazz. chim. ital. **40.** I. 120—24. 16/3. 1910. [10/11. 1909.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**E. Oliveri-Mandalà**, *Über die Addition von Hydroxylamin an Acetylenderivate.* Vorläufige Mitteilung. (Gazz. chim. ital. **40.** I. 124—28. — C. **1909.** II. 1461.) ROTH-Cöthen.

**E. Kramer**, *Über Piperazinderivate.* Die von VAN DORP SOHN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28.** 68; C. **1909.** I. 1580) beschriebene *Piperazino-N-diessigsäure,* $C_8H_{14}O_4N_2$ (I.), bildet mit $H_2SO_4$ ein Sulfat von der Zus. $C_8H_{14}O_4N_2\cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Durch Erwärmen dieses Sulfats mit $H_2SO_4$ und Methyl- oder Äthylalkohol u. Zersetzen der gebildeten Estersulfate mit Alkali oder Carbonat unter Ä. oder Bzl. erhält man *Piperazino-N-diessigsäuredimethylester*, farblose Krystalle, F. 63°, l. in W., Ä., Bzl., und *Piperazino-N-diessigsäurediäthylester*, Krystalle, F. 47,5°, ll. in W., A., Ä. Beide Ester addieren je 1 Mol. $CH_3J$; das Jodmethylat des Methylesters, $C_{11}H_{21}O_4N_2J$, schm. bei 144—145°, das des Äthylesters, $C_{13}H_{25}O_4N_2J$, bei 143°.



Durch Reduktion von Piperazino-N-diacetonitril mit Na und A. erhält man *Piperazino-N-diäthylamin*, $C_8H_{20}N_4$ (II.), ein Amin, das wasserfrei bei 40—41° schm. und mit W. eine krystallisierte Verb. vom F. 63° liefert. — Chlorhydrat, $C_8H_{20}N_4\cdot 4HCl$, Krystalle, ll. in W. — Oxalat, $C_8H_{20}N_4\cdot 4C_2H_2O_4$, farblose Krystalle, wl. in k. W. — Pikrat, $C_8H_{20}O_4\cdot 4C_6H_3O_7N_3$, goldgelbe Schüppchen aus sd. W. — Mit Pikrylchlorid reagiert das Amin unter B. von *Dipikrylpiperazino-N-diäthylamin*, $[C_6H_2(NO_2)_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2$, braungelbe Krystalle aus Pyridin, Zersetzungspunkt ca. 238°, swl. in organischen Lösungsmitteln. — Unterwirft man Piperazin in wss. Lsg. bei Ggw. von Alkali der Einw. von Bromcyan, so entsteht

*N-Dicyanpiperazin*, $(NC \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2$, Blättchen aus A., F. 168°, wl. in W., unl. in Ä.; Reduktion dieses Nitrils mit Na und A. gibt *Piperazino-N-dimethylamin*, $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2$, Krystalle aus W. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 476—78. 8/12. [27/11.*] 1909.) HENLE.

**Th. Weyl**, *Weiteres über das Verhalten von Eiweißkörpern zu Aceton.* (Vgl. S. 1149.) *Quantitative Eiweißbestimmung in der Frauenmilch.* Diese erfolgt wie bei der Kuhmilch (vgl. a. a. O.); es wird bei 105° getrocknet. — Der Vf. zählt dann die in Aceton l. und nicht l. Proteine auf. Gefällt werden weiter Glykokollesterchlorhydrat, d-Alanin, d-Leucin, d-Cystin, l-Tyrosin, Glycyl-d-alanin, dl-Leucylalanin, sämtliche krystallinisch, Seidenpepton amorph, ferner Kreatinin amorph. — Die Fällbarkeit der Eiweißstoffe durch Aceton erklärt sich wohl am besten durch die Fällbarkeit der *Aminosäuren.* (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 246—50. 4/4. [1/3.] Org. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg-Berlin.) BLOCH.

**Emil Fischer** und **Reginald Boehner**, *Bildung von Prolin bei der Hydrolyse von Gelatine mit Baryt.* Die Vff. suchten zu entscheiden, ob das Prolin als primäres Spaltprod. der Proteine zu betrachten sei, oder sekundär aus anderen Spaltprodd. entsteht (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 604; C. **1906**. I. 1263) und LEVENE und BEATTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2060; C. **1906**. II. 263). Bei der Hydrolyse in saurer Lsg. war eine sekundäre B. aus $\alpha$-Amino-$\delta$-oxyvaleriansäure nicht ausgeschlossen, da letztere nach SÖRENSEN (C. r. d. l'Acad. des Trav. Lab. Carlsberg **6**. 137; C. **1905**. II. 398) beim Kochen mit HCl in Prolin übergeht. Die Verfasser haben daher *Gelatine* nochmals hydrolysiert unter Bedingungen, unter denen die Aminosäuren niemals mit freien Mineralsäuren in Berührung kommen, nämlich mit Barytwasser. Die Hydrolyse ist nach 3 Tagen scheinbar beendet; das Prolin wird dabei fast vollständig racemisiert und läßt sich ziemlich leicht in Form seines wl. Cu-Salzes isolieren. Die bei 100° getrocknete Gelatine (Golddruck) lieferte 7,6% Prolin, das ist fast $1^1/_2$-mal so viel als früher bei der Säurehydrolyse gefundene. Die Schätzung von SKRAUP und v. BIEHLER (Monatshefte f. Chemie **30**. 467; C. **1909**. II. 994) von 10,4% erscheint recht unsicher. Da obige Menge in alkal. Lsg. entsteht, so würde die $\alpha$-Amino-$\delta$-oxyvaleriansäure als primäres Prod. nicht in Betracht kommen, weil sie nach SÖRENSEN mit Baryt nicht in Prolin umgewandelt wird. Man muß zur Zeit daher annehmen, daß Prolin aus der Gelatine (u. wohl auch aus den anderen Proteinen) primär entsteht. — Die angegebene Methode der Best. des Prolins ist genauer und sicherer als der Umweg über die Ester; auch Casein wird durch Barytwasser bei 100° ohne Schwierigkeit hydrolysiert. — *Cu-Salz des rac. Prolins*, $Cu \cdot C_{10}H_{16}O_4N_2 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 327,75); Krystalle (aus wenig h. W.). (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 118 bis 123. 21/3. [9/2.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

## Physiologische Chemie.

**L. Piault**, *Über die Gegenwart von Stachyose in den unterirdischen Teilen einiger Pflanzen aus der Familie der Labiaten.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 236; C. **1909**. I. 1168.) Vf. hat durch Invertin in einer Reihe von Labiaten die Ggw. von Stachyose nachweisen können und diesen Zucker sodann aus den unterirdischen Teilen von Lamium album L., Stachys lanata, Stachys sylvatica L., Stachys recta L., Origanum vulgare L., Mentha sylvestris L., Ballota faetida L., Clinopodium vulgare L., Salvia splendens L. und Salvia pratensis L. in krystal-

linischem Zustande isoliert. Die erste Phase der Hydrolyse der Stachyose — B. von Lävulose und Manninotriose — läßt sich auch durch 15 Minuten langes Erhitzen von 2 g Stachyose mit 100 g 2‰ig. $H_2SO_4$ auf Wasserbadtemp. bewirken. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 248—55. 1/3. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

**K. Yoshimura**, *Über einige organische Basen des Kohls* (*Brassica oleracea, L.*). Das Auftreten von Aminosäuren und Basen bei der den Keimungsvorgang u. die Etiolierung begleitenden Eiweißzers. (vgl. SCHULZE, Ztschr. f. physiol. Ch. **47.** 507; C. **1906.** I. 1704) war in den inneren Teilen des Kohlkopfes infolge Mangels an genügend Kohlenhydraten und an Belichtung in höherem Maße zu erwarten, als in den äußeren Schichten. Es wurde gefunden, daß im Kohl nur 28% des gesamten N als Eiweiß-N u. etwa 71% als Nichteiweiß-N vorhanden sind. Zunächst wurde auf Basen geprüft; zu ihrer Darst. wurden 50 kg frischer, von den äußeren Blättern befreiter Kohl zerschnitten u. 2-mal stark gepreßt. Die hierbei erhaltenen 25 l Fl. wurden mit Bleiessig versetzt (Fällung von Eiweißstoffen, organischen SS. u. a.), das Filtrat mittels $H_2SO_4$ entbleit und dann die etwa 5% $H_2SO_4$ enthaltende Fl. mit 50%ig. Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wurde mit $H_2SO_4$ (5%ig.) gewaschen und nach dem Verteilen in W. wiederholt mit Barythydrat im Überschusse verrieben. Die vereinigten Filtrate wurden von Ba durch $CO_2$ befreit und im Vakuum eingedampft. Die erhaltene, alkal. reagierende Fl. wurde durch Behandlung mit $AgNO_3$ und Barythydrat in verschiedene Teile zerlegt, in denen sich verschiedene Basen nachweisen ließen. Es waren in 100 Tln. des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N enthalten:

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Durch $AgNO_3$ in neutraler Lsg. fällbarer N . . . . . | 9,27 % |
| 2. | „ $AgNO_3$ und Barythydrat fällbarer N . . . . . | 24,09 „ |
| 3. | „ „ „ „ nichtfällbarer N . . . | 66,64 „ |

Die Menge der nach 1. gefällten Basen, wohl Purinbasen, war zu weiterer Unters. zu gering; in der nach 2. erhaltenen Fällung wurden Histidin und Arginin nachgewiesen, und in der Fällung unter 3. Lysin und Cholin. Ggw. von Betain war darin nicht sicher nachweisbar. Es wurden gewonnen aus 50 kg frischen Kohls: Histidin, Menge nicht bestimmt, Arginin 0,7 g, Lysin 0,2 g, Cholin 0,3 g. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19.** 253—56. 1/3. [5/1.] Morioko [Japan]. Chem. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) RÜHLE.

**K. Yoshimura**, *Über das Eiweiß aus Samen von Pinus Koraiensis Sieb. et Zucc.* Die geschälten Samen enthielten 11,19% W.; die Trockensubstanz bestand in % aus: Rohprotein (Gesamt-N × 6,25) 14,785, Rohfett 73,877, Asche 2,595, Gesamt-N 2,624, Eiweiß-N 2,366, Nichteiweiß-N 0,258. Das Eiweiß wurde aus den Samen nach RITTHAUSEN dargestellt. Es wurde fein gepulvert, mit 25%ig. $H_2SO_4$ am Rückflußkühler etwa 20 Stdn. gekocht, dann vom unl. Rückstande abfiltriert u. das Filtrat mit dem 4-fachen Volumen W. verd. Die Unters. eines Teiles dieser Lsg. ergab, daß in % der Gesamt-N des Eiweißes unl. in 25%ig. $H_2SO_4$ 1,31% N, l. 98,69% N waren; von letzterem waren $NH_3$-Stickstoff 6,86%, durch Phosphorwolframsäure fällbar 40,44%, N in anderer Bindungsform 51,39%. Die 40,44% N bestanden aus 8,43% Histidin-N, 75,47% Arginin-N und 16,10% Lysin-N. Die quantitative Best. der organischen Basen geschah nach dem KOSSELschen Verf. I. Isolierung von Tyrosin, Leucin und Glutaminsäure. Die durch Kochen von 50 g getrocknetem Eiweiß mit 400 ccm 25%ig. $H_2SO_4$ erhaltene Lsg. wurde mit Barythydrat neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingeengt. Es schied sich zunächst Tyrosin, bei weiterem Einengen Leucin und Glutaminsäure aus. Gewonnen wurden aus 100 g getrocknetem Eiweiß: 2,50 g Tyrosin, 11,40 g Leucin,

2,70 g Glutaminsäure. — II. Isolierung der organischen Basen. 100 g getrocknetes Eiweiß wurden mit 600 ccm 25%ig. $H_2SO_4$ gekocht, die Lsg. mit W. verd. und mit Phosphorwolframsäure gefällt; der Nd. wurde mit Barythydrat zerlegt, die alkal. Fl. mit $CO_2$ gesättigt u. mit einer gesättigten, wss. Lsg. von $HgCl_2$ gefällt. Im Nd. war Histidin enthalten, im Filtrate vom Nd. konnte mittels $AgNO_3$ und Barythydrat Arginin gefällt u. im Filtrate von diesem Lysin nachgewiesen werden. Aus 100 g Eiweiß wurden gewonnen: Histidin 0,53 g (berechnet aus dem N-Gehalte 2,03 g), Arginin 7,05 g (ber. 15,00 g), Lysin 0,89 g (ber. 5,31 g). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 257—60. 1/3. [5/1.] Morioko [Japan]. Chem. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) RÜHLE.

T. Chrząszcz und S. Pierożek, *Untersuchung über Amylase.* Zweite Mitteilung. *Vergleichsstudium der Bestimmungsmethoden der Stärkeverflüssigungskraft der Amylase, sowie Untersuchungen ihres Verhaltens in verschiedenen Temperaturen* (vgl. S. 288). Infolge der vielen Widersprüche in den Angaben früherer Autoren erscheint es notwendig, die *Methoden zur Best. des Stärkeverflüssigungsvermögens* zu vergleichen. Die Methode von EFFRONT (Les Enzymes, S. 228), welche die Verflüssigung bei 80° vornimmt, ist nicht hinreichend genau und weniger empfindlich als die von CHRZĄSZCZ angegebene, die bei 65° arbeitet. Das Optimum der Temp. liegt zwischen 60 und 65°, wahrscheinlich näher an 65°. — Zur Bereitung des Malzauszuges wurde zerquetschtes Malz (bezw. Getreide) mit der 20-fachen Menge W. 1 Stde. bei Zimmertemp. geschüttelt. Außer diesem „5%ig. Auszug" wurden auch 4-, 3-, 1- und 0,5%ig. Auszüge benutzt.

Die Methode von LINTNER und SOLLIED (Ztschr. f. ges. Brauwesen **26**. 329; C. **1903**. II. 152) gibt für Tempp. von 55—75° fast gleiche Verflüssigung; am günstigsten erscheint die Temp. von 60—65°, über 75° wird die Wrkg. schwächer, über 90° hört sie ganz auf. Die Methode ist empfindlich und genau, durch Anwendung kleinerer Mengen Stärke wird die Empfindlichkeit noch gehoben.

Die von POLLAK (Wchschr. f. Brauerei **1903**. 595) angegebene Methode beruht darauf, daß ein Tropfen konz. NaOH oder KOH in dem mit Malzauszug versetzten Stärkekleister völlig auseinanderfließt, wenn die Stärke gelöst ist, im umgekehrten Falle dagegen in unveränderter Form zu Boden fällt. Die sehr empfindliche Methode gewinnt noch außerordentlich an Genauigkeit, wenn man statt nach POLLAK bei 37° bei 60—65° arbeitet. — Roggenauszug, mit Hilfe dieser Methode untersucht, zeigte ebenfalls das Optimum der Verflüssigung bei 60—65°, jedoch im Gegensatz zu Malzauszügen ein starkes Abfallen der Verflüssigung bei niederen Tempp., während höhere Tempp. günstig wirken. Auch hier zeigte sich die schützende Wrkg. der Stärke. — Außer im Roggen konnte in Weizen, Gerste, Hirse, Mais, Hafer, Bohnen, Buchweizen, Gartenbohnen Amylase nachgewiesen werden, die wahrscheinlich überall da auftritt, wo Stärke in der Natur vorkommt.

Die von FERNBACH und WOLFF (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1403) angegebene Viscositätsmethode, welche auf der Best. der Ausflußgeschwindigkeit des gel. Stärkekleisters beruht, haben Vff. durch Benutzung eines (im Original abgebildeten) *App. zur Best. der Viscosität bei verschiedenen Tempp.* modifiziert. Die Methode erwies sich als genau und empfindlich, besonders, wenn man auf 100 ccm 4%ig. Stärkekleister 2 ccm des Auszuges verwendete. Optimaltemp. 60—65°, niedrige Tempp. wirken ungünstig. — Von allen Methoden ist die von EFFRONT am wenigsten genau, am besten die von POLLAK und FERNBACH-WOLFF mit den Modifikationen der Vff. Technischen Zwecken entspricht am besten die Methode von LINTNER und SOLLIED, abgeändert nach CHRZĄSZCZ. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 66—67. 17/2. 98—99. 3/3. 132—36. 24/3. 145—46. 31/3.; Wchschr.

f. Brauerei **27**. 151—53. 26/3. 163—66. 2/4. 175. 9/4. Dublany. Lab. der Versuchsstat. für Gärungsgewerbe u. der Brennereischule.) PINNER.

**R. Otto** und **W. D. Kooper**, *Beiträge zur Kenntnis des Nachreifens von Früchten. II.* (Vgl. S. 844.) Bei der Mispel (Mespilus germanica) fand nach dem Gefrieren und 8-tägigem Lagern im teigigen Zustande im Gegensatze zu den Schlehen (l. c.) eine bedeutende Abnahme sowohl des Säure-, als auch des Zucker- und N-Gehaltes statt. Bei den japanischen Quitten (Cydonia japonica) änderte sich bei längerem Lagern (7 Tagen) die Zus. infolge geringer Wasser-, aber starker Zuckerabnahme, während die sehr hohen Säure- und Tanningehalte sich nur verhältnismäßig wenig änderten, erst bei weiterem Lagern (noch 11 Tage) nahmen auch Säure- und Tanningehalt stark ab. Hinsichtlich der Untersuchungsergebnisse von Mehlbeeren, Eberesche und Kornelkirsche, sämtlich in überreifem Zustande analysiert, sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 328—30. 15/3. [22/1.] Proskau. Chem. Abt. d. Vers.-Stat. d. Kgl. Pomolog. Inst.) RÜHLE.

**G. André**, *Über die Entwicklung einer Zwiebelpflanze. Schwankungen des Gewichts der Trockensubstanz.* Speisezwiebeln mittleren Umfanges, welche im April in gute Erde eingesetzt worden waren, wurden im Laufe ihrer Entw. nicht nur nicht erschöpft, sondern trieben sogar, in dem Maße wie sie größer wurden, und ihr Trockengewicht zunahm, einen Schaft mit Blüten und Früchten. Wenn auch die Zwiebel in der ersten Zeit ihrer Entw. etwas an Gewicht abnahm, um sich insbesondere an der Ernährung des oberirdischen Teiles der Pflanze zu beteiligen, so ersetzte die Assimilationstätigkeit dieses Teiles ihr bald die ihr im Anfang entzogenen Substanzen. Bis zur Zeit der Samenreife hatte sich das Gewicht der Zwiebel nahezu vervierfacht. Der oberirdische Teil der Pflanze hatte also zu derselben Zeit, wo sich die Samen bildeten u. reiften, auch der Zwiebel Substanz zugeführt. Vf. hat diese Ernährungserscheinungen, die zu einem großen Teil auf die Zus. und Güte des Bodens zurückzuführen sein dürften, studiert, indem er die Schwankungen des Trockengewichts, des N- und Aschegehalts des ober- und unterirdischen Teiles der Pflanze in verschiedenen Entwicklungsperioden bestimmte. Die Resultate waren folgende:

Zur Zeit der Blüte erreichen die Trockensubstanz und der Wassergehalt ihr Maximum, zur Zeit der Samenreife hat das Gewicht beider etwas abgenommen. Diese Abnahme an Trockensubstanz ist auf Rechnung der Atmungsvorgänge zu setzen. Der Wassergehalt bleibt während der ganzen Vegetationsperiode stets ein sehr hoher. Von der Blütezeit ab bis zur Samenreife scheint die Substanzwanderung zwischen dem unter- und oberirdischen Teil der Pflanze allmählich aufzuhören; die Pflanze verbraucht also für die Samenreife die in ihrem Schaft enthaltenen Reservestoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 545—47. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**Th. Bokorny**, *Über die Glucoside.* Der Vf. studierte das Verhalten der *Glucoside zur lebenden Zelle*, um den Zweck ihrer B. in den Pflanzen zu ergründen. Wurden *Arbutin-* und *Salicinlsgg.* mit lebender gärkräftiger Hefe (1 g Hefe und 100 g 1 %ig. Glucosidlsg.) zusammengebracht, einmal unter Zusatz von Enzym, das andere Mal ohne diesen Zusatz, so war erst nach zehntägigem Stehen bei den Verss. mit Enzymzusatz deutlich Gärgeruch wahrzunehmen, der sicher von einer sehr langsamen Spaltung des Glucosids u. Vergärung der abgespaltenen Hexose durch die Hefe herrührte. Ohne Enzymzusatz war keine Veränderng zu bemerken, weil das Glucosid in die Hefenzelle gar nicht eindrang. Nur bei Salicin veränderte sich die Fl. anderweitig, indem sich reichlich Bakterien einstellten. Es ist nach diesen

Verss. an Hefe die Schwerdiosmierbarkeit der beiden Glucoside (entsprechend PFEFFER) anzunehmen. — Bei aromatischen Spaltprodd. der Glucoside, wie z. B. der Benzoesäure aus dem Populin (Benzoylsalicin), dürfte eine Weiterverarbeitung nicht unmöglich sein. Der Vf. bespricht dann die Mittel, deren sich die Pflanze bedient, um ihre Ernährungsziele zu erreichen. (Chem.-Ztg. **34**. 1—2. 4/1.) ALEFELD.

**Th. Bokorny**, *Assimilation von Pentosen und Pentiten durch Pflanzen.* Vf. erhielt bei Hefenernährungsverss., wobei nur eine Spur Hefe in die Nährlsg. gegeben wurde, bei den Pentosen *Xylose* u. *Arabinose* ein positives Resultat; ebenso bei Bakterien. *Arabinose* lieferte in 2%ig. Auflösung bei 4tägigem Aufenthalt im Brutofen eine Bakterienvegetation, die aus lauter ziemlich langen Stäbchen bestand; die Vegetation war nicht so stark wie bei *Lävulose*. *Xylose* ergab bei gleicher Versuchsanstellung eine Bakterienvegetation, die aus sehr kleinen Spaltpilzen bestand und weit geringer war als bei einem gleichzeitig angestellten *Sorbose*versuch. (Chem.-Ztg. **34**. 220—21. 3/3.) ALEFELD.

**Heinrich Davidsohn**, *Über den Einfluß der Inaktivierung und stärkerer Erhitzung auf die Alkalität des Serums.* Die Rk. des Serums wird, wenn das Entweichen von $CO_2$ durch geeignete Maßnahmen verhindert wird, durch vorausgehende Erwärmung bis 100° nicht geändert, also auch nicht beim Inaktivieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5**. 182—85. 26/3. [1/2.] Berlin. Biolog. Lab. Städt. Krankenh. Am Urban.) PROSKAUER.

**R. Doerr** und **J. Moldovan**, *Analyse des Präcipitationsphänomens mit Hilfe der anaphylaktischen Reaktion.* Artspezifisches körperfremdes Eiweiß ist ein Antigen, welches man je nach der Art der Beobachtung seiner Wrkg. als „*Präcipitinogen*" oder „*Anaphylaktogen*" bezeichnet. Bei der Präcipitinreaktion in vitro findet ein Verbrauch dieses Antigens statt, der bei geeigneten Mengenverhältnissen so restlos sein kann, daß die überaus feine Prüfung durch Sensibilisierung von Meerschweinchen negativ ausfällt. Bei ungünstigeren Proportionen von artspezifischem Eiweißantigen und Präcipitin läßt sich auf demselben Wege die beträchtliche Reduktion des ersteren erweisen. Das Präcipitin ist mit dem artspezifischen Eiweißkomplex des Immunserums sicher nicht identisch, haftet aber wahrscheinlich innig an demselben, ohne die Artspezifität zu beeinflussen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5**. 125—41. 26/3. [28/1.] Wien. Bakteriol. Lab. d. K. K. Militärsanitätskomitees.) PROSKAUER.

**R. Doerr** und **J. Moldovan**, *Beiträge zur Lehre von der Anaphylaxie.* Die bisher übliche Methode der Präcipitinauswertung reicht nicht aus, um geringe Mengen von Präcipitin in einem Serum nachzuweisen. Darauf sind wenigstens zum Teil, vielleicht ganz, jene Angaben zurückzuführen, daß es Antieiweißsera gibt, welche zwar passiv anaphylaktisieren, aber kein Präcipitin enthalten. Vff. zeigen, daß bei geeigneten Reaktionsverhältnissen in jedem Falle reaktionskörperhaltige Sera auch präcipitieren. Die Minimalmengen, welche noch unter Niederschlagsbildung reagieren und im Meerschweinchenkörper noch den anaphylaktischen Zustand erzeugen, sind gleich. Auch der durch Injektion fertiger Präcipitate hervorgerufene anaphylaktische Symptomkomplex ist von Komplementschwund begleitet. Die Giftigkeit der Präcipitate hängt von dem gegenseitigen Mengenverhältnis von Antigen und Antiserum ab, und zwar in gleicher Weise, wie die Präcipitation in vitro.

Die nach Injektion cytotoxischer Sera beobachteten Erscheinungen sind nicht nur äußerlich, sondern im Wesen mit der Anaphylaxie identisch. Als Antigen

fungieren hier Teile des Protoplasmas der lebenden Zelle. In den Erythrocyten findet keine B. oder Anhäufung anaphylaktischer Reaktionskörper statt; für die Leukocyten ist dies fraglich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experim. Therap. I. Tl. 5. 161—81. 26/3. [31/1.] Wien. Bakter. Lab. der K. und K. Militärsanitätskomitees.) PROSKAUER.

**M. v. Eisler** und **M. Laub**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Avidität der Agglutinine.* Die Agglutinine im n. Serum besitzen zum Unterschiede von Immunagglutininen gleiche Avidität. Das Erhitzen der n. Sera kann eine beträchtliche Abnahme der Avidität zur Folge haben. In anderen Fällen aber tritt trotz beträchtlicher Agglutininverluste keine Abnahme der Avidität im erhitzten Serum ein, es kann sogar möglicherweise durch das Erhitzen eine Steigerung der Avidität zustande kommen. Die Extraktion n. Rindersera mit Ä. hat weder auf den Agglutiningehalt, noch auf die Avidität der Sera einen Einfluß. Die untersuchten *Typhusimmunsera* wurden weder durch Erhitzen, noch durch die Ätherbehandlung in ihrer Avidität verändert. Verss., in denen mit Typhus immunisierte Kaninchen nach Aufhören der spezifischen Immunisierung mit Pyrogallol oder glykocholsaurem Natrium injiziert wurden, ergaben kein deutliches Resultat in der Richtung, daß die erwähnten beiden Substanzen eine Steigerung der Avidität bewirken könnten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 5. 248—63. 26/3. [2/2.] Wien. Staatl. serotherapeut. Inst.) PROSKAUER.

**A. Heiduschka** und **E. Rheinberger**, *Über Lebertranfettsäuren.* Beim Stehen einer Mischung in Chlf. gel. Lebertranfettsäuren mit überschüssiger HÜBLscher Jodlsg. schied sich ein weißes, krystallinisches, in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln außerordentlich swl. Prod. aus. Dieser Stoff ist wahrscheinlich die *Chlorjodverbindung der Terapinsäure*, der die Formel $C_{17}H_{26}O_2(ClJ)_4$ zukommt. Beim Überleiten von Cl bei 50° über diese Verb. entsteht eine braune M., aus der sich farblose Krystalle vom F. 62° isolieren lassen. Dieser Stoff ist in W. unl., in A. swl. und in Chlf. ll. Seiner Entstehung u. seinen Analysenresultaten nach ist es die *Octochlorterapinsäure*, $C_{17}H_{26}O_2Cl_8$. (Pharm. Zentralhalle 51. 203—4. 17/3. München. Lab. f. ang. Chemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

**Julius Bauer**, *Untersuchungen über die antiproteolytisch wirkende Substanz im Harn und Serum. Antitrypsin* ist keine einheitliche Substanz, sondern seine antitryptische, bezw. antiproteolytische Wrkg. kann auf verschiedene kolloidale Substanzen zurückgeführt werden. Das „Antitrypsin" des n. Harnes (DÖBLIN, S. 290. 291) scheint nicht identisch zu sein mit dem bei gewissen Krankheiten im Harn auftretenden Antitrypsin, während dieses letztere wahrscheinlich mit dem Serumantitrypsin identisch ist. Die Annahme, daß das Antitrypsin ein echtes Antiferment ist, ist schon wegen seiner Thermostabilität hinfällig. Dagegen erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die antitryptische Wrkg. des Serums auf Lipoideiweißverbb. zurückzuführen ist. Durch experimentelle Erzeugung von Nephrititis gelingt es, eine Antitrypsinausscheidung oder -vermehrung im Harn zu erzielen. Eine Vermehrung des Serumantitrypsins in kurzer Zeit konnte durch Injektionen von Trypsin, sowie von Leukofermantin nicht bewirkt werden; nach Uretherenunterbindung oder Nierenexstirpation tritt sowohl bei nephritischen, wie auch bei normalen Tieren Antitrypsinvermehrung im Serum auf. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 5. 186—200 26/3. [1/2.] Wien. Inst. f. allgem. u. experim. Patholog. und III. med. Klinik.) PROSKAUER.

**Ernst J. Lesser**, *Chemische Prozesse bei Regenwürmern. III. Über anoxybiotische Zersetzung des Glykogens* (vgl. Ztschr. f. Biologie 52. 282; C. 1909. I. 1773.)

Anoxybiotisch läßt sich bei Regenwürmern eine starke Zers. des *Glykogens* nachweisen, die das 6-fache der oxybiotischen betragen kann. Das Glykogen ist daher als Muttersubstanz der bei der Anoxybiose auftretenden $CO_2$ und Fettsäuren anzusehen. Es verschwindet indes etwa die doppelte Menge Glykogen als der entstehenden $CO_2$ und Fettsäure entspricht. Die Abnahme des Glykogens bei 6-stdg. Versuchsdauer u. Zimmertemp. betrug zwischen 5 u. 37% des anfangs vorhandenen Glykogens. — $CH_4$ und $H_2$ lassen sich anoxybiotisch nicht nachweisen. (Ztschr. f. Biologie **53**. 533—44. 5/3. Halle a/S. Physiolog. Inst.) Rona.

L. **Blum**, *Über den Abbau von Fettsäuren im Organismus und über die gegenseitigen Beziehungen der Acetonkörper.* Aus der *Acetessigsäure* entsteht sowohl beim Hunde als beim Menschen (normal und bei leichtem Diabetes) *l-β-Oxybuttersäure.* Beim Abbau von Fettsäuren (Butter-, Capron-, Isovaleriansäure) tritt beim n. Tiere intermediär Acetessigsäure auf, aus der sekundär l-β-Oxybuttersäure entsteht. β-Oxybuttersäure wird beim n. Tiere nicht über Acetessigsäure abgebaut. Der weitergehende Abbau der β-Oxybuttersäure ist wahrscheinlich eine Folge einer Erkrankung der Leberzellen; der Glykogenreichtum der Leber ist hierfür nicht allein maßgebend. *Crotonsäure* geht unter Wasseraufnahme in β-Oxybuttersäure über. Überlebende Leber vom n. Hunde vermag Acetessigsäure zu l-β-Oxybuttersäure zu reduzieren. Diese wirkt im Vergleich vielen anderen Fettsäuren nur wenig toxisch. Die auf ihre spezifische Giftigkeit begründete Theorie des Coma diabeticum (von Noorden, Lépine) läßt sich mit dieser Tatsache schwer in Einklang bringen. (Münch. med. Wchschr. **57**. 683—85. 29/3. Straßburg. Med. Klinik.) Proskauer.

**Rudolf Höber**, *Physiologische Neutralsalzwirkungen.* (Biochem. Ztschr. **14**. 209; 17. 518; C. **1909**. I. 92; II. 300). Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisher gefundenen Tatsachen über die physiologischen Wrkgg. der neutralen Alkalisalze und der organischen Neutralsalze vom Typus der Alkalisalze. Tabellarisch zusammengestellt findet man für die Wrkg. der anorganischen Neutralsalze folgendes:

| Wirkung | Kationen | Anionen |
|---|---|---|
| 1. Begünstigung der Hämolyse | K>Rb>Cs>Na, Li | J>$NO_3$, Br>Cl>$SO_4$ |
| 2. Verminderung der Flimmerschicht | Li>Cs>Na>Rb>K | J, Br>$NO_3$>Cl, $SO_4$ |
| 3. Herabsetzung der Muskelerregbarkeit | K>Rb>Cs>Na>Li | $SO_4$>Cl>Br, $NO_3$>J |
| 4. Erzeugung eines Ruhestromes | K>Rb>Cs>Na>Li | $SO_4$>Cl>Br>$NO_3$, J |

Auch bei den organischen Neutralsalzen findet man, daß die Ionen fast durchweg in allen Reihen die gleiche Stellung zueinander einnehmen. Bemerkenswert ist es, daß in manchen Fällen die Reihen im Verhältnis zu den anderen Fällen den umgekehrten Verlauf nehmen. — Ein Vergleich mit einer Anzahl physikochemischer Ionenwrkgg. zeigt, daß auch bei letzteren dieselbe Reihefolge zu beobachten ist, wie auch das V. gelegentlicher Umkehrungen der Reihen. Die Kationen ordnen sich meist, aber nicht durchweg, nach der Reihe der Atomgewichte. Im allgemeinen sind die physiologischen Neutralsalzwrkgg. speziell mit den physikochemischen Neutralsalzwrkgg. auf kolloidale Systeme in Parallele zu stellen. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. Arrhenius-Festband. 134—45. 1/3. 1909. Kiel. Rona.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. **Sarthou**, *Über den Durchgang der Anaeroxydase der rohen Kuhmilch durch die porösen Wandungen.* (Vgl. Bordas und Touplain, S. 374.) Vf. weist nach,

daß bei einer geeigneten Abänderung in der Herst. des Lactoserums das Enzym durch das Porzellanfilter hindurchgeht und mit Guajacol und p-Phenylendiamin in Ggw. von $H_2O_2$ positive Rkk. gibt. Gibt man z. B. zu 250 ccm roher Kuhmilch einige Tropfen 10%ig. Milchsäure, erwärmt unter Rühren auf 40—45°, filtriert das Lactoserum durch Papier ab, versetzt es mit 30 ccm 10%ig. $CaCl_2$-Lsg. und darauf tropfenweise unter Rühren mit 20 ccm 10%ig. Natriumphosphatlsg., läßt 24 Stdn. stehen und filtriert das klare Lactoserum von neuem durch Papier, so erhält man eine Fl., $D.^{15}$ 1,025, mit 0,396% freier Milchsäure, die nach dem Filtrieren durch Porzellan in Ggw. von $H_2O_2$ mit p-Phenylendiamin eine violette, mit Guajacol eine braune Färbung gibt. Behandelt man die rohe Milch direkt mit $CaCl_2$ und Na-Phosphat, so erhält man ein Lactoserum, welches nach dem Filtrieren durch Papier aktiv, nach dem Filtrieren durch Porzellan aber inaktiv ist. Das Gleiche ist der Fall, wenn man das Casein durch Milchsäure fällt und darauf 10%ig. Na-Phosphatlsg. oder physiologische Kochsalzlsg. oder ein Gemisch dieser beiden Lsgg. zusetzt. Erhitzt man zwei derartige Sera, welche nach dem Filtrieren durch Papier positive Rkk. geben, von denen das eine aber beim Filtrieren durch Porzellan inaktiv wird, so werden beide Sera bei 48° trübe, scheiden dann bei steigender Temp. einen Teil ihres l. Caseins ab und verlieren bei 77° ihre oxydierenden Eigenschaften gegenüber p-Phenylendiamin und Guajacol. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 245—47. 1/3. Bougie. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

**Richard Berger**, *Kolloide als Konservierungsmittel.* Zusammenfassende Darst. über die *Konservierung von Eiern*, besonders mittels *Wasserglas.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6.** 172—74. 25/2. Cleveland [Ohio].) GROSCHUFF.

**J. Mayrhofer**, *Rheinhessische Moste des Jahrganges 1909.* Es wurden 1101 Proben aus 157 Gemarkungen, meist kleinere u. mittlere Lagen, untersucht. Die Qualität der Moste ist eine geringe, u. der Jahrgang 1909 somit ein kleiner Jahrgang. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19.** 335—38. 15/3. [17/2.] Chem. Unters.-Amt f. d. Prov. Rheinhessen.) RÜHLE.

**C. Griebel**, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Preißelbeeren, Moosbeeren und Kranbeeren.* (Vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17.** 65; C. **1909.** I. 676.) Wird Preißelbeersaft vorsichtig mit alkoh. KOH übersättigt, so tritt schnell Geruch nach Benzoesäureäthylester auf, der nach einigen Min. verschwindet; bei Moos- und Kranbeeren ist der gleiche Geruch, nur viel schwächer zu beobachten. Da nach Entfernung der freien Benzoesäure aus den Säften neue Mengen von Benzoesäure durch Zusatz von Alkali gewonnen werden, so muß ein Teil der S. esterartig, und zwar glykosidisch gebunden sein. Diese Verb. wird durch verd. Mineralsäuren auch beim Kochen nur unvollständig zers., mit verd. Laugen schon bei gewöhnlicher Temp. a) Bestimmung der freien Benzoesäure. 50 g der Beeren oder des Saftes werden mit Wasserdampf destilliert, bis 1,5 l Fl. übergegangen sind; der Kolbeninhalt soll gegen Ende der Dest. möglichst konz. sein. Das Destillat wird 4-mal mit je 250 ccm einer Mischung gleicher Teile Ä. u. PAe. ausgeschüttelt. Die größte Menge des Äthergemisches wird abdestilliert und der Rest im Luftstrom bei gewöhnlicher Temp. verjagt. Die erhaltene Benzoesäure wird zu weiterer Reinigung von wenig harzigen Stoffen in 30—50 ccm h. W. gel., die Lsg. filtriert und mit $^1/_{10}$-n. KOH titriert; 1 ccm = 0,0122 g S. b) Bestimmung der Glykosidbenzoesäure. Der bei a) verbliebene Destillationsrückstand wird nach dem Erkalten fast mit Alkalilauge neutralisiert u. dann so viel konz. Lauge hinzugefügt, daß die Fl. etwa 2% Alkalihydroxyd enthält. Nach 15 Min. wird mit konz. $P_2O_5$ übersättigt und wie

bei a) verfahren. Die Bestimmung der übrigen Bestandteile geschah nach bekannten Verff. Saccharose scheint in reifen Beeren nicht vorzukommen. Die freie S. wurde nach Abzug der Benzoesäure auf wasserfreie Citronensäure umgerechnet, die vorwiegend in den drei Vacciniumarten vorkommt. Äpfelsäure wurde nach JÖRGENSEN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 241; C. **1907**. I. 1224) in wesentlich geringeren Mengen als Citronensäure gefunden. An Benzoesäure wurden gefunden in:

| | gesamt | frei | Glykosidbenzoesäure |
|---|---|---|---|
| Preißelbeeren . . . . . | 0,088—0,224 % | 0,054—0,144 % | 0,034—0,124 % |
| Moos- und Kranbeeren . . | 0,021—0,061 „ | 0,011—0,041 „ | 0,009—0,02 „ |

Besonders gering ist der Gehalt an freier Benzoesäure in den finnischen Moosbeeren, womit die geringere Haltbarkeit des daraus hergestellten Kompotts erklärt ist. Die Preißelbeeren haben einen höheren Zuckergehalt und niedrigeren Säuregehalt als die Moos- und Kranbeeren; der Gehalt an Pektinstoffen scheint dagegen bei letzteren erheblich höher als bei Preißelbeeren zu sein. Alle drei Beeren besitzen einen relativ hohen Gehalt an Mn wie die Heidelbeeren. Die zuckerreichsten Beeren enthalten auch am meisten Benzoesäure. Die B. der freien u. gebundenen Benzoesäure setzt erst bei Beginn der Rotfärbung ein, und es scheint der Ester aus der freien S. zu entstehen, worauf auch die Zunahme der gebundenen S. und die entsprechende Abnahme der freien S. in den Säften im Vergleiche mit den entsprechenden Werten der Beeren, aus denen die Säfte gepreßt wurden, deutet; über die Ursachen dieser nachträglichen Veresterung, die auch beim Stehen zerquetschter Preißelbeeren vor sich geht, ist nichts bekannt.

Das benzoesäurehaltige Glykosid: *Vacciniin*. Seine *Reindarst.* stützt sich darauf, daß es in h. Essigäther l. ist und durch Bleiessig nicht gefällt wird. Dem kaltgepreßten, filtrierten Safte wird nach mehrtägigem Stehen mittels Ä. die freie Benzoesäure entzogen. Nach dem Verjagen des gel. Ä. durch Erwärmen des Saftes wird der Saft 3-mal mit h. Essigäther ausgeschüttelt, der außer Gerb- und Farbstoffen die Hauptmenge des Esters aufnimmt. Nach dem Abdestillieren des Essigäthers wird der Rückstand in W. gel. und mit Bleiessig in geringem Überschusse gefällt. Nach dem Entbleien des Filtrates mittels $H_2S$ wird im Vakuum eingedampft. Die Bleibehandlung muß meist wiederholt werden. Das erhaltene Rohglykosid ist durch wiederholtes Ausschütteln seiner wss. Lsg. mit Essigäther und Ausschütteln dieses mit W. und Verdunsten im Vakuum zu reinigen. Das so aus Preißelbeeren erhaltene Glykosid ist in der Hitze ein zähflüssiger, geruchloser, fast farbloser Sirup, der beim Erkalten im Exsiccator erhärtet. Es ist ll. in W., A. und Essigäther, unl. in Ä.; der Geschmack ist kratzend und bitterlich; die wss. Lsg. reagiert neutral, Bleiessig gibt erst auf Zusatz von $NH_3$ einen weißen Nd. FEHLINGsche Lsg., $AgNO_3$ und Kupferacetat werden in der Hitze reduziert. Beim Erhitzen im Reagensglase sublimiert unter Caramelbildung Benzoesäure. Sehr geringe Mengen des Glykosids in wss. Lsg. entwickeln nach Zusatz von wenig alkoh. KOH Geruch nach Benzoesäureäthylester (Nachweis von Preißelbeersaft in anderen Fruchtsäften). 1%ig. Alkalilauge spaltet sofort quantitativ, 5%ig. $H_2SO_4$ erst nach längerem Kochen. $[\alpha]_D = +48^0$. Die Unters. der Spaltungsprodd. ergab Benzoesäure und d-Glykose; dem Vacciniin kommt nach der Analyse die Formel $C_6H_{11}O_6(C_6H_5 \cdot CO)$ zu. Die wss. Lsg. des Glykosids 1 : 20 gibt mit Natriumacetat u. Phenylhydrazin einen Krystallbrei von feinen Nädelchen, die durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt werden; sie besitzen eine strohgelbe Farbe und schm. ohne Zers. bei 135—136°. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_6H_{11}(C_6H_5 \cdot CO)O_5(N_2HC_6H_5)$. Die Verb. scheint demnach ein Hydrazon zu sein; ein Beweis hierfür konnte bei den geringen Substanzmengen nicht erbracht werden.

Dies Verhalten gegen Phenylhydrazin und die reduzierende Wrkg. in neutraler Lsg. gegen Ag- und Cu-Salze beweisen die Ggw. der Zuckeraldehydgruppe im Molekül. Da es außerdem nicht gelingt, ein Osazon des Glykosids herzustellen, so kommt dem Vacciniin vielleicht folgende Strukturformel zu: $CH_2 \cdot OH—(CH \cdot OH)_3—CH \cdot OO \cdot C \cdot C_6H_5—CHO$.

Das Vacciniin ist in reifen Preißelbeeren im Durchschnitt zu etwa 0,1% enthalten. Das dem Verhalten des Vacciniins aus Preißelbeeren gleiche Verhalten der in Moos- und Kranbeeren vorkommenden Glykosidbenzoesäure läßt vermuten, daß auch diese Beeren das Vacciniin enthalten, obwohl es aus ihnen noch nicht rein dargestellt worden ist. Das Vacciniin wirkt nicht gärungshemmend, so daß nur die freie Benzoesäure die Haltbarkeit der Preißelbeerzubereitungen bedingt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 241—52. 1/3. [5/1.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußm., sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**Hoger**, *Auf bakterieller Grundlage beruhende Diphtheriepräparate.* Es wird über die Herst. und Anwendung von Diphtherieheilserum, Antidiphtherin KLEBS, MARTINsche Pastillen, Serum gegen Diphtherie u. Streptokokken und Pyocyanase berichtet. (Pharm. Zentralhalle **51**. 244—47. 31/3.) HEIDUSCHKA.

**Arthur Moses**, *Über den Nachweis von Antigen und Antikörpern durch Komplementablenkung.* Die Arbeit behandelt die Verwendbarkeit der Komplementablenkung außer bei der Syphilis auch noch bei 9 Typhus-, 38 Pest- u. 3 Dysenteriefällen, sowie bei den nach Infektionen mit Chlamydozoen eintretenden Krankheiten, der Vaccine, Variola, Hydrophobie, Trachom, Epithelioma contagiosa der Tauben- und Hühnerpest. (Memorias do Inst. Oswaldo Cruz **1**. 109—23. Aug. 1909. Rio de Janeiro. Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

**Luigi Vicenzo Camurri**, *Einige Betrachtungen über die Pathogenese und die Bekämpfung der Pellagra.* Einige Hyphomyceten, vorwiegend Aspergillen u. Penicillien, erzeugen Gifte, welche bei den Versuchstieren ein Krankheitsbild hervorrufen, das sehr dem gewöhnlichen Symptomenkomplex der Pellagrakranken nahekommt. Die genannten Pilze finden im Mais einen sehr günstigen Nährboden, können sich aber auch in anderen Substraten entwickeln. Die sog. *pellagrogenen Gifte* befinden sich fast ausschließlich im Substrat. Die aus den *Mycelienzellen dieser Pilze herstammenden Enzyme* sind höchstwahrscheinlich nichts anderes, als die pellagrogenen Gifte; sie verändern den Mais und beeinträchtigen erheblich seine Nährkraft. Die sicher sterilen, sporen- und mycelienfreien, die Enzyme enthaltenden filtrierten Infusionen von verdorbenem Mais sind stark giftig.

Die Enzyme kann man nach Maßgabe der Rkk., die sie bewirken, in drei Gruppen teilen: Hydrolasen, Oxydasen, Reductasen.. Die Gruppe der proteolytischen Enzyme (*Hydrolasen*) ist in qualitativer und quantitativer Hinsicht die wichtigste. Dieselben wandeln die Proteide und ihre Derivate in Peptone und Albumosen um u. wirken unter günstigen Bedingungen, wie im Falle des Mais, auf diese Umwandlungsprodd. weiter ein, indem sie letztere in Tyrosin, Indol, Phenol zers., unter übermäßiger Erzeugung von Leucin, $NH_3$, Oxalsäure und anderen ähnlichen Körpern. Eine übermäßige Gärung der amylolytischen Enzyme, einer weiteren auch zahlreichen Gruppe hydrolytischer Enzyme vermindert den Nährwert der Kohlenhydrate, da die $CO_2$, Essigsäure, Milchsäure und die anderen Produkte dieser Umbildung eine geringe Nährkraft besitzen.

Die Enzyme der Aspergillen u. Penicillien sind spezifisch, d. h. von denjenigen der übrigen Hyphomyceten unterscheidbar. Die Penicillienenzyme dringen in den Organismus mit der gewöhnlichen Maiskost ein, können aber auch durch andere Nahrungsmittel eingeschleppt werden; im Organismus entfalten sie unter günstigen Bedingungen dieselbe Tätigkeit, wie in den ihnen eigentümlichen Nährböden. Die Enzyme werden in einem n. Organismus zers.; eine Schutzwrkg. gegen sie wird durch die B. von Antifermenten erzeugt. Die Enzyme, welche vom Darm resorbiert worden sind u. die Leberbarriere überschritten haben, treten im Organismus noch mit einer gewissen Anzahl Geweben in Berührung, mit denen ihre Wirkung sich ändert und erschöpft. Wenn aber das Blut und die Gewebe infolge einer fortgesetzten Maiskost oder einer anderen ungeeigneten Diät abgeschwächt sind, werden sie durch die Enzyme angegriffen, es werden Gifte erzeugt und resorbiert, die die Krankheit hervorrufen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53.** 438—65. 9/2. Irrenanst. d. Provinz Udine.) PROSKAUER.

**Ernst V. Knape**, *Kritik der Hypothese Martin H. Fischers über das Wesen des Glaukoms.* Mit FISCHER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **127.** 1—45; C. **1909.** I. 1183) in Betreff des Verhaltens enucleierter Bulben im Reagensglase übereinstimmend, sieht Vf. jedoch dessen Anschauung über das Wesen und die Behandlung des Glaukoms u. über die Einw. subkonjunktival injizierter Salzlsgg. auf das Auge in vivo als verfehlt an. (Skand. Arch. f. Physiol. **23.** 162—78. 9/3. 1910. [1/9. 1909.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

## Pharmazeutische Chemie.

**W. Bruns**, *Fortschritte im Extraktionsverfahren.* (Vgl. KROEBER, S. 855.) Die Drogen sind mit möglichst wenig Fl. zu durchfeuchten und sogleich abzupressen (für 1 kg Droge 1,5 kg Fl.). Durch eine zweimalige Abpressung wird eine genügende Erschöpfung erreicht. Beim Pressen kommt es weniger auf hohen Druck, als auf gute Abflußwege, sowie auf Zeitdauer an. Substanzen, welche sich schlecht abpressen lassen, extrahiert man am besten, indem man eine Kombination von Druck u. Perkolation anwendet. Zum Schluß gibt Vf. noch nähere Erläuterungen über einen solchen App. an der Hand einer Skizze. (Pharm. Zentralhalle **51.** 150 bis 153. 24/2. Elberfeld.) HEIDUSCHKA.

**Ludwig Kroeber**, *Über Extraktion unter Druck.* (Vgl. HERZOG, S. 1043.) Dem Vf. waren die Ausführungen HERZOGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1906.** 273) unbekannt. In der Beurteilung des Prinzips der modifizierten BRUNSschen Methode befindet sich Vf. in voller Übereinstimmung mit HERZOG. (Pharm. Zentralhalle **51.** 153—54. 24/2.) HEIDUSCHKA.

**M. Lesueur**, *Einfluß der Bereitungsweise auf die Zusammensetzung und Beständigkeit der Alkoholaturen und alkoholischen Tinkturen. Sterilisierung durch siedenden Alkohol. II. Colchicumknollen.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] **30.** 49; C. **1909.** II. 855.) Vf. hat aus frischen, bezw. in ganzem Zustande bei 30—32° getrockneten Colchicumknollen je eine Alkoholatur und eine Tinktur teils mit k., teils mit h. A. hergestellt und die verschiedenen Präparate nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT untersucht, sowie deren Colchicingehalt nach BREDEMANN (Apoth.-Ztg. **18.** 817; C. **1904.** I. 124) bestimmt. Es ergab sich, daß die h. bereitete Alkoholatur am meisten Colchicin enthält, daß aber die beiden aus rationell getrockneten Knollen hergestellten Tinkturen sich in bezug auf ihren

Alkaloidgehalt nicht weit von dieser Alkoholatur entfernen. 1000 g h. bereitete Alkoholatur enthielten 0,794 g, k. bereitete 0,691 g, 1000 g h. bereitete Tinktur 0,760 g, k. bereitete 0,775 g Colchicin. Bemerkenswert ist der hohe Colchicingehalt der Tinkturen, welche aus den in ganzem Zustande bei 30—32° getrockneten Knollen bereitet worden waren, im Gegensatz zu der Tinktur des Codex von 1884. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 239—45. 1/3. 285—89. 16/3. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

**A. Petit** und **A. L. Petit**, *Über die Pepsinelixiere und die lange Haltbarkeit ihres Peptonisierungsvermögens.* (Vgl. A. PETIT und K. THIBAULT, Journ. Pharm. et Chim. [6] **15.** 534; **16.** 11; C. **1902.** II. 468.) Die einen Zeitraum von 6½ Jahren umfassenden Verss. der Vff. ergaben, daß die Pepsinelixiere während dieser Zeit keine oder nur unwesentliche Veränderungen in ihrem Peptonisierungsvermögen erfahren. Stark alkoholhaltige Elixiere, bei denen der A. die Pepsinwrkg. beeinträchtigt, müssen vor der Prüfung mit W. entsprechend verd. werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 150—56. 16/2.) DÜSTERBEHN.

**P. Yvon**, *Über den Anilinbrechweinstein.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1166; vgl. auch A. LAVERAN, C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 546; C. **1909.** II. 2030.) Nachzutragen ist folgendes. Ein Vergleich des Drehungsvermögens des Anilinbrechweinsteins mit demjenigen der Weinsäure und ihrer Anilinsalze ergab folgendes. $[\alpha]_D^{17}$ des *neutralen Anilintartrats* in 2—10%ig. wss. Lsg. = +14,66°, des *sauren Anilintartrats* = +17,50°, der *Weinsäure* in 20%ig. wss. Lsg. = +12,97°, in 10%ig. Lsg. = +14,15°, in 5%ig. Lsg. = +16,14°, in 2%ig. Lsg. = +16,59°. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 233—38. 1/3. 281—85. 16/3.) DÜSTERBEHN.

**Alex. Gunn**, *Französische Kreide und Talk. Eine Identitätsfrage.* Auf Grund seiner Unterss. und Vergleiche ist Vf. der Meinung, daß in der Pharmakopöe für Talk eine besondere Beschreibung mit Identitätsprüfungen gegeben, und daß der Name „französische Kreide" als Synonym für Talk aufgenommen werden sollte. (Pharmaceutical Journ. [4] **30.** 176—77. 12/2.) HEIDUSCHKA.

## Agrikulturchemie.

**G. de Angelis d'Ossat**, *Kaolinisierende Wirkung der Wurzeln auf romanische Lavafelsen.* Verss. mit ganz frischen leucitischen Stücken der Lava von Capo di Bove ergaben, daß die Vegetation sehr stark die Spaltung nicht nur der Feldspate, sondern auch der Leucite begünstigt. Noch in höherem Maße werden von der Vegetation die anderen, infolge ihrer physikalischen Beschaffenheit leichter auflösbaren vulkanischen Gesteine kaolinisiert. Denn die Pflanzen absorbieren und assimilieren die Erdalkalien und die anderen zur Ernährung geeigneten Mineralbestandteile und hinterlassen im Erdboden das Siliciumaluminiumhydrat (Kaolin). Vf. tritt für die *Mergeldüngung* ein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19.** I. 154—57. 6/2.) ROTH-Cöthen.

**H. Briem**, *Zur Stickstofffrage beim Zuckerrübenbau.* Die Mitteilung von STROHMER und FALLADA (S. 858) veranlaßt Vf., über eigene Beobachtungen bezgl. der *Schädlichkeit übermäßiger Stickstoffdüngung* zu berichten. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **39.** 30—34.) FRANZ.

**O. Kellner**, *Vergleichende Untersuchungen über die Düngewirkung von Nitrat und Nitrit.* Bei den vorliegenden Topfverss. (Versuchspflanze: Hafer) ist eine

Schädigung der Pflanzen nur durch die höchste der in Form von $KNO_2$ angewandten Nitritmenge (0,5 g Nitrit-N auf das Gefäß von 300 qcm Oberfläche) hervorgerufen worden u. ausschließlich auf eine Benachteiligung der Keimungsvorgänge zurückzuführen, da die gleiche Gabe, als Kopfdünger angewandt, bei den in der Entw. etwas vorgeschrittenen Pflanzen keinerlei nachteilige Wrkg. mehr ausübte. Auch die Hälfte der angegebenen N-Menge als Nitrit vor der Keimung gegeben, verzögerte noch die Keimung, doch lieferten die sich bald erholenden Pflanzen die gleichen Erträge wie die mit ebensoviel Nitrat-N gedüngten. Das Bestreben, einen möglichst nitritfreien *Kalksalpeter* herzustellen, ist hiernach nur zu billigen. (Landw. Vers.-Stat. **72**. 311—17. 10/3. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

**K. Komers** und **E. Freudl**, *Vergleichende Anbauversuche mit Futter- und Zuckerrübensorten im Jahre 1909.* Bericht über Rübenanbauvorversuche, deren Resultate nach verschiedenen Gesichtspunkten tabellarisch zusammengestellt wurden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **39**. 10—29. Wien. K. K. Samenkontrollstation.) FRANZ.

**August Frei**, *Untersuchungen über die Bestandteile der Haferkörner unter dem Einfluß verschiedener Witterungs- und Anbauverhältnisse.* Die sehr umfangreichen Unterss. des Vfs., dessen Material den Versuchsfeldern der Saatzuchtanstalt Weihenstephan entstammt, haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: Nach Verss. verschiedener Art ist es zweckmäßig, die Haferkörner zur Unters. in Kern und Spelzen zu trennen. Das Polarisationsverf. von LINTNER zur *Best. der Stärke* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 205; C. **1907**. II. 1272; siehe auch WENGLEIN, Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 53 u. 257; C. **1908**. I. 1094 u. II. 263) erwies sich bei Anwendung von HCl wie von $H_2SO_4$ als brauchbar. Es ist jedoch nicht ratsam, Haferproben mit Spelzen zu untersuchen, da der Drehungswinkel durch linksdrehende Substanzen beeinträchtigt wird. $[\alpha]_D$ der *Haferstärke* wurde in salzsaurer Lsg. zu 200,2°, in schwefelsaurer Lsg. zu 194,7° bestimmt. Die Bestimmung der Rohfaser in mit $H_2SO_4$ angesäuertem Glycerin nach KÖNIG ergab nicht die für den Zweck der Arbeit erforderliche Genauigkeit.

Bezüglich der Aussaatstärke ergab sich, daß der Proteingehalt bei schwächerer Aussaat höher ist, der Stärke- und Fettgehalt aber niedriger. Geringere Bodenbeschaffenheit bewirkt stärkeren Protein- und minderen Stärke- u. Fettgehalt. Von den entspelzten Körnern sind die größeren reicher an Protein und Stärke, ärmer an Asche und Fett als die kleineren; bei den Spelzen ist für die entsprechenden Bestandteile das Umgekehrte der Fall; in der Gesamtfrucht fällt der Spelzen- und Aschegehalt mit der Korngröße; Stärke, Protein und Fett verhalten sich im allgemeinen umgekehrt.

Spelzen- und Stärkegehalt, die beide als Sortenmerkmal anzusprechen sind, stehen stark unter dem Einfluß der verschiedenen Jahrgänge. Ebenso schwankt der Proteingehalt nach Jahrgängen beträchtlich. Im Proteingehalt bestehen Sortenunterschiede. Der Einfluß des Jahrganges auf den Fettgehalt ist gleichfalls nicht zu verkennen, tritt aber nicht so deutlich zutage. Der Aschegehalt wird ebenfalls von den einzelnen Jahrgängen beeinflußt, und zwar läßt sich dies am besten im Aschegehalt der Spelzen, in dem sich auch die Sortenunterschiede deutlich bemerkbar machen, feststellen. Sorten mit hohem Spelzengehalt enthalten in den Spelzen im allgemeinen wenig Asche und umgekehrt. Beim Rohfaser-, und wenn auch nicht durchgängig beim Pentosangehalt der Spelzen wurden ähnliche Beziehungen zwischen diesen Werten und den Spelzen aufgefunden.

Zwischen den Absaaten verschiedener Jahrgänge und Sorten, deren Originalsaaten verschiedenen Jahrgängen entstammen, ist bei keinem der Bestandteile ein

wesentlicher Unterschied zu konstatieren; sie erweisen sich in ihrer chemischen Zus. als ziemlich gleichwertig. Die 3 Hauptbestandteile des Kernes: Stärke, Protein und Fett, scheinen sich gegenseitig zu ergänzen, ohne jedoch den Einfluß weiterer Bestandteile, wie der Pentosane und der in W. l. Kohlenhydrate, aufzuheben. (Landw. Vers.-Stat. **72.** 161—310. 10/3.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Stef. Kreutz**, *Über die Reaktion von Meigen.* Die Frage liegt nahe, ob die Meigenrk. dazu dienen kann, die rhombischen von den rhomboedrischen Carbonaten zu unterscheiden. Cerussit, mit Kobaltnitratlsg. gekocht, bewirkte indes keine Fällung; wurde zur Steigerung der Löslichkeit in W. etwas Ammoniumchlorid zugesetzt, so erzielte man eine schwache, aber deutliche Aragonitrk. (Lilafärbung). Beim Aragonitpulver nahm unter diesen Verhältnissen der Liland. einen Stich ins Schmutzigbraune an. Die Carbonate der Calcitgruppe: Siderit, Rhodochrosit, Smithsonit geben weder mit Co-Nitrat, noch mit ihm u. Ammoniumchloridlsg. eine Rk. Der blaue, durch Co-Nitrat u. Calcit gebildete Nd. wird durch $NH_4Cl$ sofort gel., so daß die Rk. auf geringen Zusatz des letzteren ausbleibt. Dagegen löst sich der lila gefärbte Nd. des Kobaltcarbonats in k. $NH_4Cl$-Lsg. nicht merklich, er wird erst in der Wärme, nach Überführung in die blaue, anhydrische Modifikation, gel., so daß man das Gemenge von Aragonitpulver und Co-Carbonat vom überschüssigen Co-Nitrat auswaschen muß, wenn man den Nd. durch Kochen mit $NH_4Cl$ entfärben will. Möglicherweise kann man so entscheiden, ob ein Carbonat der rhombischen oder der rhomboedrischen Reihe angehört, resp. näher steht. Ein interessantes Beispiel liefert das rhombisch als Alstonit, monoklin als Barytocalcit krystallisierte Ba, Ca-Carbonat. Der dem Witherit isomorphe Alstonit gibt sehr intensive Aragonitrk. Barytocalcit unterscheidet sich in dieser Beziehung absolut nicht von ihm, trotzdem er eine dem Kalkspat ähnliche Struktur besitzt; er zeigt aber zugleich große Winkelähnlichkeit mit dem Witherit und Aragonit. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28.** 487—88.) ETZOLD.

**Herman Flick**, *Das Erkennen der Pechblende.* Der Vf. bespricht Vorkommen und charakteristische Eigenschaften der *Pechblende* (Farbe, Glanz, Bruch, Härte, spez. Gew.) und gibt Mittel an, sie von anderen, ähnlichen Mineralien zu unterscheiden. (Chem. News **101.** 32. 21/1.) BUGGE.

**Alfred Uhlemann**, *Die Pikrite des sächsischen Vogtlandes.* Die Oberflächenergüsse, Gänge und Intrusivlager bildenden, mit körnigen Diabasen oft geologisch verbundenen, aber stets selbständigen Pyroxenolivingesteine mit basischem Feldspat, Eisenerzen und Apatit zerfallen in verschiedene Typen, von denen der hypokrystallin-porphyrische mit intersertaler Grundmasse die besondere Bezeichnung *Schönfelsit* erhält. Als Pseudomorphose nach Olivin tritt *Antigorit* auf, der häufig eine Gitterstruktur als Folge einer erst bei der Zers. sichtbar werdenden Spaltbarkeit des Olivins nach (010) u. (021) aufweist. In einem Pikrit wurde ein deutlich pleochroitischer *Apatit* mit der abweichenden Absorption $O < E$ (a lichtbräunlich, c braunviolett) beobachtet. Als Pseudomorphose nach Amphibolasbest (Spaltenausfüllung) fand sich *Chlorit.* Die MM. desselben sind zu dicht nebeneinander liegenden kugeligen, aus gebogenen Fasern bestehenden Gebilden aggregiert, sind ferner eisenreich, in $H_2SO_4$ l., bläulichgrün gefärbt, deutlich pleochroitisch (bläulichgrün-bräunlichgelb) u. werden wegen der garnknäuelartigen Struktur als *Tolypit*

bezeichnet. Der Arbeit sind mehrere Bauschanalysen beigegeben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 415—70. Leipzig.) ETZOLD.

**Josef Breitschopf.** *Das Graphitvorkommen im südlichen Böhmen mit besonderer Berücksichtigung der Bergbaue Schwarzbach, Stuben und Mugrau.* Nach einer historischen Einleitung über den böhmischen Graphitbergbau kommt Vf. zu der Behauptung, daß der Graphit als reiner C aus C-reichen Gasen in Spalten und Rissen abgesetzt worden sei, also ursprünglich ein Ganggebilde darstelle, das unter dem Einfluß unreiner WW. eine sehr verschiedenartige Umwandlung durchgemacht habe. Der Beweis für diese Behauptung wird an böhmischen Vorkommnissen u. ihrer geologischen Erscheinungsweise durchgeführt. Zum Schluß werden die in Südböhmen üblichen Aufbereitungsverfahren besprochen, (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58**. 131—36. 12/3. 153—55. 19/3. 167—69. 26/3.) ETZOLD.

**J. H. L. Vogt,** *Über die Rödsand-Titaneisenerzlagerstätten in Norwegen.* Gepreßter Granit schließt basische Gesteine von gabbroidaler Zus. ein, in welch letzteren Titaneisenerzaussonderungen auftreten. Das reiche Erz besteht aus Titanomagnetit, Hornblende, etwas Granat, ganz wenig Biotit, etwas Kies, Apatit u. stets 1—2% *Korund*, der als erste Ausscheidung fast nur im Titanomagnetit auftritt. Da viele der schwedischen und norwegischen Erze magnetisch in einen eisenreichen, titanarmen und einen unmagnetischen, die Hauptmenge der Titansäure enthaltenden Teil getrennt werden können, muß der sogenannte *Titanomagnetit* in vielen Fällen aus einer mechanischen Mischung von Magnetit und Ilmenit bestehen und stellt vielleicht überhaupt kein selbständiges Mineral dar. (Ztschr. f. prakt. Geologie **18**. 59—67. Febr. Kristiania.) ETZOLD.

**Arthur Schwantke,** *Das chemische System der Eruptivgesteine und die Theorie ihrer Genesis.* In dem auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Salzburg am 21. September 1909 gehaltenen Vortrage wird dafür eingetreten, daß die Eruptivgesteine und die juvenilen Stoffe aus gemeinsamer Quelle stammen, und daß letztere mit zum wesentlichen Bestande des werdenden Gesteins gehören. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 169—79. 15/3. Marburg.) ETZOLD.

**F. Cornu,** *Beiträge zur Petrographie des böhmischen Mittelgebirges.* III. *Zur Kenntnis der Einschlüsse der Eruptivgesteine.* Zunächst werden die Einschlüsse im Feldspatbasalt der Aloisiushöhe bei Wohontsch beschrieben, sie sind teils *Basaltjaspis*, herrührend von miocänem Ton, teils *Buchit*, herrührend von Sandlagen im miocänen Ton. Im Feldspatbasalt der Katzenkoppe bei Großprießen sind *Graniteinschlüsse* enthalten, deren Glimmer zu undurchsichtigem, schwarzem, noch Spuren der ursprünglichen Spaltbarkeit aufweisendem Glas geworden sind, welches augenscheinlich oft für Magnetit gehalten worden ist. Bedeutungsvoll ist sein Auffinden im Hinblick auf das oft erwähnte Fehlen von Glimmer in granitischen Einschlüssen. Schließlich wird noch ein *Pyroxenfoyait* (Natronorthoklas, saurer Plagioklas, Pyroxen [Ägirinaugit], Hornblende, Titanmagneteisen, Titanit, Apatit) als Einschluß im Sodalithphonolith des Milleschauer Klotzberges beschrieben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 393—414.) ETZOLD.

**H. A. Brouwer,** *Pienarit, ein Foyait aus Transvaal.* (Vgl. S. 860.) Unter den Nephelinsyeniten im Nordosten von Pretoria befindet sich eine durch chemische u. mineralogische Besonderheiten ausgezeichnete, titanreiche Varietät, die „Pienarit" genannt werden soll. Die Analyse des Gesteins ergab 49,2% $SiO_2$, 7,1% $TiO_2$, 9,2% $Al_2O_3$, 7,7% $Fe_2O_3$, 3,2% FeO, 11,6% CaO, 1,4% MgO, 6,2% $Na_2O$, 2% $K_2O$,

0,1% $P_2O_5$, 2,2% $H_2O$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 563—65. 6/1. 1910. [24/12.* 1909.].) HENLE.

**André Brochet**, *Radioaktivität einiger natürlicher Quellen der Vogesen.* Der Vf. hat die *Radioaktivität* einiger nicht gefaßter *Thermalquellen* in den *Vogesen* für W. und Gase bestimmt. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 291—93. [31/1.*].) BUGGE.

**Ernst Ruppin**, *Die Alkalinität des Meerwassers.* Vf. untersuchte an Bord des „Poseidon" die Alkalinität (in ccm $CO_2$) des an verschiedenen Stellen der Nord- u. Ostsee entnommenen Meerwassers nach der jodometrischen Methode von KJELDAHL (der Farbumschlag ist bei Beleuchtung mit Tantallampen ebenso deutlich wie bei Tageslicht). Die Resultate werden tabellarisch zusammengestellt und unter Anwendung der elektrolytischen Dissoziationstheorie diskutiert. Die Hydroxylionenkonzentration ist etwas größer als dem Neutralpunkt entspricht. Nur $^1/_3$ des Ca und $^1/_5$ der $CO_2$ sind als Ionen vorhanden. Alle Eigenschaften des Meerwassers, die sich von der Alkalinität ableiten, lassen sich auf 2—3 veränderliche (Temp., Alkalinität, Gesamt-$CO_2$, bezw. $CO_2$-Tension) zurückführen. Bezüglich der Einzelheiten müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Wissensch. Meeresunters., herausgeg. von d. Kommission zur Unters. d. deutsch. Meere, Kiel [N. F.], **11**; Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 122—56. 21/3. [10/1.] Kiel. Lab. f. internation. Meeresforschung. Hydrographische Abt.) GROSCHUFF.

**Ernst Erdmann**, *Über heliumhaltige Gase der deutschen Kalilager.* In einem Stollen des Salzwerkes Leopoldshall entströmen dem Carnallit seit $4^1/_2$ Jahren brennbare Gase, die Vf. auf Anregung von PRECHT untersucht hat. Als Durchschnitt von 8 Analysen ergab sich eine Zus. von 83,6 Vol.-% *Wasserstoff*, 4,4 *Methan* und 12,0 Gasrest. Das Vorliegen von reinem Methan wurde durch Kondensation mit fl. Luft bewiesen; Kp. —155° (korr.). Im Gasrest wurden erhebliche Mengen *Helium* neben etwas *Neon* gefunden, deren Isolierung in der Weise geschah, daß man $H_2$ und $CH_4$ in Ggw. von reinem $O_2$ verbrannte, das $CO_2$ absorbierte u. das auf etwa $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens reduzierte Gas mit $P_2O_5$ trocknete. Alsdann wurde der Gasrest 2 Stdn. mit ausgeglühter, in evakuiertem Glasrohr eingeschlossener Holzkohle in Berührung gebracht und die Kohle während dieser Zeit mit fl. Luft gekühlt. Den unabsorbiert gebliebenen, in 2 Fraktionen abgepumpten Gasrest schloß man zur Unters. in 2 PLÜCKERschen Rohren mit Aluminiumzylinderelektroden ein. Beim Durchgang der elektrischen Entladung zeigte Fraktion 1 ein vorzügliches Heliumspektrum; untergeordnet machte sich Neon bemerkbar; in dem Fraktion 2 enthaltenden Rohr trat das Neonspektrum deutlicher hervor. Aus der isolierten Menge berechnet sich der Gehalt der natürlichen Gase an Edelgasen zu 0,17 Vol.-% (Minimalwert). Danach wären bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 3 l pro Min. in den $4^1/_2$ Jahren mindestens 12 cbm He und Neon entwichen.

Für die B. des Wasserstoffs im *Carnallit* der deutschen Kaliumsalzlagerstätten ist bis jetzt keine einwandfreie Erklärung vorhanden. Nach PRECHT wirkt Eisenchlorür, das mit Carnallit als Doppelsalz krystallisiert, zers. auf das Krystallwasser; der neben $H_2$ freiwerdende $O_2$ oxydiert das Eisenoxydsalz zu Hämatit (Eisenglanz). Allerdings ist der chemische Nachweis der Zerlegung von W. durch $FeCl_2$ bei einer verhältnismäßig niedrigen Temp. bisher nicht erbracht. Einige vom Vf. in dieser Richtung angestellte Verss. hatten ein negatives Resultat. — Der He-Gehalt deutet darauf hin, daß die $H_2$-Bildung auf radioaktive Substanz zurückzuführen ist. Da eine merkliche Radioaktivität des Muttercarnallit-

gesteins nicht festzustellen war (DORN, VIERECK), so kann es sich nicht um Uran handeln; Radium hingegen müßte in der seit der Zechsteinperiode verflossenen Zeit vollständig zerfallen sein. Eine solche Annahme früher vorhanden gewesener Radiumsalze erklärt sowohl die B. der Edelgase, wie des $H_2$, denn die Ra-Strahlen bewirken Wasserzers.; auch $NH_3$ wird zerlegt. Der $O_2$ dient zur Oxydation des $FeCl_2$. Die B. des Methans muß einstweilen auf Gärung organischer Substanzen zurückgeführt werden. Das V. des blauen Steinsalzes ist wohl zweifellos durch Zerlegung von NaCl durch Radiumstrahlung zu erklären. — Übrigens hat R. J. STRUTT bereits He in den Staßfurter Salzen nachgewiesen u. ist geneigt, das Kalium als dessen Quelle zu betrachten. Des Vfs. Anschauung ist wahrscheinlicher, da das He sich nicht in gleichmäßiger Verteilung in den Kaliumsalzen findet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 777—82. 9/4. [26/2.] Halle a/S. Univ.-Lab. f. angew. Chem.) JOST.

## Analytische Chemie.

**Irving B. Bleeker**, *Die Wirkung fortgesetzten Zerreibens auf das Krystallwasser.* Der Vf. hat krystallwasserhaltige Salze $^1/_2$—2 Stdn. lang zerrieben u. von Zeit zu Zeit den Wassergehalt bestimmt. Er fand im allgemeinen, daß nach 2-stdg. Zerreiben die größtmögliche Menge W. entfernt war. *Magnesiumsulfat* hatte nach 2 Stdn. 2,55% Wasser verloren, *Natriumphosphat* 1,85% und *Kalialaun* 0,49%. *Bariumchlorid* nahm dagegen nach 2-stdg. Zerreiben um 2,11% W. zu. (Chem. News **101**. 30. 21/1. 1910. [30/12. 1909.] CORNELL Coll.) BUGGE.

**Präzisionsbürette** *für pharmazeutisch-chemische Untersuchungen.* Diese Bürette ist für solche Titrationen entworfen, bei denen man im voraus die Anzahl der zu verbrauchenden ccm Normallsg. kennt, also besonders für die maßanalytischen Unterss. des deutschen Arzneibuches. Sie besteht aus einem weiteren in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Rohr, das unten in ein 1 ccm fassendes enges Rohr übergeht, das in 50 oder 100 Teile geteilt ist. Der Nullpunkt befindet sich dicht unterhalb des Übergangs vom weiteren zum engeren Rohr, und zwar in letzterem. Braucht man z. B. 29,3 ccm, so füllt man die Bürette bis zum Teilstrich 29 und kann dann in dem engen Rohr genau ablesen. (Bezugsquelle GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th.) (Chem.-Ztg. **34**. 308. 24/3.) AFEFELD.

**O. v. Spindler**, *Ein praktischer Harnstoffbestimmungsapparat, das Doppelureometer von C. Strzyzowski.* Wenn man gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Harn unter denselben Versuchsbedingungen eine reine Harnstofflsg. von bekanntem Gehalt mittels Bromlauge zersetzt, so wird die Barometer- und Temperaturkorrektion überflüssig. Die Ausführung der Best. geschieht in folgender Weise: In die Höhlung des einen Küvettenhahnes *G* (Fig. 49) füllt man 2—5 ccm einer 1%ig. Harnstofflsg., in die des anderen ebensoviel des zu untersuchenden Harnes. Durch *C* werden je 20 ccm Bromlauge eingefüllt und die Nullpunkte genau auf die Wasseroberfläche von *V* eingestellt. Dann schließt man bei *C* die Verbindung mit der Luft und stellt die Röhren so hoch, daß ihre untere Öffnung noch ca. 10 cm unter dem Wasserspiegel stehen. Durch Drehen der Küvettenhähne und geringes Schütteln am Rohre mischt man ihren Inhalt mit der Bromlauge. Nachdem die Gasentwicklung auf-

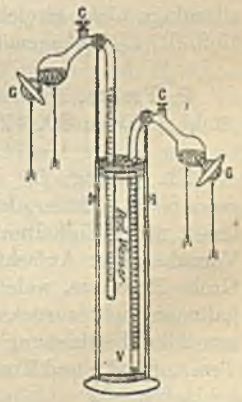


Fig. 49.

gehört hat, läßt man den App. 20 Min. ruhig stehen, läßt die Röhren wieder so weit herab, daß der Wasserspiegel innerhalb und außerhalb gleich hoch steht, und die Ablesung an der Graduierung ergibt die entwickelten Gasmengen.

Die Vorteile des App. sind folgende: 1. Umgehung der Barometer- und Temperaturkorrektion. 2. Verwendung von bis zu 5 ccm Harn. 3. Die Möglichkeit, 2 Beststt. gleichzeitig auszuführen. 4. Automatische Korrektur des nicht zersetzten Harnstoffes. — Der App. wird von der Firma AUER & Co. in Zürich, Sihlquai 131 in den Handel gebracht. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 91—93. 5/2.) HEIDUSCHKA.

**L. Marino**, *Volumetrische Bestimmung der selenigen Säure mittels Permanganats in alkalischer Lösung.* (Gazz. chim. ital. **40**. I. 210—16. — C. **1910**. I. 566.) ROTH-Cöthen.

**Bruno Bardach**, *Eine quantitative Stickstoffanalyse für sehr geringe Mengen.* Das von MITSCHERLICH (Jandw. Jahrb. **38**. 279 u. 533; C. **1909**. I. 1195 u. 2014) angegebene Verf. zur Beseitigung der durch Ggw. von Nitrat-N bedingten Fehlerquelle ist vom Vf. bereits 1897 (Ztschr. f. analyt. Ch. **36**. 776; C. **98**. I. 804) in fast derselben Form für nitrathaltige Harne angegeben worden. Zwei andere kleine Fehlerquellen: Zurückbleiben von $NH_3$-Spuren im Destillationskolben und mangelhafte Absorption der $NH_3$ in der Vorlage bei allzu raschem Durchstreichen sind zu vermeiden, indem man nach der Dest. die Rk. des Dampfes am Destillationsaufsatz mit Lackmus prüft und bis zur neutralen Rk. weiter destilliert und ferner einen zweiten Erlenmeyer mit S. einschaltet. (Chem.-Ztg. **34**. 12. 6/1. 1910. [22/12. 1909.] Wien.) MACH.

**C. Paal** und **August Ganghofer**, *Über die Bestimmung des Salpeters in Fleisch mit Nitron.* Die von den Vff. früher (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 545; C. **1909**. II. 1375) angegebene Best. kann dahin abgeändert werden, daß die Reinigung der Fleischauszüge mittels neutralem Bleiacetat vor der Nitronfällung ersetzt werden kann durch eine Digestion mit NaOH, wodurch eine hydrolytische Spaltung der in den Fleischauszügen vorhandenen Kolloide bewirkt und sie in wasserlösliche, die Nitronfällung nicht störende Prodd. übergeführt werden. Eine wesentliche Vereinfachung und Zeitersparnis gegenüber dem früheren Verf. wird hierdurch allerdings nicht erreicht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 322—28. 15/3. [20/1.] Erlangen. Lab. f. angewandte Chemie an der Univ.) RÜHLE.

**G. Preuss**, *Beiträge zur Siliciumbestimmung im hochprozentigen Ferrosilicium.* (Stahl u. Eisen **30**. 459—60. 16/3. — C. **1910**. I. 1182.) ALEFELD.

**Th. Döring**, *Die Alkalibestimmung in Silicaten nach der Methode von J. Lawrence Smith.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [3] **1**. 269; C. **71**. 292.) Diese Methode liefert unter Einhaltung der im folgenden angegebenen Schutzmaßregeln auch bei Vornahme der Aufschließung in einem Platintiegel von gewöhnlicher Form und Größe Resultate, welche an Genauigkeit hinter der nach BERZELIUS' Methode erhaltenen nicht zurückstehen. Mit dem gleichen Erfolge hat Vf. dieses Verf. auch zur Alkalibestimmung im *Flaschenglas*, kieselsäurereichen Schlacken, feuerfesten *Tonen*, Smalte und Turmalin angewendet, weniger geeignet ist sie für hochbasische Schlacken.

Die Aufschließung wurde folgendermaßen eingeleitet: Der Tiegel wird zunächst so lange mit einer ganz kleinen Flamme eines Teclubrenners erhitzt, bis der $NH_3$-Geruch völlig verschwunden ist; dann wird die Flamme um wenige mm vergrößert und die Beendigung der hierbei eventuell wieder eintretenden Ammoniakentwicklung abgewartet. Nach Beendigung der Vorerhitzung (20—25 Min.), wird die Flamme

schnell voll aufgedreht und 50—60 Min. lang auf dieser Höhe erhalten. Hierbei wird der von der Beschickung erfüllte Teil des Tiegels dauernd auf helle Rotglut erhitzt. Der über die Asbestpappe hervorragende Teil des Tiegels wird dabei kaum, der Tiegeldeckel niemals in sichtbares Glühen geraten.

Die zusammengesinterte M. wird in der gewöhnlichen Weise von dem Tiegel entfernt und mit ca. 75 ccm W. digeriert. Dann filtiert man u. wäscht den Rückstand aus, und zwar wird das schließliche Volumen des Filtrats bei Anwendung von 0,5—0,6 g Silicat kaum weniger als 400—500 ccm betragen. Die Abscheidung des Ca wird nur einmal durchgeführt, da eine Wiederholung der Fällung zu einer unerwünschten Neubildung von $NH_4Cl$ Veranlassung gibt. Die weitere Durchführung der Best. ist die übliche (vgl. TREADWELL, Quant. Analyse). Die nach dem Abrauchen der Ammoniumsalze gewogenen Alkalichloride sind stets durch nochmaliges Auflösen in wenig W. auf ihre Reinheit zu prüfen. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 158—72. März. Freiberg i. S. Bergakademie.) HEIDUSCHKA.

**F. Mylius** und **E. Groschuff**, *Mikrochemische Proben zur Erkennung der Glasarten.* Die zunehmende Mannigfaltigkeit in der Zus. der technischen Glasarten (vgl. ZSCHIMMER, Deutsche Mechan.-Ztg. **1908**. 113) macht es wünschenswert, dieselbe auf bequeme Weise unterscheiden zu können. Folgende mikrochemische Proben gestatten, die Hauptbestandteile des Glases innerhalb ungefähr 1 Stde. mit einem Materialverbrauch von wenigen mg Glas zu erfahren. — 1. Man benetzt eine rauhgekratzte Stelle des Glases mit einem Tropfen äth. Jodeosinlsg. u. wäscht darauf mit einem Tropfen Ä. Rotfärbung zeigt basenhaltiges Glas. Quarzglas bleibt farblos. — 2. Ein Tropfen 10%ig. HF gibt bei Gläsern, die reich an erdigen oder schweren Oxyden sind, sofortige Trübung. — 3. Das Reaktionsprod. von 2. wird in der Bunsenflamme auf B, Na, K (auf K am besten mit Taschenspektroskop) geprüft. — 4. Das Reaktionsprod. von 2. wird mit einem Tropfen $H_2S$-Wasser auf Pb und Sb geprüft. — 5. Für die weiteren Proben wird die Rk. 2. noch einmal mit 1 Tropfen wiederholt, und das Reaktionsprod. nach 5 Min. mit 3 ccm W. in einen Porzellan- oder Pt-Tiegel gespült, k. mit $NaHCO_3$ (ca. 0,1 g) in kleinem Überschuß vermischt, etwa 2 Min. gekocht, bis die Abscheidung (das Filtrat darf mit Methylenblau keinen Nd. geben) vollständig; man dekantiert, wäscht 3-mal mit je 3—5 ccm W., setzt dem Rückstand 10 Tropfen verd. HCl zu, dampft bei 100° zur Trockne, digeriert mit 3 ccm W. unter Zusatz von 2 Tropfen verd. HCl, fällt Pb und Sb mit $H_2S$. Aus dem Filtrat fällt man Ba h. mit 1 Tropfen verd. $H_2SO_4$. — 6. Zum Filtrat von 5. gibt man 1 Tropfen $K_4Fe(CN)_6$-Lsg.; weißer (bei Ggw. von Fe bläulicher) Nd. zeigt Zn an. — 7. In der (event. wiederholt) filtrierten Lsg. von 6. wird mit 3 Tropfen $NH_3$-Lsg. h. Al gefällt. — 8. Im Filtrat von 7. wird mit 1 Tropfen Oxalsäurelsg. w. Ca gefällt. — 9. Im Filtrat von 8. prüft man mit zwei Tropfen Natriumphosphatlsg. auf Mg. (Deutsche Mechan.-Ztg. **1910**. 41—45. Sep. vom Vf. 1/3. [16/2.]; Sprechsaal **43**. 217—18. 14/4. Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

**W. Funk**, *Bemerkungen zu den Vorschriften für die Untersuchung bleihaltiger Glasuren und Schmelzfarben.* Die colorimetrische Best. mit Schwefelwasserstoffwasser darf ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht so allgemein angewandt werden, und auch für den Nachweis von Pb bei der gesetzlichen Essigsäureprobe dürfte es sich empfehlen, zur Entscheidung der Frage, ob die betreffende Bleiverb. l., d. h. schädliches Pb enthält, die Vorschrift dahin abzuändern, daß nach Herausnahme des Gegenstandes aus der Fl. vor dem Einleiten des $H_2S$ eine bestimmte Menge HCl zuzusetzen ist. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 137—42. März. Meißen. Kgl. Porzellanmanufaktur.) HEIDUSCHKA.

**F. Bengen**, *Paraffinhaltiges Kaliumhydroxyd und farblose alkoholische Kalilauge.* Die von RABE (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 730; C. **1908**. II. 544) beim Lösen von KOH in A. beobachteten und als Aldehydharz gedeuteten Tropfen hat auch Vf. beobachtet, aber gleichzeitig nachgewiesen, daß sie aus Paraffin-KW-stoffen bestehen. Es stellte sich heraus, daß das Paraffin von dem verwendeten KOH stammte, von dem jede Stange mit einem ganz dünnen Überzug von Paraffin versehen war; aus 1000 g KOH ließen sich 0,544 g davon darstellen. Dieses Überziehen des KOH mit Paraffin ist aber bei Ausführung der Phytosterinacetatbest. und somit für den Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten höchst bedenklich. Das Gelbwerden alkoh. Lauge kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß beim längeren Lagern in eichenen Fässern der A. Extraktivstoffe aus dem Holze aufnimmt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 269—71. 1/3. [11/1.] Stettin. Chem. Lab. der Kgl. Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

**G. Denigès**, *Nachweis von Spuren von Formaldehyd in Gegenwart von Acetaldehyd durch Fuchsindisulfit.* Die Färbung, welche Fuchsindisulfit mit dem gleichen Volumen einer genügend verd. Acetaldehydlsg. gibt, verschwindet nach einer Reihe von Stunden, während die mit Formaldehyd entstehende Färbung mit der Zeit an Stärke zunimmt und sehr beständig ist. Dieser Unterschied zwischen den beiden Aldehyden tritt vor allem in stark schwefelsaurer Lsg. zutage u. kann dann zum Nachweis von Spuren von Formaldehyd in Ggw. relativ großer Mengen von Acetaldehyd dienen. Verwendet man je 5 ccm einer höchstens 2‰ig. Aldehydlsg. und Fuchsinreagens in Ggw. von 1,2 ccm $H_2SO_4$, D. 1,66, so kann man nach 5—10 Min. $^1/_{100}$ mg Formaldehyd oder selbst weniger durch eine violette Färbung und ein Absorptionsband im Orange nachweisen. Das Gleiche ist der Fall bei $^1/_{10000}$ Formaldehyd in Ggw. von Acetaldehyd. Alle Formaldehydderivate, welche unter dem Einfluß der $H_2SO_4$ leicht Formaldehyd regenerieren, können, wie z. B. das häufig dem Wein als Antisepticum zugesetzte *Urotropin*, auf die obige Weise erkannt werden. Auch auf alle organischen Verbb., welche, wie z. B. *Methylalkohol*, bei geeigneter Behandlung mehr oder weniger leicht Formaldehyd liefern, läßt sich dieser Nachweis ausdehnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 529—31. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**Max Renker**, *Über Bestimmungsmethoden der Cellulose.* Die Methoden zur *Best. der Cellulose* in Pflanzenfasern, Holz etc. beruhen auf Isolierung der Cellulose durch Hydrolyse oder Oxydation der anderen Faserbestandteile, besonders des Lignins. Vf. hat festgestellt, daß es eine vollkommene und absolut genaue Bestimmungsmethode für Cellulose noch nicht gibt. Alle hierzu vorgeschlagenen Methoden und Reagenzien greifen entweder die eigentliche Cellulosesubstanz an oder sind überhaupt nicht imstande, reine ligninfreie Prodd. aus den in der Natur vorkommenden stärker verholzten Pflanzenfasern zu liefern. Geprüft wurden die folgenden Verff.: Mit Glycerinschwefelsäure nach KÖNIG; Chlorgas nach CROSS u. BEVAN; konz. u. verd. Chlorwasser; Bromwasser nach MÜLLER u. KLASON; $HNO_3$ und $KClO_3$ nach SCHULZE; HCl u. $KClO_3$ nach HOFFMEISTER; $HNO_3$ nach CROSS u. BEVAN; $HNO_3$ nach DRP. 204 460; $HNO_3 + H_2SO_4$ nach LIFSCHÜTZ; $KMnO_4$ und $HNO_3$ nach ZEISEL u. STRITAR; $KMnO_4$ neutral, mit Essigsäure u. mit HCl; $H_2O_2$; Natriumhypochlorit; Phenol nach DRP. 94 467.

Das vom Vf. durch Weglassen der Alkalibehandlung modifizierte Chlorverf. von CROSS und BEVAN gibt das Maximum der Ausbeuten und ist verhältnismäßig einfach u. schnell auszuführen; es besteht in einer Chlorierung des Ligninbestandteils und verläuft ziemlich frei von sek. Rkk. und Oxydationserscheinungen. Wird das Material nur so kurz als unbedingt nötig der Einw. des Cl ausgesetzt, so erhält man sichere u. gleichmäßige Resultate. — Das Rohmaterial wird mit W., dann im

Soxhlet mit A. + Bzl. ausgekocht u. gut getrocknet. Man setzt dann 1—2 g des mit W. angefeuchteten Materials in einem eisgekühlten Becherglas unter häufigem Wenden $^1/_2$—1 Stde. einem gewaschenen Chlorstrom aus. Sobald die verholzten Fasern in allen Teilen hellgelb gefärbt sind, unterbricht man die Einw., übergießt mit wss. $SO_2$, filtriert, wäscht u. erwärmt mit einer 2%ig. Natriumsulfitlsg. langsam zum Sd., wobei die gelbe Chlorverb. mit intensiv roter, beim Erwärmen in Braun umschlagender Farbe in Lsg. geht. Bei Jute und den meisten Bastfasern genügt diese Behandlung vollkommen, bei Hölzern muß zur Erzielung ligninfreier Cellulose die Chlorierung 4—6-mal wiederholt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **23.** 193—98. 4/2. 1910. [27/11.* 1909.].) HÖHN.

**S. Rothenfußer,** *Über den Nachweis von Saccharose in Wein, Weißbier etc.* Es sollte ein Verf. gefunden werden, das in einer Arbeitsausführung die Feststellung, ob Saccharose vorhanden ist, und ob große oder kleine Mengen davon vorliegen, sowie das auch den Nachweis kleinster Mengen davon gestattet, die sich nach den bekannten Verff. der Beobachtung entziehen. Das Verf. soll rasch und einfach die gewünschten Anhaltspunkte liefern und bei Ggw. kleiner Mengen oder Abwesenheit von Saccharose die Inversion und die zweite Reduktion mit FEHLINGscher Lsg. vermeiden lassen. Hierzu ist die quantitative Entfernung der Monosen (Invertzucker), sowie von Dextrinen nötig, die durch eine Eiweißfällung mittels Bleisalzen gelingt; der Nachweis der Saccharose erfolgt dann mittels der vom Vf. bereits früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18.** 135; C. **1909.** II. 934) benutzten Diphenylaminreaktion. Benutzt wird 1. eine Caseinlösung, schwach ammoniakalisch, etwa 10%ig oder bei Landweinen 5%ig. — 2. Eine Lsg. von 500 g neutralem Bleiacetat in 1200 ccm W. — 3. Ammoniak, $D.^{15}$ 0,944, entsprechend 14,46% $NH_3$. — 4. Diphenylaminreagens, bestehend aus 10 ccm 10%ig. alkoh. Diphenylaminlsg. + 25 ccm Eg. + 65 ccm HCl (D. 1,19).

I. Zur Untersuchung von Landwein auf Saccharose werden 20 ccm Wein annähernd neutralisiert und mit 10 ccm der 5%ig. Caseinlsg. und 6 ccm einer Mischung aus 4 ccm Lsg. 2 + 2 ccm Lsg. 3 versetzt. Nach 10 Minuten wird filtriert. Das klare und völlig farblose Filtrat (es genügen 3 ccm) wird mit dem gleichen Raumteil des Reagenses zu 4 im kochenden Wasserbade 10 Minuten erhitzt. Bei Ggw. von Saccharose in einer Menge von nur 0,03% tritt bereits nach einigen Minuten Blaufärbung ein. Können Vergleichsproben angestellt werden, so sind noch 0,01% zu erkennen. Etwa 5 ccm desselben Filtrats werden gleichzeitig nach Zusatz von FEHLINGscher Lsg. erhitzt. War im Wein höchstens 0,3% Invertzucker zugegen, so tritt keine Spur von Reduktion ein, bei mehr Invertzucker, etwa 0,5%, tritt eine schwache Reduktion ein; es sind dann auf 20 ccm Wein 15 ccm der Caseinlsg. und 9 ccm der ammoniakalischen Bleiacetatlsg. zu verwenden. — II. Zum Nachweis von Saccharose in Süßweinen empfiehlt sich Verdünnung des Weines, da sonst zuviel Saccharose verloren geht. Außerdem hat sich ein Zusatz von palmitinsaurem oder stearinsaurem Natrium zur Oberflächenvergrößerung bewährt. Eine Verdünnung 1 + 4 gibt bei Weinen mit 4 sowie 20% Zucker gute Ergebnisse. Bei einigen Samos- und Malagaweinen war eine Verdünnung 1 + 7 vorteilhaft. — III. Nachweis von Saccharose in Weißbier. Es wurden verwandt: 20 ccm Weißbier, mit gleichen Teilen W. verdünnt, 10 ccm Caseinlsg. (10%ig), 9 ccm ammoniakalische Bleizuckerlsg. Das Filtrat reduzierte weder FEHLINGsche Lsg. (Fällung von Maltose und Dextrin), noch gab es die Rk. mit Diphenylamin. Auf Zusatz von 0,1% Saccharose trat dagegen deutliche Rk. ein. Neutralisation des Bieres ist nicht nötig. — In ähnlicher Weise gestaltet sich der Nachweis von Saccharose in Milchzucker, Früchten, pasteurisierten Mosten, glasiertem Getreide und Kaffee etc. Die Mitteilungen sollen

vorläufige sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 261—68. 1/3. München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

**F. Strohmer** und **O. Fallada**, *Über Trockenmarmelade und die Beeinflussung der Zuckerbestimmung in Obstkonserven durch in denselben vorkommende Pektinstoffe.* Ein als Aprikosenmarmelade auf den Markt kommendes Material wurde als entkernte, zerkleinerte und getrocknete Aprikosenmasse erkannt. Bei der Prüfung der vorhandenen Zuckerarten wurden bei der Polarisation u. Inversionspolarisation Resultate erhalten, die zunächst auf die Anwesenheit von Stärkezucker deuteten; durch Gärverss. u. durch Fällung mit Bleiessig konnte aber nachgewiesen werden, daß die betreffenden Erscheinungen durch gel. Pektinstoffe hervorgerufen wurden, auf welche bei der Zuckerbestimmung und dem Nachweis von Stärkezucker in Obstprodd. allgemein Rücksicht genommen werden sollte. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **39**. 49—55.) FRANZ.

**A. Behre**, *Ist die Forderung eines Mindestfettgehaltes der Marktmilch berechtigt?* Veranlaßt durch MAIS (S. 869) Mitteilungen verweist Vf. darauf, daß Fettgehalt und Gehalt an fettfreier Trockensubstanz fast stets Hand in Hand gehen, daß also mit einer Erhöhung des ersteren meist auch eine solche an Milchzucker, Eiweiß und Mineralstoffen eintritt und somit der Fettgehalt im allgemeinen auch ein — dazu leicht und sicher festzustellender — Gradmesser für den Gehalt der Milch an allen anderen Nährstoffen ist. Zu verwerfen ist dagegen, wie dies auch MAI (l. c.) tut, die vielfach gestellte Forderung, ein Gesamtgemelk einzelner oder mehrerer Kühe, das einen bestimmten Fettgehalt nicht aufweist, nur als Magermilch zu verkaufen. Dagegen ist die Forderung eines Mindestfettgehaltes für Vollmilch rechtsgültig und, weil nicht zu entbehren, aufrecht zu halten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 331—35. 15/3. [9/2.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

**F. Bordas**, *Gerichtlich-medizinische Untersuchung der Benzidinreaktion zum Nachweis von Blutflecken.* Nach MACWEENEY kratzt man z. B. die betreffende Gewebestelle ab und trägt das so gewonnene Pulver in eine mit $H_2O_2$ versetzte Lsg. von Benzidin in Eg. ein; jedes Partikelchen, welches Blut enthält, färbt sich hierbei blau. Eine Nachprüfung dieser Rk. ergab, daß oxydiertes Benzidin keineswegs ein spezifisches Blutreagens ist, da auch Eiter, Lymphe, Apfel-, Birnen-, Spinat-, Sauerampfer-, Kresse-, Karottensaft die gleiche Rk. geben. Die Rk. von MACWEENEY tritt stets dann ein, wenn die Zers. des $H_2O_2$ und Oxydation des Benzidins in Ggw. von etwas Fe erfolgt. Dies ist u. a. bei einer Reihe von kolloidalen Fll., Ferrooxalat, Ton, Talk, Sand, Bimsstein, Tonerde, Cellulose etc. der Fall. Das Blut ruft die erwähnte Rk. infolge seiner kolloidalen Natur hervor, die es beim Erhitzen über 85° verliert. Durch Erhitzen indifferent gewordenes Blut wird wieder aktiv, wenn man ihm den beim Erhitzen verloren gegangenen Katalysator (den kolloidalen Zustand) z. B. durch Zugabe von reiner Cellulose ersetzt. Nimmt man z. B. von dem verdächtigen Fleck einen feuchten Abdruck mittels eisenfreien Filtrierpapiers und gibt auf diesen Abdruck sodann 1—2 Tropfen $H_2O_2$ und einige Tropfen Benzidinlsg., so tritt die Rk. selbst mit auf 110° erhitztem Blut fast augenblicklich ein.

Erhält man also eine positive Rk. nach dem MACWEENEYschen Verf., so muß man vor Abgabe eines Gutachtens die Natur der Flecken durch zuverlässigere Proben feststellen. Der Hauptvorteil der MACWEENEYschen Probe ist der, daß bei einem negativen Ausfall derselben weitere Prüfungen auf die Ggw. von Blut unnötig sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 562—64. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**Georg Kappeller** und **Rudolf Schulze**, *Beitrag zur Rumuntersuchung.* Durch die Arbeit von MICKO (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 433; C. **1908**. II. 1895) veranlaßt, untersuchten Vff. eine Reihe im Handel befindlicher Rumerzeugnisse und prüften MICKOs Verf. an der Hand von einwandfreiem Vergleichsmaterial nach. Auch stellten sie Verss. darüber an, ob ein verhältnismäßig sehr geringer Gehalt an Rum sich in einem Verschnitt einwandsfrei nachweisen ließe. Nach ihren Befunden können Vff. den Angaben MICKOs völlig beitreten, daß sich durch die Geruchsprüfung in Verb. mit der chemischen Unters. im allgemeinen sehr wohl ein zutreffendes Urteil über die Zus. eines Rums fällen läßt. — Auffällig ist es, daß bei den Verschnitten die Werte an flüchtigen SS. und Estern meistens ca. im Verhältnis von 1 : 10 liegen. Obwohl gleiche Verhältniswerte auch ab u. zu bei Kunstrum angetroffen wurden, glauben Vff. doch sagen zu können, daß bei Verschnitten ein auffälliges Abweichen des Zahlenverhältnisses von flüchtigen SS. zu Estern immerhin als Verdachtsmoment dafür gelten kann, daß der Rum eine unzulässige künstliche Verstärkung erfahren hat. (Pharm. Zentralhalle **51**. 165—70. 3/3. Magdeburg. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt.) HEIDUSCHKA.

**K. Micko**, *Zur Kenntnis der Untersuchung von Branntweinen. (Cuba-, Demerara-, Jamaikarum, Arrak, Zwetschenbranntwein, Kognak, Weingelägerbranntwein.)* (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 433; C. **1908**. II. 1895). Es war festzustellen, ob im Cuba- und Demererarum derselbe typische Riechstoff wie im Jamaikarum vorkommt, und wie sich diese 3 Rumsorten voneinander unterscheiden. Ähnliches gilt vom Arrak. Bereits früher (l. c.) wurde gezeigt, daß der typische Riechstoff des Jamaikarums gegen Alkali widerstandsfähiger als der Ester ist. Es mußte demnach bei vorsichtiger Verseifung der Ester der Geruch dieses typischen Riechstoffes um so stärker hervortreten, was auch geschah. Vf. verfuhr deshalb so, daß zunächst der Estergehalt des Destillats durch Verwendung überschüssigen Alkalis ermittelt und hierauf eine zweite Probe des Destillats mit etwas weniger, als zur Verseifung der Ester nötigen Menge Alkalis versetzt u. nach der Verseifung nach dem Ansäuern mit Weinsäure fraktioniert destilliert wurde. Es wurde weniger Alkali verwendet, um die Aldehyde vor Verharzung und die nicht esterartigen Riechstoffe vor Zerss. zu schützen; diese Vorsorge erwies sich aber später als belanglos, so daß bei den späteren Verss. zur Prüfung auf nicht esterartige Verbindungen die gleiche Menge Alkali wie zur Esterbest. verwendet wurde. Im übrigen erstreckte sich die Unters. auf Best. der D., A., Extrakt, Asche, gesamte S., freie S. im Destillat, Ester. Zur Best. der freien Säure im Destillat und der Ester wurden 100 ccm des Branntweins mit 25 ccm W. verd. und bis auf 10 ccm abdestilliert. Im Destillat wurde die S. mit Phenolphthalein als Indicator titriert und dann zur Best. der Ester mit 20 ccm $^1/_2$-n. NaOH versetzt; nach zweitägigem ruhigen Stehen wurde zurücktitriert. Zur fraktionierten Dest. des ursprünglichen Branntweins wurden 150 ccm mit 50 ccm W. verd.; das Destillat wurde in 8 Fraktionen geteilt, von denen die beiden letzten mit Chlf. ausgeschüttelt wurden, das nach vorsichtigem Verdunsten die schwerflüchtigen aromatischen Bestandteile zurückließ.

Die eingehende Unters. der verschiedenen Branntweine, deren Wiedergabe im einzelnen nicht möglich ist, ergab, daß jedem der Branntweine ganz eigenartige Riechstoffe zukommen, die keine Ester sind, und daß es möglich ist, mittels des angegebenen Verf. diese Branntweine von Kunstprodd. zu unterscheiden. Die typischen Riechstoffe sind für den Nachweis der Echtheit von großer Bedeutung, meist von größerer als die Ester, da sie großen Anteil an der spezifischen Blume nehmen und bisher nicht nachgeahmt worden sind. Es ist nach dem angeführten Verf. leichter möglich, diese typischen Riechstoffe zu isolieren als durch direkte

BIBLIOTEKA GŁ. A.M. Lublin

fraktionierte Dest. des ursprünglichen Branntweins. Cuba-, Demerara-, Jamaikarum und Bataviaarrak enthalten neben anderen Riechstoffen denselben oder einen sehr ähnlichan Riechstoff, wie ihn Vf. (l. c.) zuerst aus Jamaikarum gewann, nur daß er in letzterem in größerer Menge als in den anderen 3 Branntweinen vorkommt. Auch im Zwetschenbranntwein und dem Weindestillat finden sich typische Riechstoffe, die keine Ester sind. Beim Kognak kommt neben dem typischen Riechstoffe der Önanthäther in Betracht. Die typischen Riechstoffe werden entweder bei der Gärung gebildet oder sind schon in dem Ausgangsmaterial, wie bei dem Zwetschenbranntwein, enthalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 305—22. 15/3. [17/1.] Graz. Staatl. Unters.-Anst. für Lebensmittel.)

RÜHLE.

**Paul Dutoit** und **Marcel Duboux**, *Über die wirkliche Acidität der Weine.* (Vgl. S. 770.) Der saure *Geschmack eines Weines* wird durch die in ihm enthaltenen *H-Ionen* bewirkt. Die Konzentration $C_H$ der H-Ionen in einem Wein wird um so größer sein, je höher die molekulare Konzentration der verschiedenen SS., vor allem der starken SS. (Wein- und Äpfelsäure), je schwächer die Alkalinität der Asche, und je geringer der Alkohol- und Gerbstoffgehalt ist. Dagegen ist auf theoretischem Wege nicht einmal die Größenordnung von $C_H$ festzustellen. Zur genauen Best. dieser H-Ionenkonzentration sind die colorimetrischen Methoden und diejenigen, welche auf der Potentialdifferenz beruhen, nicht geeignet, dagegen ermöglicht die Methode von BREDIG (Zers. des Diazoessigesters), diese Konzentration bei gewöhnlicher Temp. mit einer sehr großen Genauigkeit festzustellen. In Ggw. einer Säurelsg. zers. sich der Diazoester unter Entw. von N:

$$N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O = N_2 + OHCH_2COOC_2H_5.$$

Die Geschwindigkeit dieser Zers. folgt dem Gesetz der monomolekularen Rk.:

$$K = \frac{1}{0{,}4343\ t} \log \frac{a}{a-x},$$

wo $a$ das nach beendigter Rk., $x$ das nach der Zeit $t$ entwickelt N-Vol. bedeutet. In wss. Lsg. und bei konstanter Temp. ist $\frac{K}{C_H} = K_H$ konstant. In alkoh. Lsg. nimmt $K_H$ proportional dem Alkoholgehalt ab. Der Wert von $K_H$ beträgt für eine wss. Lsg. bei 25° 38,5, in Ggw. von A. 38,5—0,816 $A$, wobei $A$ den Alkoholgehalt in Vol.-% bedeutet.

Zur Best. verwendet man einen innen paraffinierten 100 ccm-Destillationskolben, dessen Rohr bis auf 3 cm Länge abgeschnitten u. durch ein Stück Gummischlauch verschlossen ist, welches einen Glasstab trägt. Dieser Glasstab hat den Zweck, eine kleine U-Röhre in dem Kolbenhals festzuhalten. Der Kolben selbst ist durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der eine Capillare trägt, die zu der mit W. gefüllten Gasbürette führt. Man bringt 20 ccm der zu untersuchenden Fl. in den Kolben und 0,2 ccm Diazoester in die U-Röhre, setzt den Stopfen auf und stellt den Kolben in den Thermostaten von 25°. Nach 10 Min. läßt man durch vorsichtiges Herausziehen des Glasstabes die U-Röhre in den Kolben gleiten, schüttelt kräftig um und verbindet den Kolben mit der Schüttelvorrichtung. Man notiert das Volumen in der Gasbürette zu Beginn des Vers. und die Zeit u. letztere wiederum, wenn etwa 40 ccm Gas entwickelt sind. Das Gesamtvolumen an N stellt man am nächsten Tage fest. Man rechnet die Zeit $t$ erst von dem Augenblick an, wo die Entw. des N eine regelmäßige geworden ist. Der App. samt Schüttelvorrichtung wird von LECLERC & Co. in Genf geliefert.

Die im Wein enthaltenen Salze, Glycerin und Glucose stören, soweit letztere

1,5% nicht übersteigen, die Best. nicht. Die genaue Kenntnis der Konzentration der H-Ionen in den Weinen ermöglicht es, festzustellen, welcher Teil der Leitfähigkeit eines Weines den H-Ionen zuzuschreiben ist. Vff. haben hierauf eine Methode zur Berechnung des Asche- u. Alkoholgehalts der Weine gründen können. Weiter ermöglicht die Kenntnis von $C_H$ eine Erklärung der kleinen Ausbuchtungen des ersten Teiles der Neutralisationskurve eines Weines. — Die Konzentration eines Weines an H-Ionen oder seine wirkliche Acidität ist einer der schwankendsten Werte. In den untersuchten Weinen betrugen die Grenzwerte von $C_H$ 0,000169 Ion g pro l in einem griechischen Weine und 0,00106 Ion g pro l in einem sehr sauren italienischen Weine. Die Schlußfolgerungen von PAUL und GÜNTHER, wonach die wirkliche Acidität eines Weines in erster Linie von der Menge an freien SS. u. der Alkalinität der Asche abhängt, ist durchaus zutreffend. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 133—41. 26/2. Lausanne. Lab. f. physikal. Chem.) DÜSTERBEHN.

**Vlad. Stanek** und **Old. Miskovský**, *Über die Korrekturen für Temperaturen bei refraktometrischen Analysen des Bieres und der Bierwürze.* Vff. besprechen die verschiedenen Korrekturen für die refraktometrische Bieranalyse (vgl. ACKERMANN, STEINMANN, Ztschr. f. ges. Brauwesen **28**. 259; C. **1905**. I. 1672) und geben Tabellen zur Umrechnung der beobachteten Tempp. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 145—48. 19/3. Prag. Chem. Lab. der böhm. Techn. Hochschule.) PINNER.

**L. Marchlewski**, *Studien in der Chlorophyllgruppe. VI.* **H. Malarski** und **L. Marchlewski**, *Bestimmung des Chlorophylls in Pflanzenteilen.* (V. vgl. BARABASS, MARCHLEWSKI, Biochem. Ztschr. **21**. 548; C. **1909**. II. 2171.) Die Methode beruht auf der Best. des Extinktionskoeffizienten (bezw. Absorptionskoeffizienten) von Chlorophyllan (Phyllogen, Phäophytin; vgl. auch HILDT, MARCHLEWSKI, ROBEL, Biochem. Ztschr. **10**. 131; C. **1908**. II. 952). Man extrahiert aus der untersuchten Pflanzenart das Chlorophyll, fällt aus dem Extrakt durch Oxalsäure oder Salzsäure in der Kälte Chlorophyllan, löst es nach SCHUNCK in Chlf., fällt nach dem Verdampfen des größten Teiles des Chlf. mit A., trocknet bis zur Konstanz, löst in einer bestimmten Menge Chlf. und bestimmt den Extinktionskoeffizienten; dann erschöpft man das zu untersuchende frische oder getrocknete Material mit A. in der Siedehitze, konz. auf ein kleines Volumen, versetzt nach dem Erkalten mit HCl oder Oxalsäure, verd. nach Vollendung der Chlorophyllanbildung mit Chlf. auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt den Extinktionskoeffizienten. Die Berechnung (vgl. Original) ergibt dann den *Chlorophyllanwert* des Chlorophylls. Nach diesen Beststs. scheinen die Chlorophyllanwerte derselben Pflanze zu variieren in Abhängigkeit vom Standort, dem Boden etc. (Biochem. Ztschr. **24**. 319—22. 21/3. [7/2.].) BLOCH.

**G. C. A. Van Dorp**, *Gerbstoffbestimmung.* Vf. bleibt gegenüber VAN GIJN (S. 1063) bei seiner Ansicht (vgl. S. 693), will aber noch weitere Verss. anstellen. (Chemisch Weekblad **7**. 219—21. 5/3. Katwijk aan Zee.) HENLE.

**J. L. Van Gijn, T.**, *Gerbstoffbestimmung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die bei Befolgung der internationalen Schüttelmethode sich ergebenden Resultate bei Best. des Gerbstoffs in Sulfitcelluloseabfallaugen sind in der Tat unbefriedigend. (Chemisch Weekblad **7**. 311—12. 2/4.) HENLE.

**E. Louise**, *Über eine neue analytische Methode durch Mischbarkeitskurven: Anwendung auf Terpentinöle.* Die Methode der Analyse durch die Mischbarkeitskurven

(C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 284; C. **1909**. II. 1384) ermöglicht die Erkennung der Terpentinöle und ihrer Verfälschungsmittel, des White spirit und der Harzöle. An Stelle von Aceton nimmt man hier besser Anilin zur Herst. der Doppelgemische. Die 12 untersuchten Terpentinöle von Landes gaben Mischbarkeitskurven, die, wenn auch nicht völlig identisch, so doch einander sehr ähnlich u. parallel untereinander waren und sich von dem Mont-de-Marsanöl höchstens um einen Grad entfernten. Die Kurven des White spirit und der Harzöle unterscheiden sich deutlich von denjenigen reiner Terpentinöle, so daß sich Verfälschungen mit 5% White spirit oder Harzöl noch gut erkennen lassen. Im Original sind 4 Kurvenbilder wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 526—28. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

**Constantin Kollo**, *Über die Bestimmung des Abdampfrückstandes von Terpentinöl.* HERZFELD (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1909**. 174) empfiehlt, das Verdampfen von 5 ccm Terpentinöl in einer in Sand eingebetteten und auf ca. 155° vorerhitzten Platinschale vorzunehmen. Hierzu benutzt Vf. die von GUIGES (Bull. des Sciences pharmacolog. Nr. 2. 100; Pharm. Post **1905**. Nr. 45) empfohlene *Vorrichtung zum Verdampfen kleiner Mengen alkoh. oder äth. Lsgg.*, und zwar für den vorliegenden Fall eine flache Nickel- oder Platinschale, die in einem Blechring möglichst tief eingedrückt ist und im Sandbade auf 155° erhitzt wird. In diese Schale läßt man aus einem Scheidetrichter, dessen Rohr unten zu einer Spitze ausgezogen und zweimal rechtwinklig gebogen ist, tropfenweise (ca. 100 Tropfen in der Minute) das Terpentinöl zufließen. Nachdem alles Öl verdampft ist, hält man diese Temp. von 155° noch 15 Min. ein. (Pharm. Zentralhalle **51**. 154—55. 24/2. Bukarest.) HEIDUSCHKA.

**F. W. Hinrichsen**, *Kontrolle des Kautschukmaterials für isolierte Leitungen.* Vf. berichtet über die von den vereinigten Fabriken isolierter Leitungen mit dem Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde getroffenen Vereinbarungen. Eine Anlage 1. betrifft den Umfang der Unters., welcher das von der Umhüllung befreite Kautschukmaterial der Normalleitungsdrähte unterworfen werden soll, eine Anlage 2. die Kosten der Unters. und eine Anlage 3. die vereinbarten Verff. zur Unters. des für isolierte Leitungen verwendeten Kautschukmaterials. (Chem.-Ztg. **34**. 184 bis 185. 22/2.) ALEXANDER.

**F. Willy Hinrichsen** und **Erich Kindscher**, *Über die Unterscheidung des Para- und Ceylonkautschuks von anderen Kautschuksorten. Vorläufige Mitteilung.* Vff. berichten zunächst über Verss. mit Para- und Ceylonkautschuk, aus denen hervorgeht, daß bei Ggw. von Ceresin die Menge der acetonlöslichen Bestandteile zunimmt, so daß die Unterscheidung verschiedener Kautschuksorten nach der Menge der acetonlöslichen Bestandteile unsicher ist u. darum zu Irrtümern führen kann. Mehr Aussicht auf Erfolg bietet die Prüfung der optischen Aktivität der acetonlöslichen Bestandteile, die zum mindesten die Unterscheidung des Para- und Ceylonkautschuks, der technisch wertvollsten Kautschuksorten, von anderen Kautschuksorten ermöglicht. HINRICHSEN und MARCUSSON (S. 772) haben gezeigt, daß die Harzbestandteile der meisten Kautschuksorten optisch aktiv sind, während nur die Harze von Para- und Ceylonkautschuk optische Inaktivität aufweisen. Dies gilt sowohl für die Harzbestandteile aus Rohkautschuk, wie aus vulkanisiertem Material. Vff. ermittelten bei nur aus Schwefel u. Kautschuk bestehenden Proben die folgenden spezifischen Drehungen der Harzbestandteile: Ceylon 0°, Para 0°, Equateur +7,1°, Sudan sheets +17,1°, Guayule +7,1°. Die Beobachtung von HINRICHSON und MARCUSSON (l. c.), daß die unverseifbaren Harzbestandteile die Träger der optischen Aktivität sind, wurde auch bei den vorliegenden Verss. bestätigt gefunden. Die nach SPITZ und HÖNIG isolierten unverseifbaren Harz-

bestandteile wiesen die folgenden spezifischen Drehungen auf: Ceylon 0°, Para 0°, Sudan sheets +32,0°, Equateur +43,1°, Guayule +16,1°. (Chem.-Ztg. **34**. 230 bis 231. 5/3. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.) ALEXANDER.

**G. Fendler**, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.* Vf. zeigt, daß die von HÜBENER (S. 1461) ausgeführten Verss. nicht beweiskräftig sind, u. vertritt die Anschauung, daß die Tetrabromidmethode in der von FENDLER und KUHN (Gummi-Ztg. **22**. 216; C. **1908**. I. 490) abgeänderten Form das zurzeit brauchbarste Verf. zur Best. der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk sei. (Gummi-Ztg. **24**. 931—32. 1/4.) ALEXANDER.

## Technische Chemie.

**A. H. Valentine**, *Die Destillation von Sielschlamm.* Durch Verss. im Laboratorium mit Sielschlamm aus den Klärwerken zu Oldham sollte die Art der Destillationsprodd. und des Rückstandes der Dest., sowie die Bedingungen zur Erzielung des besten Nutzeffektes bestimmt werden. Der Schlamm wurde angesäuert, durch Eindampfen annähernd getrocknet und in Stücken von etwa einem Zoll im Durchmesser aus einem kupfernen Kessel mit Wasserdampf von 160—250° destilliert. Das Destillat wurde in h. W. aufgefangen. Es wurden erhalten 7—11%, bezogen auf getrockneten Schlamm, einer fettigen M. von weißem bis rötlichbraunem Aussehen, die 88—97,5% Stearinsäure enthielt. Der Destillationsrückstand brannte leicht mit weißer Flamme, war leicht zerreiblich und absorbierte W.; der N-Gehalt betrug 1,7—3%. Die M. eignete sich, wie vergleichende Verss. ergaben, zum Düngen. Um gute Ausbeuten an Fett zu erreichen, ist es nötig, den Schlamm bei trockenem Wetter zu entnehmen, da bei viel Niederschlägen der Gehalt des Schlammes an Mineralstoffen zunimmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 244. 15/3. 1910. [3/12.* 1909.].) RÜHLE.

**F. Haber**, *Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff.* Dem Vf. ist es mit Hilfe von R. LE ROSSIGNOL gelungen, die Synthese des *Ammoniaks* aus den Elementen in technisch brauchbarer Form zu realisieren, nämlich durch Anwendung von Drucken von etwa 200 Atm. und einer Temp. von 500°. Auch unter diesen Bedingungen ist die B. des $NH_3$ unvollständig; durch Abscheidung und Wiedereinführung der unverbundenen Gase in den Reaktionsraum wird die Darst. zu einer kontinuierlichen. Daher ist es zweckmäßig, eine Zirkulation der Gase unter dauerndem Hochdruck vorzunehmen u. Bildungsgefäß, Abscheidungsgefäß u. Umlaufpumpe in einen Kreis hintereinander zu schließen. Das $NH_3$ läßt sich unter den hohen Drucken im Abscheidegefäß durch mäßige Kühlung verflüssigen. Als Katalysator diente zunächst *Osmium.* Da dessen Weltvorrat jedoch gering ist, erfordert die Darst. des $NH_3$ im Großen einen anderen Katalysator, der im *Uran* gefunden wurde. Die synthetische Darst. von $NH_3$ dürfte besonders in solchen Ländern aussichtsvoll erscheinen, die nicht die zur Stickstoffverbrennung erforderlichen ungeheuren Wasserkräfte besitzen. Der Abhandlung ist die Abbildung eines Laboratoriumsapparats zur kontinuierlichen Darst. von fl. $NH_3$ beigegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 244—46. 1/4. [17/3.*]; Chem.-Ztg. **34**. 345 bis 346. 5/4.) SACKUR.

**A. Stavenhagen**, *Ammoniak und Blaugas.* Der Vf. bespricht die technische Herst. dieser beiden Prodd. Blaugas (von BLAU in Augsburg dargestellt) ist flüssiges, CO-freies Leuchtgas, das viele Vorzüge vor dem gewöhnlichen Leuchtgas zeigt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 70—72. 15/3. [9/2.*] Berlin.) BLOCH.

**M. G. Levi** und **S. Castellani**, *Neue Studien über die technische Darstellung von Borax.* I. Mitteilung. (Vgl. Levy, Gazz. chim. ital. **37.** II. 562; C. **1908.** I. 899.) Die Unterss. betreffen I. Verss. und Beobachtungen über die Krystallisation von Borax. Aus den Verss. geht hervor, daß man krystallisierten Borax sowohl durch Rk. zwischen Borsäure u. Natriumcarbonat in wss. Lsg., wie aus Borsäure und NaOH erhalten kann; der letztere Fall entspricht wohl dem elektrolytischen Verf. der Vff. *Metaborat* entsteht nur bei der Rk. zwischen Borsäure und NaOH. Die leichteste und reichlichste Krystallisation an Borax beobachteten Vff., in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Technik, bei etwas Überschuß an Base, u. zwar am besten an Carbonat. Starker Überschuß an Base, besonders an Hydrat, und ebenso an Borsäure, bedingt leicht gelatinöse Fll., kurz Gelatinen genannt, die schwierig u. nur langsam krystallisieren und sich stets in Aussehen u. Eigenschaften gleich blieben. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um übersättigte Lsgg. unter ganz besonderen Bedingungen.

II. Die Rk. zwischen Chlornatrium und Borsäure. Die betreffenden Verss., bezüglich deren Anordnung auf das Original verwiesen werden muß, wurden 1. im trocknen Zustand im Luft- u. im Stickstoffstrom und 2. in Ggw. von Dampf durchgeführt. Als Ergebnis aller ihrer Verss. folgern Vff.: a) Die Rk. zwischen NaCl u. Borsäure tritt unter 140° kaum ein, bei 140° verläuft sie äußerst langsam. b) Oberhalb 140° nimmt die Rk. an Geschwindigkeit etwas zu, u. zwar sowohl im trocknen Zustand wie in Ggw. von überhitztem Dampf, erreicht aber bei etwa 200° oder etwas höherer Temp. ein Maximum, das einer Ausbeute an Borat von etwa 15% entspricht; oberhalb dieser Grenze scheint die Rk. nicht an Geschwindigkeit zuzunehmen, auch wenn man die Temp. auf etwa 400—500° erhöht. c) Die Rk. zwischen NaCl u. $H_3BO_3$ vollzieht sich mit bemerkenswerter Geschwindigkeit bei lebhafter Rotglut und wird bei etwa 1000° vollständig; bei diesen Tempp. ist die Ggw. von $H_2O$-Dampf von günstigem Einfluß, der die Geschwindigkeit etwa um das Doppelte vermehrt. d) Das durch Schmelzen von Borsäure bei 800—1000° erhaltene *Borsäureanhydrid* reagiert gegen 1000° in der Trockne ziemlich gut mit NaCl; die Rk. geht fast mit derselben Geschwindigkeit vor sich, wie wenn man von Orthoborsäure ausgeht; bei der Rk. selbst entsteht freies *Chlor.* e) Während wasserfreier Borax in der Trockne bis zur Schmelztemp. und höher erhitzt werden kann, ohne sich zu verändern, erleidet er dagegen bemerkenswerte Veränderungen beim Schmelzen in Ggw. von Dampf, wobei reichlich Borsäure infolge Hydrolyse abgespalten wird. Vff. stimmen Mendini (Boll. Chim. Farm. **34.** 705) bei, daß der Eintritt der Rk. zwischen NaCl und Borsäure von der vorherigen B. von *Pyroborsäure* abhängt, die erst bei 140—160° aus Borsäure entsteht. Doch sind die Existenzbedingungen der verschiedenen Borsäuren erst näher zu erforschen, wie überhaupt auch die studierten Rkk. noch in mancher Beziehung der Aufklärung durch weitere Verss. bedürfen. Die Rk. zwischen NaCl und Borsäure kann wohl auch technisch zur Darst. von Borax, besonders in Ggw. von Dampf, dienen, worüber aber noch umfassendere Verss., die auch die ökonomische Seite des Verf. berücksichtigen, anzustellen wären. (Gazz. chim. ital. **40.** I. 138—76. 16/3. 1910. [August 1909.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

**H. Will**, *Oxalsaurer Kalk als Ursache von Bierabsätzen und Biertrübung.* Krystalle von oxalsaurem Kalk sind in sehr geringer Menge häufig im Bier enthalten und bilden normalerweise den Hauptteil des in den Gärbottichen sich absetzenden „Biersteins". Vf. berichtet über einige Fälle, in denen eine große Anzahl dieser Krystalle zu einer Trübung Anlaß gab. Diese Krystalle waren hauptsächlich monoklin. Die abnorme Ausscheidung trat nach der Filtration oder Pasteurisation auf, und zwar meist in jungen Bieren. Vielleicht beruht die Ausscheidung auf

der Entfernung oder Koagulierung von Substanzen, die als Schutzkolloide wirken. (Oxalsaurer Kalk ist in Peptonlsgg. leichter l. als in W.) Die Herkunft des oxalsauren Kalks führt Vf. auf die Umsetzungen des Zuckers und der Aminosäuren bei der Gärung zurück. Doch scheidet sich Calciumoxalat aus gehopfter Bierwürze bei mehrmonatlichem Stehen auch freiwillig ab. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 129—32. 12/3. 141—45. 19/3. [Januar.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PINNER.

**N. Minuth**, *Über den Würzeschwand beim Überführen der Würze aus dem Sudhause in den Gärkeller.* Der Würzeschwand geht teils ohne Extraktverlust vor sich (Kontraktion, Verdunstung), teils mit Verlust durch Ausscheidung des Trubs und Benetzung der Kühlapparate. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 153—57. 26/3.) PINNER.

**H. Kramm**, *Mälzungsversuch und Schwandberechnung mit Gabel- und Langmalz.* Gerste kujawischer Herkunft ergab eine Ausbeute von 95,39% an *Gabelmalz*, 89,71% an *Langmalz*. Bei einem Zusatz von 25% Gabelmalz zum Langmalz ließ sich ein reines und mildes *Bier* herstellen. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 133—34. 19/3. Betriebslab. der Brauerei WICKBOLD, A.-G.) PINNER.

**Eduard Moufang**, *Mitteilungen aus der Praxis über einige zeitgemäße Fragen.* (In Gemeinschaft mit **H. L. Vetter**.) A. Über den Einfluß von Phosphorsäure und Phosphaten auf Hefe (vgl. S. 292). Nachzutragen ist: Tertiäres Phosphat wirkt schädigend auf Hefe. — Die mit Phosphorsäurelsgg. vorbehandelten Hefen erzielen einen um 1—3% niedrigeren Endvergärungsgrad. — B. Über Schwandbestimmung aus dem Tausendkorngewicht. Die Best. ist durchführbar, wenn man Gerste und Malz gleichartig sortiert. — C. Zur Herstellung blasser und wasserarmer Malze. Bei der Heißwasserweiche verteilt sich das W. besser als im Korninneren, man kann deshalb Gersten mit nur 30% W. benutzen, muß dann aber auf der Tenne mindestens 95% relative Feuchtigkeit haben. Solches Grünmalz trocknet leichter, so daß bei sparsamerem Kohlenverbrauch wasserärmeres und blaßeres Darrmalz entsteht. — D. Über Gerstenspelzenstoffe zur Farbbestimmung dunkler Würzen. Schwach ammoniakalische Auszüge mißfarbiger Gerste geben nach dem Umfällen mit $H_2SO_4$ und Sterilisieren haltbare und lichtbeständige Farblsgg., die zu Vergleichszwecken dienen können. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 157—59. 2/4. Lutterbach. Brauerei TH. BOCH u. Cie.) PINNER.

**Arthur G. Green**, *Die chemische Technologie des Anilinschwarz.* Es werden Darst. und Anwendung der verschiedenen Arten Anilinschwarz beschrieben und einige über die Konstitution des Anilinschwarz veröffentlichte Arbeiten besprochen. (Moniteur scient. [4] **24**. I. 235—40. April.) HENLE.

**Kühl**, *Die Firnisbildung der Öle.* Die bei den Verss. mit Lein-, Hanf-, Mohn-, Nuß- u. Sonnenblumenöl erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Firnisbildung ist eine Autoxydation. Je intensiver der O einwirkt, um so rascher trocknen die Öle. Die Oxydation bedingt eine Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren u. zum Teil auch des Glycerins, welches als $CO_2$, Ameisen-, Essigsäure, W. verflüchtigt wird. Die Einw. des farbigen Lichtes beschleunigt oder verzögert die Oxydation. Es liegt der Gedanke sehr nahe, den Ölen direkt Stoffe zuzufügen, welche leicht O abgeben. $Na_2O_2$ eignet sich nicht, weil das Zersetzungsprod. $Na_2O$ schädlich auf den Firnis wirkt, auch Verss. mit Formaldehyd ließen keine Beschleunigung erkennen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die höheren Oxydationsstufen der Schwermetalle verwendet, z. B. das Pb u. Mn. Auch

organische Oxydationsmittel, wie z. B. Chinon, trocknen vorzüglich. (Pharm. Zentralhalle **51**. 185—89. 10/3.) HEIDUSCHKA.

**Fritz Frank**, *Beitrag zur Klärung der Frage der Ursache des Klebrigwerdens von Rohgummi.* (Der Pflanzer **5**. 177—82. 28/10. 1909. — C. **1910**. I. 486.) ALEXANDER.

**F. Ahrens**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Kautschuklösungen.* Nach Verss. des Vfs. sind die Konsistenz und das Adhäsionsvermögen einer 10%ig. Strukturkautschuklsg. in Bzn., d. h. einer Lsg., die aus mechanisch möglichst wenig beeinflußtem, weder gewaschenem, noch auf der Mischwalze geknetetem Parakautschuk dargestellt worden ist, die gleichen, wie bei einer 18%ig. Lsg. aus längere Zeit heiß gewalztem Kautschuk. Die Adhäsionsenergie des Rückstandes, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt, ist bei der 10%ig. Strukturkautschuklsg. 6-mal so groß, wie bei der Lsg. aus mastiziertem Kautschuk. Der Rückstand der Strukturkautschuklsg. unterscheidet sich auch von dem Rückstande der Lsg. aus mastiziertem Kautschuk durch eine bedeutend geringere Oxydierbarkeit. Mit Hilfe von Amylacetat konnte Vf. aus dünnen Plättchen von unbearbeitetem Parakautschuk bei 8-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. unter Lichtabschluß ca. 10%ig., durch Filtrierpapier filtrierbare Lsgg. erhalten. Die Lsgg. sind hellbernsteingelb gefärbt und besitzen ungefähr die Konsistenz des Ricinusöles. Auf Zusatz von A. scheidet sich der A. in der rein weißen Modifikation aus. Nach dem Verdunsten der Lsg. unter Lichtabschluß bleibt der Para als Häutchen in vollständig normalem Zustand zurück. (Chem.-Ztg. **34**. 266—67. 15/3.) ALEXANDER.

**A. Reychler**, *Über die Absorption von Schwefligsäureanhydrid durch Kautschuk und durch Wolle.* Der Vf. beschreibt einen für diese Beststs. geeigneten, von C. GERHARDT, Bonn, gelieferten App. Das Verhältnis *C* (Konzentration des absorbierten $SO_2$ bei 18° in Molen pro kg) zu *c* (Konzentration des $SO_2$-Gases in Molen pro l) nimmt bei *Kautschuk* einen ziemlich konstanten Wert (um 26 herum) an, so daß man die Absorption als eine Lösungserscheinung betrachten kann. — Bezüglich der Absorption durch *Wolle* vgl. S. 696. (Journ. de Chim. physique **8**. 3—9. 28/2. [21/1.].) BLOCH.

**S. R. Trotman**, *Die Einwirkung von Neutralsalzen beim Kochen roher Baumwolle mit Soda.* (Vgl. TROTMAN und PENTECOST S. 1071.) Vf. hat noch genauer den Einfluß der Reinheit der Reagenzien auf den Erfolg des Kochens studiert. Für alle praktischen Zwecke kommen hierfür nur NaOH und $Na_2CO_3$ in Betracht, die zwar im allgemeinen annähernd rein erhältlich sind, zuweilen aber doch deutliche Mengen Chloride, Sulfate, Tonerde und Eisen enthalten. Solche geringe Mengen von Neutralsalzen haben aber eine ausgesprochen hemmende Wrkg. auf die Einw. von NaOH und $Na_2CO_3$ auf rohe Baumwolle. Um dies näher zu untersuchen, wurden 10 g Baumwolle getrocknet, gewogen, mit einem gemessenen Volumen Lauge am Rückflußkühler $^3/_4$ Stde. gekocht, dann mit h. W. gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Lauge wurde bei jeder Versuchsreihe in reinem Zustande sowie versetzt mit wechselnden geringen Mengen von Neutralsalzen verwendet. Es ergab sich, daß der Gewichtsverlust der Baumwolle bei Verwendung reiner Lauge am größten war. An Neutralsalzen wurden benutzt: NaCl (0,13 u. 0,30%), $Na_2SO_4$ (0,146—0,730%), Tonerde (0,035—0,175%), Alaun (0,166—0,830%), Fe als $Fe_2Cl_6$ (0,0057%), $CaSO_4$ (0,04—0,10%), Na-Diphosphat, krystallisiert (0,033 bis 0,099%), $ZnSO_4$ (0,033—0,066%). Der Gewichtsverlust bei Verwendung reiner Laugen betrug bei den Verss. des Vfs. 4,47—6,75%, durch den Zusatz der genannten Salze wurde er um rund 1% herabgedrückt. Die geprüften Salze können zum

Teil als Verunreinigungen von NaOH und $Na_2CO_3$ auftreten, zum Teil können sie aber auch aus dem verwendeten W. sowie der Baumwolle selbst stammen. Zinksalze werden häufig als Konservierungs- u. als Beschwerungsmittel benutzt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 249—50. 15/3. [26/1.*].) RÜHLE.

**R. v. Koch**, *Zur Frage über die Lichtempfindlichkeit des Auges.* Eine Fläche kann dieselbe Energiemenge als Licht erhalten, und doch verschieden hell erscheinen, je nach der Zus. des Lichtes. Der Vf. untersucht verschiedene Arten von *Kohlefadenlampen* und eine *Osmiumlampe* mit dem Bolometer und dem Photometer bei verschiedener Spannung. Innerhalb des Temperaturgebietes 1300—1700° (Kohlenfadenlampe), bezw. 1500—1700° ist die Lichtintensität der 1,85. Potenz der pro Sekunde als Licht ausgestrahlten Energiemenge proportional. Außerdem erzeugt, unabhängig von der Temp., das Osmiumlicht eine um 25% hellere Beleuchtung. (Physikal. Ztschr. **11**. 238—40. 15/3. 1910. [Dezember 1909.] Stockholm.) W. A. ROTH-Greifswald.

**J. B. Henderson** und **T. Mc Call**, *Selbstzersetzung von Sprenggelatine.* Vff. berichten über einen Fall von Selbstzersetzung von Sprenggelatine, dessen Ursachen noch durchaus unaufgeklärt sind. Es handelte sich um Sprenggelatine einer größeren Sendung von vollkommen normaler Beschaffenheit, die teilweise, unter Zerstörung der Umhüllung, eine dunkle teerartige M. absonderte oder unter starker Volumenausdehnung aufschwoll, in beiden Fällen unter Entw. saurer Dämpfe von nitrosem Geruche. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 242—43. 15/3. [7/3.*].) RÜHLE.

**Ed. Justin-Mueller**, *Zur Erkenntnis des Gerbprozesses.* Das Quellen des Hautpulvers fördert nicht, wie v. SCHROEDER (S. 1304) annimmt, die gegenseitige Fällung von Tannin und Hautpulver, sondern es ruft die Quellungsaffinität und die Adsorptionsbindung hervor. Der Gerbprozeß ist ein dualistischer; die erste Phase ist ein Adsorptionsbindungsvorgang, die zweite Phase ist ein chemischer Vorgang, indem die Individualität der in Rk. getretenen Stoffe verändert wird, und als Endprod. eine neue Individualität auftritt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 40—41. Jan.) HENLE.

---

## Patente.

**Kl. 6b. Nr. 220887** vom 26/8. 1908. [9/4. 1910].

**Julius Kluge**, Görlitz, *Verfahren zum Vergällen (Denaturieren) von Branntwein oder Spiritus.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das in der Fabrikation von Steinkohlenleuchtgas als Waschöl benutzte *Anthracenöl*, soweit es bei der Dest. bis 200° übergeht, nach Abzug der wss. Fl. dem Branntwein oder *Spiritus* zusetzt.

**Kl. 10a. Nr. 220849** vom 29/9. 1907. [8/4. 1910].

**James Jowett**, Bolton-le-Sands, Engl., *Verfahren zur Herstellung eines rauchlosen Brennstoffes.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der rohe *Brennstoff* in Gasretorten unter Zusatz von Kaliumchlorat, Salpeter, Kaliumpermanganat, Chlorkalk und gegebenfalls noch etwas Kalk verkokt wird.

**Kl. 12i. Nr. 220718** vom 5/12. 1908. [8/4. 1910].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von haltbarem, krystallwasserfreiem Hydrosulfitpräparat.* Es wurde gefunden,

daß man das durch Trocknen erhältliche *Natriumhydrosulfit* in auch an der Luft weit haltbarere Form bringen kann, bezw. daß man auch ohne weiteres ein solches Prod. erzeugen kann, wenn man das getrocknete Natriumhydrosulfit nachträglich mit wasserfreien oder nahezu wasserfreien Basen oder basisch wirkenden Salzen versetzt, oder wenn man Basen oder basisch wirkende Salze dem krystallwasserhaltigen Hydrosulfit vor dem Trocknen oder während desselben beimischt.

**Kl. 12i. Nr. 220889** vom 9/3. 1909. [9/4. 1910].

**Internationale „Wasserstoff"-Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff.* Das Verf. zur Darst. von *Wasserstoff* durch abwechselndes Reduzieren und Oxydieren von *Eisenoxyd*, bezw. Eisen mittels reduzierender Gase, bezw. Wasserdampfes ist gekennzeichnet durch die Verwendung schwefel-, arsen- und zinkfreier Eisenkiesabbrände als Ausgangsmaterial. Dieses Material vereinigt große Porosität (infolge der erlittenen Volumenverminderung) mit Feuerbeständigkeit (infolge der hohen Temp., der es beim Rösten ausgesetzt war) und wird infolgedessen leicht reduziert und behält dauernd seine Form und Wirksamkeit. Da es frei von Zink und Arsen ist, werden spätere Verunreinigungen mit Zink, bezw. dem giftigen Arsenwasserstoff, der den erzeugten Wasserstoff wertlos machen würde, vermieden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die in den Erzen enthaltenen Metallreste, wie Kupfer, einen günstigen Einfluß auf den Verlauf des Verf. ausüben.

**Kl. 12o. Nr. 220838** vom 23/6. 1907. [9/4. 1910].

**A. Verley, Ed. Urbain** und **A. Feige**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneol und Isoborneol.* Das Verf. zur Herst. von *Campher* aus *Borneol* und *Isoborneol* durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine *Chromsäuremischung* anwendet, die aus etwa gleichen Teilen Natriumbichromat, bezw. der entsprechenden Menge anderer Alkalibichromate und W. unter Zusatz von ungefähr $1^1/_2$—2 Teilen konz. Schwefelsäure und nachträgliches Verdünnen mit W. hergestellt ist.

**Kl. 12o. Nr. 220850** vom 28/3. 1909. [8/4. 1910].

**Georg Hertel** und **Georg Hornung**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von quellbaren, nicht klebenden Präparaten aus Stärke.* Bei der Einw. von *Chloroform* auf *Stärke* entsteht ein Prod., das auf Zusatz von W. noch quillt, aber nicht mehr klebt, und Chlor in fester Bindung enthält. Bei der Anwendung von trockener Stärke ist das Prod. äußerlich von gewöhnlicher Stärke kaum zu unterscheiden; es gibt mit Jod auch noch Blaufärbung. Die Prodd. aus angefeuchteter Stärke zeigen beim Trocknen hornartige Beschaffenheit.

**Kl. 12o. Nr. 220851** vom 28/3. 1909. [8/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 220850 vom 28/3. 1909; vorstehend.)

**Georg Hertel** und **Georg Hornung**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von quellbaren, nicht klebenden Präparaten aus Stärke.* In gleicher Weise wie Chlf. eignen sich auch andere Halogenderivate von aliphatischen KW-stoffen zur Herst. quellbarer, nicht klebender Präparate aus *Stärke.* Es enthalten die Prodd. aus *Acetylentetrachlorid* 2,22% Chlor, aus *Tetrachloräthylen* 2,37% Chlor, aus *Äthylenbromid* 3,99% Brom, aus *Äthylbromid* 2,04% Brom, aus *Jodäthyl* 3,06% Jod, aus *Jodoform* 2,05% Jod. Die Prodd. sollen zur Wundbehandlung und zu sonstigen Zwecken in der Medizin Verwendung finden.

**Kl. 12q. Nr. 220839** vom 13/12. 1908. [11/4. 1910].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten der Phenylglycin-o-carbonsäure.* Während

Halogenessigsäure mit den Halogensubstitutionsprodd. der Anthranilsäure nicht oder nur unvollkommen reagiert, tritt ein solcher behindernder Einfluß der Halogenatome nicht oder nur in weit geringerem Maße auf, wenn man die genannten Halogenderivate der Anthranilsäure mit Formaldehyd und Cyanwasserstoffsäure behandelt. Man erhält hierbei ω-Cyanmethylverbb. der Halogenanthranilsäuren, welche bei der Verseifung leicht die zugehörigen Phenylglycincarbonsäuren liefern. Am zweckmäßigsten verfährt man in der Art, daß man zunächst die halogensubstituierten Anthranilsäuren mit Formaldehyd behandelt und auf die so erhaltenen alkaliunl. Kondensationsprodd., denen voraussichtlich die Formel $R<\begin{matrix}NH\cdot CH_2\\ CO\cdot O\end{matrix}$ zuzuschreiben ist, mit oder ohne deren Abscheidung Metallcyanide einwirken läßt. Man erhält auf diese Weise glatt und quantitativ die Salze der halogensubstituierten ω-Cyanmethylanthranilsäuren. Man kann auch an Stelle der Metallcyanide freie Blausäure anwenden oder aber Formaldehyd u. Cyanwasserstoffsäure statt nacheinander, gleichzeitig zur Einw. bringen. — Endlich kann man die entsprechenden ω-Sulfomethylverbb., welche man z. B. nach dem Verf. der Patentschrift 155628 (C. **1904**. II. 1444) erhält, mit Cyankalium umsetzen. Die Rk. ist sowohl auf Mono- u. Di- wie auf Tri- u. Tetrahalogenabkömmlinge der Anthranilsäure anwendbar. — *Dichloranthranilsäure*, F. 222—224°, ist eine *3,5-Dichlor-2-aminobenzoesäure;* denn sie gibt beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung reines *2,4-Dichloranilin.* Das Formaldehydkondensationsprod. [Nadeln (aus h. A.), F. 170—171°] gibt mit Cyankalium *ω-Cyanmethyl-3,5-dichloranthranilsäure*, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 157—158°. Bei der Verseifung mit Ätznatron entsteht die gemäß Patentschrift 148615 (C. **1904**. I. 1045) erhältliche *4,6-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäure*, verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 240° (unter Zers.). — *Dibromanthranilsäure*, F. 225° (aus o-Nitrotoluol u. Brom), gibt mit *Formaldehyd* ein in Soda unl. Kondensationsprod. [prismatische Nadeln (aus Chlf.), F. 184—185° unter Zers.], die *ω-Cyanmethyldibromanthranilsäure* [Prismen (aus A.), F. 185—190° unter Zers.] liefert. Durch Verseifung entsteht *Dibromphenylglycin-o-carbonsäure*, Nadeln (aus Eg.), F. 245—248° unter Zers. — Die zur Darst. von *Tetrachlorphenylglycin-o-carbonsäure* verwendete *Tetrachloranthranilsäure* wird aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid über *Tetrachlorphthalaminsäure* mit Hypochlorit in stark alkal. Lsg. gewonnen; sie bildet verfilzte Nadeln (aus W.), F. 182°, u. gibt gut krystallisierte, wl. Salze mit Calcium (Blätter) und Barium (Nadeln). Die Tetrachloranthranilsäure gibt eine Formaldehydverb. (farbloses, in Soda unl. Pulver, nach dem Umkrystallisieren aus Aceton glänzende Blättchen, F. 216°), die *ω-Cyanmethyltetrachloranthranilsäure* (mikroskop. Kryställchen, F. 178°) liefert. Die daraus dargestellte *Tetrachlorphenylglycin-o-carbonsäure* krystallisiert aus h. W. in weißen Nädelchen, F. 198° (unter Zers.). Die Halogenphenylglycin-o-carbonsäuren können zur Darst. halogenierter *Indigofarbstoffe* Verwendung finden.

**Kl. 12q. Nr. 220941** vom 18/10. 1908. [13/4. 1910].

**F. C. Boehringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung einer krystallisierten Salicylosalicylsäure.* Es wurde gefunden, daß man die im Patent 211403 (C. **1909**. II. 319) beschriebene krystallisierte *Salicylosalicylsäure* auch dadurch erhalten kann, daß man von einer am Phenolhydroxyl durch eine leicht abspaltbare Gruppe wie die Acidyl- oder Aralkylgruppe substituierten Salicylosalicylsäure ausgeht und diese der teilweisen Verseifung unterwirft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$(RO)C_6H_4CO_2C_6H_4CO_2H + H_2O = OH\cdot C_6H_4CO\cdot OC_6H_4CO_2H + ROH.$$

Die als Ausgangsstoffe dienenden, am Phenolhydroxyl substituierten Salicylo-

salicylsäuren erhält man durch Kondensation von Acidylsalicylsäuren mit Salicylsäure oder durch mäßiges Erhitzen acidylierter Salicylsäuren. Die Verseifung der so entstehenden substituierten Salicylosalicylsäuren erfolgt dann je nach der Natur des Substituenten durch Einw. wss. Alkalien oder SS. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verseifung von *Acetylsalicylosalicylsäure*, F. 159° (aus *Acetylsalicylsäure*, *Salicylsäure*, Phosphortrichlorid und Dimethylamin) mit Natronlauge, von *Äthylcarbonylsalicylosalicylsäure*, F. 122° (aus *Äthylcarbonylsalicylsäure* und *Salicylsäure*) mit Ammoniak, sowie durch Salzsäure aus *Benzylsalicylosalicylsäure*, farblose Krystalle, F. 124° (aus dem durch Einw. von Phosphortrichlorid auf benzylsalicylsaures Natrium entstehenden *Benzylsalicylsäurechlorid* und Dinatriumsalicylat).

Kl. 15i. **Nr. 220943** vom 30/10. 1909. [13/4. 1910].

**Alexandre Henri Lemoine**, Triel, Frankr., *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen, insbesondere für die Auftragwalzen zu Druckereizwecken.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das bisher benutzte Glycerin ganz oder teilweise durch *Türkischrotöl* oder dessen Alkalisalze ersetzt wird. Dem Türkischrotöl oder dessen Alkalisalen kann *Gelatine* ohne Zusatz von W. zugefügt werden.

Kl. 16. **Nr. 221029** vom 16/12. 1908. [14/4. 1910].

**Claus Nishen Riiber**, Kristiania, *Verfahren zur Darstellung von Phosphatpräcipitaten.* Es wird als Fällungsmittel anstatt Kalkmilch, Calciumcarbonat, Natronlauge, Natriumcarbonat oder ähnlicher Körper ein künstliches, basisches *Phosphat*, beispielsweise *Thomasphosphat*, benutzt. Anstatt Thomasphosphat können auch andere künstliche, stark basische Phosphate, wie SCHEIBLRES Patentphosphat, Wiborgphosphat, Woltersphosphat u. dgl., benutzt werden. Es ist von Bedeutung, daß die Fällung langsam stattfindet, damit das Fällungsmittel nicht im Überschuß verwendet wird, weil nur derjenige Teil vom Calciumphosphat des Thomasphosphats, welcher tatsächlich an dem Fällungsvorgang teilgenommen hat, citratlöslich wird. Dies wird zweckmäßig dadurch erreicht, daß zunächst der grobkörnigere Teil des Thomasphosphatmehles zugefügt wird, wenn die Lsg. noch stark sauer und noch dazu imstande ist, die größeren Körner vollständig umzuwandeln, worauf nach und nach ein immer feinkörnigeres Mehl zugefügt wird, je nachdem die Lsg. weniger sauer wird.

Kl. 21f. **Nr. 220858** vom 23/6. 1909. [13/4. 1910].

**Anton Brandmayer**, München, *Glühkörper für Metall- oder Metalloiddampflampe.* Der Glühkörper ist dadurch gekennzeichnet, daß eine geeignete Leuchtsubstanz, wie Auermasse o. dgl., auf einer schwer schmelzbaren Substanz, wie Quarz, Porzellan etc., aufgetragen oder im Innern von Hohlkörpern aus Quarz o. dgl. untergebracht ist.

Kl. 22a. **Nr. 220722** vom 4/12. 1908. [9/4. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Diazoverbb. von Aminoaryläthern der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihren Homologen oder Substitutionsprodd. mit *Pyrazolonsulfosäuren*, wie Phenylmethylpyrazolonsulfosäure, Naphthylpyrazolonsulfosäuren, oder durch Kuppeln der Sulfosäuren der genannten Aminoaryläther mit unsulfierten *Pyrazolonen* oder *Naphthylpyrazolonsulfosäuren* (s. französisches Patent 391456) zu wertvollen Wollfarbstoffen gelangt, welche die Wolle gelb bis orange anfärben und sich vor den bekannten Pyrazolonfarbstoffen durch ihre vorzügliche Walkechtheit auszeichnen. — *o-Aminophenyl-$o_1$-tolyläther* ist ein hellgelbes Öl; $Kp._{23}$ 196°; ll. in k. A., Ä., Bzl. und Lg. — *o-Aminophenyl-$m_1$-tolyläther* schm. bei 30°; $Kp._{34}$ 204°; ll. in k. A., Ä.,

Bzl. und Lg. — *o-Aminophenyl-$p_1$-tolyläther* ist ein hellgelbes Öl; Kp.$_{20}$ 193°; ll. in k. A., Ä., Bzl. u. Lg. — *p-Aminophenyl-$o_1$-tolyläther* krystallisiert aus Lg. in farblosen Kryställchen, F. 62°; ll. in k. A., Ä. und Bzl., wl. in k. Lg. — *p-Aminophenyl-$m_1$-tolyläther*, Krystalle (aus verd. A.), F. 79°; in k. A. zl., in k. Ä. und Bzl. ll., in k. Lg. wl. — *p-Aminophenyl-$p_1$-tolyläther* krystallisiert aus verd. A. in kleinen farblosen Nädelchen, F. 121,5°. In k. A., Ä. u. Bzl. zll., in k. Lg. wl. — *o-Aminophenyl-$o_1$-tolyl-p-sulfosäure* (aus o-Nitrochlorbenzolsulfosäure und o-Kresol) ist fast unl. in sd. W. u. A. Kalium- u. Natriumsalze sind in W. sll., das Bariumsalz ist in kochendem W. ziemlich ll. und krystallisiert daraus beim Erkalten in weißen Blättchen. — Es lassen sich aus dem p-Aminophenyläther nach dem Verf. des Patents 169357 (C. **1906**. I. 1307), einerseits durch Backen seines sauren Sulfats, andererseits durch Sulfieren mit konz. Schwefelsäure zwei verschiedene Monosulfosäuren gewinnen, von denen die nach dem erstgenannten Verf. gewonnene die Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe, also in demselben Benzolkern, die nach dem zweiten Verf. dargestellte aber die Sulfogruppe im anderen Benzolkern enthält. Diese beiden Verff. lassen sich mit demselben Resultat auch auf den *o-Aminophenyläther* und auf diejenigen substituierten Derivate des o- und p-Aminophenyläthers ausdehnen, die z. B. durch Reduktion der Kondensationsprodd. von o- oder p-Nitrochlorbenzol mit den Kresolen oder Chlorphenolen entstehen. Auch hier entstehen verschiedene Sulfosäuren. Löst man ferner die z. B. durch Reduktion der aus o-Nitrochlorbenzol, 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol oder 4-Nitro-1,2-dichlorbenzol einerseits und Phenol, den drei Kresolen, den drei isomeren Chlorphenolen oder auch den mehrfach halogenierten Phenolen andererseits entstehenden Basen in konz. Schwefelsäure auf, so erhält man Monosulfosäuren, in denen die Sulfogruppe wahrscheinlich ebenfalls in dem Benzolkern enthalten ist, der nicht von der Aminogruppe besetzt ist. Alle Sulfosäuren, die aus den genannten Basen entstehen, welche in dem zweiten nicht amidierten Kern eine zum Sauerstoffatom unbesetzte p-Stellung besitzen, sind außerordentlich wl. in W., selbst in h., während bei besetzter p-Stellung zu fraglichem Kern Sulfosäuren sich bilden, die eine bedeutend größere Löslichkeit aufweisen. So ist z. B. die S. aus o-Aminophenyläther swl., diejenige aus o-Aminophenyl-p-tolyläther in W. leichter l., ebenso wie die Sulfosäure aus 2-Amino-4-chlor-$4^1$-chlorphenyläther. Die Sulfierung kann auch in derselben Weise mit den Nitrokörpern vorgenommen, und es können dann aus den entstandenen Nitrosulfosäuren durch Reduktion die entsprechenden Aminosulfosäuren hergestellt werden. Alle diese Aminosulfosäuren lassen sich meist bei etwa 40—50° leicht diazotieren. Die Diazoverbb. zeigen bemerkenswerte Beständigkeit.

**Kl. 26d. Nr. 220953** vom 30/12. 1908. [13/4. 1910].

**Wilhelm Oppermann**, Arnsberg i. W., *Verfahren zum Wiederbeleben der Gasreinigungsmasse im Reiniger.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Benutzung von an sich bekannten, in Etagen übereinanderliegenden Hordenkästen in der Weise, daß nach Abstellen des Gasstromes die unterste Etage, die keine der Wiederbelebung mehr fähige M. enthält, entleert, darauf die M. jeder anderen Etage unter Durchkrücken nach der nächst niedrigeren Etage geschaufelt und frische, noch nicht gebrauchte M. in die oberste Etage geschüttet wird, worauf gegebenenfalls noch eine Durchlüftung des ganzen Reinigers erfolgt.

**Kl. 27b. Nr. 220894** vom 23/12. 1908. [13/4. 1910].

**Ludwig Gümbel**, Bremen, *Verfahren und Vorrichtung zum Komprimieren von Gasen oder Bewegen von Gasen oder Flüssigkeiten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Flüssigkeitsschichten, welche durch Ausströmen der Fl. erzeugt sind,

so fortbewegt werden, daß sie den erforderlichen Druck durch ihre seitlichen Flächen ausüben.

**Kl. 39b. Nr. 220865** vom 7/8. 1908. [9/4. 1910].

**Hermann Heydenhauß, Alexander Bánhegyi** und **Karl Glaser**, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Celluloidersatzmittels aus Leim oder einem ähnlichen Kolloidstoff, einer Säure und Formaldehyd.* Das Verf. besteht im Wesen darin, daß eine Mischung von Leim, Gelatine oder tierischem Albumin mit Karaghenextrakt, Essigsäure oder einer ähnlich wirkenden S. und A. versetzt, u. das Ganze mittels *Formaldehyd* o. dgl. gehärtet wird.

**Kl. 40c. Nr. 220814** vom 13/3. 1909. [9/4. 1910].

**Ludwig Heinrich Diehl**, London, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl, in einem mehrkammerigen elektrischen Ofen.* Die Erfindung besteht darin, daß man das Metall in einer Reihe von Abteilungen, die sämtlich in einem einzigen Ofen enthalten sind und in bekannter Weise elektrisch erhitzt werden, von einer Abteilung nach der anderen und das Flußmittel oder die Schlacke in entgegengesetzter Richtung fließen läßt. Die Verbindung zwischen den benachbarten Abteilungen ist dabei so, daß die niedrigste Schicht sowohl des Metalles, als der Schlacke in einer Abteilung die höchste Schicht in der nächsten Abteilung wird.

**Kl. 85a. Nr. 220794** vom 23/7. 1908. [8/4. 1910].

**David Grove**, Berlin, *Verfahren zur Enteisenung von mittels Druckluftwasserheber gehobenem Grundwasser, bei welchem das Ausgußrohr des Druckluftwasserhebers an ein Filter angeschlossen ist.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil der zur Hebung des W. bis zum Enteisenungsfilter erforderlichen Luft in das Filter geleitet, während der andere Teil der Luft dem Ausgußrohr vor dem Austritt des Wasserluftgemisches in das Filter entnommen wird, um von dem Kompressor erneut angesaugt zu werden.

## Bibliographie.

**Armstrong, E. F.**, Carbohydrates: Glucose, the Disaccharides and the Glucosides. London 1910. roy 8. cloth. Mark 3,70.

**Band, E.**, Industries des Acides minéraux, Acides sulfurique, chlorhydrique et azotique. Paris 1909. 8. 380 pg. av. 82 figures. Mark 4.

**Boltzmann, L.**, Vorlesungen über Gastheorie. (2 Teile.) Teil I: Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden. 2., unveränderter Abdruck. Leipzig 1910. gr. 8. 210 SS. Mark 6.

Teil II (Über die VAN DER WAALSsche Theorie, die Gase mit mehratomigen Molekülen und die Dissoziation). 1898. 275 SS. Mark 7.

**Congrès International de Froid, I.**, Paris, 5—12 octobre 1908. Comptes-rendus, rapports et communications. 3 volumes. Paris 1909. 8. environ 3000 pg. av. 50 planches et figures. Mark 26.

**Ennis, W. D.**, Linseed Oil and other Seed Oils. London 1910. roy. 8. 350 pg. cloth. Mark 16,50.

Schluß der Redaktion: den 11. April 1910.