

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 3.

21. Juli.

Apparate.

S. J. M. Auld und Saml. S. Pickles, *Extraktionsapparat für Pflanzenprodukte.* Der in Fig. 1 abgebildete App. dient zur Extraktion größerer Mengen Materials mit einem Lösungsmittel bei der Siedetemp. des letzteren. Das zu extrahierende Material wird in den Kolben *A* eingebracht und derselbe alsdann mit dem Lösungsmittel zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt. Mit Kolben *B* steht *A* durch ein zweimal gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches an seinem in den Kolben *A* hineinreichenden Ende zu einem Trichter ausgebaucht ist, der mit Watte gefüllt und mit einem Stück Nesseltuch zugebunden wird. *C* ist ein Hahn, welcher bei Beginn der Extraktion offen steht, aber geschlossen wird, sobald das Lösungsmittel gesättigt ist. Hat die Lag. begonnen, durch das Verbindungsrohr in den Kolben *B* einzutreten, so wird der Hahn *C* wieder geöffnet, so daß das Lösungsmittel nach *A* zurückdestillieren kann. (Chem. News 99. 242. 21/5.) HENLE.

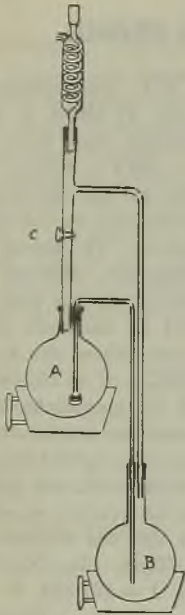


Fig. 1.

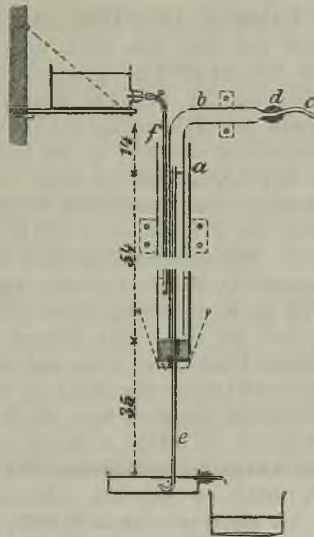


Fig. 2.

Marcel Guichard, *Eine Quecksilberluftpumpe.* Die vom Vf. konstruierte Pumpe (Fig. 2) ist einfach, billig und leicht zu reinigen. Das äußere Rohr *a* besteht aus
XIII. 2.

0,2 cm dickem Glas; sein Durchmesser beträgt 2,5, seine Länge 100 cm. Das Rohr ist unten durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Die 1 cm weite, 120 cm lange Röhre *b* ist bei etwa 108 cm Höhe rechtwinklig gebogen; das Ende *d* der Röhre ist ausgezogen und mit dem Bleirohr *c* verkittet. Die Röhre *b* steht durch das Bleirohr mit den zu evakuierenden Gefäßen in Verb. Die Röhre *e* besitzt einen äußeren Durchmesser von 0,5 und einen inneren Durchmesser von 0,15 cm; sie ist am unteren Ende hakenförmig gebogen und am anderen Ende, am besten seitlich, offen. Diese Röhre geht durch den Gummistopfen der Röhre *a* hindurch und ihre obere Öffnung liegt etwa 94 cm über dem Stopfen. Das Quecksilberzuleitungsrohr *f* ist eng und 100 cm lang; es besitzt seitlich unten eine Öffnung und ist am oberen Ende durch einen Gummischlauch mit dem etwa 1 l Hg fassenden Hg-Behälter verbunden. Der Gummischlauch trägt einen Quetschhahn. Die angegebenen Längenmaße sind bis auf etwa 1 cm einzuhalten. — Zu Beginn eines jeden Vers. muß das Hg bis zur Höhe des oberen Loches der Röhre *e* steigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 571—74. 20/5.) DÜSTERBEHN.

T. H. Laby, *Ein Fadenelektrometer*. Der Vf. ersetzt das Goldblatt der gebräuchlichen empfindlichen *Elektroskope* durch einen versilberten Quarzfaden. Genaue Beschreibung des Instruments u. seiner Eigenschaften ist im Original nachzulesen. Vorzüge: höchste Empfindlichkeit, Möglichkeit einer automatischen Aufzeichnung der Potentialänderungen. Es soll sich besonders zu Unterss. über Radioaktivität, Ionisationserscheinungen etc. eignen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 106—13. 21/5. [25/1.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.) BÜGGE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Louis Dubreuil, *Die wahren Atomgewichtswerte. III. Die Bestimmungen von Stas*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 313; C. 1909. I. 1843.) Bei einer Kritik der STASschen Arbeiten über das Verhältnis von KCl : KNO₃ und NaCl : NaNO₃ hat Vf. folgende Mängel aufgedeckt. — KCl u. KNO₃: Das spezifische Volumen des KCl beträgt 0,5238 u. nicht 0,5243, so daß die Korrektur für den Gewichtsverlust des KCl in der Luft bei Platingewichten = +0,5743 mg pro g ist. Für das KNO₃ fehlt bei STAS jede Angabe der D. Vf. nimmt den Wert 2,109 an, welcher dem spezifischen Volumen 0,4741 entspricht. Hieraus ergibt sich die Korrektur pro g KNO₃ = +0,5145 mg, die spezifische M. der Luft zu 1,205 g angenommen. Das mittlere Verhältnis von KNO₃ : KCl ist demnach (nach Abzug der gefundenen SiO₂-Menge) 1,35640. Die scheinbaren At.-Geww. des K, Cl, O u. N berechnet Vf. zu K = 38,9985, Cl = 35,4941, O = 16,0130, N = 14,0043. — NaCl u. NaNO₃: Aus den STASschen Werten berechnet sich die spezifische M. der Luft zu 1,28. Dieser Wert ist zu hoch und durch 1,21 zu ersetzen, woraus die Korrektur für den Gewichtsverlust des NaCl in der Luft pro g zu +0,5070 mg folgt. Die bei STAS fehlenden Angaben über die D. des NaNO₃ ergänzt Vf. mit 2,244, woraus das spez. Volumen zu 0,4456 u. die Korrektur für Gewichtsverlust zu +0,4821 mg folgt. Nach Abzug der gefundenen SiO₂-Menge ergibt sich das mittlere Verhältnis von NaNO₃ : NaCl zu 1,454595. Als scheinbare At.-Geww. des Na, Cl, O u. N berechnete Vf. die Werte Na = 22,9965, Cl = 35,4889, O = 16,0229, N = 14,0076. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 604—13. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Louis Dubreuil, *Die wahren Atomgewichtswerte. IV. Welches ist der mathematische Wert meiner Methode?* Vf. erklärt ausdrücklich, daß seine Methode völlig von der Methode der kleinsten Quadrate verschieden sei, und zeigt, daß die letztere

Methode bei der Berechnung der At.-Geww. eigentlich nicht angewandt werden könne. Auch die älteren Methoden von HINRICHS sind, wie Vf. ausführt, nicht frei von Unrichtigkeiten. Wichtig sei dagegen der von HINRICHS aufgestellte Satz, wonach das At.-Gew. eines Körpers, wie es sich aus der Best. eines analytischen Verhältnisses ergebe, eine Variable ist. Letzteren Wert hat Vf. später das „scheinbare At.-Gew.“ genannt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 660—67. 20/6.)

DÜSTERBEHN.

Frederick H. Getman und F. B. Wilson, *Bemerkungen über die Löslichkeitsbestimmungen mit dem Refraktometer*. OSAKA (vergl. S. 93) hat für Löslichkeitsbestimmungen aus refraktometrischen Messungen die Gleichung aufgestellt:

$$x = -\frac{a}{2b} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4b} - \Delta},$$

worin x die Menge gelösten Stoffes in 100 g Lsg. und $\Delta = \delta - \delta_1$, die Differenz der für Lösungsmittel und Lsg. ermittelten Winkel bedeutet. a und b sind Konstante. Fast dieselben Werte liefert die von den Vffn. aufgestellte einfachere

Gleichung: $x = \frac{N_s - N_w}{\alpha}$, worin N_w den Brechungsindex des Lösungsmittels

und N_s den der Lsg. mit x g gelösten Stoffes in 100 ccm Lsg. bei derselben Temp. bedeutet. α ist eine Konstante. Die Werte beider Gleichungen werden in den verdünnteren Lsgg. recht ungenau. Untersucht wurden Lsgg. von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid, -nitrat, -chromat u. Rohrzucker. (Amer. Chem. Journ. 41. 344 bis 348. April.)

LEIMBACH.

F. Bottazzi, *Über die Technik der Untersuchung der elektrischen Wanderung und der Dialyse von organischen Kolloiden*. Liegen nur kleine Mengen Fl. zur Unters. vor, so benutzt der Vf. ein kleines U-Rohr, dessen Schenkel in der Mitte eine kugelförmige Ausbuchtung mit Hahn tragen; die Hahnbohrung ist so weit wie das Lumen des U-Rohrs. Das U-Rohr wird einschließlich der Hahnbohrungen mit der gut dialysierten organischen Fl. gefüllt, die oberen Teile, in die gut fixierten, aber nicht durch die Glaswand geschmolzenen Pt-Elektroden tauchen, mit dest. W. (Strom ca. 0,1 Milliampère, Potentialfall ca. 5 Volt pro cm). Hat man mehr Fl. zur Verfügung, und ist die Unters. eine mehr qualitative, so bringt man die zu untersuchende Fl. in ein kleines Becherglas, das man mittels kleiner Glasheber mit zwei ähnlichen, W. enthaltenden Gläsern verbindet. In das gut dest. W. tauchen die

Elektroden. Beim Einsetzen der mit W. gefüllten Π -förmigen Glasheber verschließt man die ca. 1 cm im Durchmesser großen Öffnungen mit Deckgläschen. Es ist nicht empfehlenswert, die Elektroden direkt in die kolloidale Lsg. zu tauchen oder die Heber durch Ansaugen teils mit W., teils mit Lsg. zu füllen. Unpolarisierbare Elektroden sind unnützlich, sobald die Lsg. nicht vollständig salzfrei ist. Beim längeren Dialysieren setzt der Vf. dem W., aber nicht der zu dialysierenden Fl. Chlf. bis zur Sättigung zu, um die Fäulnis hintanzuhalten; auch kann man das W. und die zu dialysierende Fl. mit einer dünnen Toluolschicht überdecken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 485—89. 16/5.* Neapel. Inst. f. exper. Physiol. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

R. Gans und H. Happel, *Zur Optik kolloidaler Metallösungen*. Nach MIE hat die Lichtabsorption kolloidaler Metallsgg. zwei Ursachen: erstens tritt in den kleinen Metallteilchen JOULEsche Wärme auf, und zweitens senden die getroffenen Metallteilchen eine seitliche diffuse Strahlung aus, deren Energie der Primärstrahlung entzogen wird. (Ann. der Physik [4] 25. 377; C. 1907. II. 1967. Vgl.

auch STEUBING, Ann. der Physik [4] 26. 329; C. 1908. II. 290.) Die Vf. ergänzen die MIESCHE Arbeit durch eine Überlegung, die gleichzeitig mit der Absorptions- auch die Dispersionskurve kolloidaler Metallsgg. zu berechnen gestattet. Die erhaltenen allgemeinen Gleichungen werden auf zwei Spezialfälle angewendet und numerisch ausgewertet, erstens auf unendlich verd. Goldsgg. mit beliebig großen Teilchen und zweitens auf beliebig konz. Lsgg. mit unendlich kleinen Teilchen. Nur im zweiten Falle tritt eine merkliche Änderung des Brechungsexponenten des W. auf; die Änderung ist am beträchtlichsten im Gelb und fast vollständig der Konzentration proportional. (Ann. der Physik [4] 29. 277—300. 21/5. [14/3.] Tübingen. Physik. Inst.) SACKUR.

S. Tereschin, Über die Beziehung zwischen der Dichte und dem Dissoziationsgrad wässriger Lösungen. HEYDWEILLER (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 7. 37; C. 1909. I. 974) hatte eine quantitative Beziehung zwischen der D. und dem Dissoziationsgrad wss. Lsgg. abgeleitet, welche besagt, daß der äquivalente Dichtezuwachs gegen reines W. $\frac{s-1}{m}$ für 0,1—5-n. Lsgg. eine lineare Funktion des Äquivalentleitvermögens $\Lambda = \frac{k}{m}$ ist, und zwar $\frac{s-1}{m} = A, \Lambda + B,$ Vf. ist der Meinung, daß obige Beziehung durch die Molekularanziehung der undissoziierten Molekeln u. der freien Ionen des gelösten Stoffes auf das Lösungsmittel bedingt wird, wodurch die angrenzenden Schichten dieses letzteren gewisse Dichteänderungen erfahren. Dafür spricht unzweideutig der beobachtete additive Charakter der Konstanten A, und B, den Vf. durch folgende Formeln zum Ausdruck bringen will:

$$A_1 = \frac{N}{n} \cdot \frac{\mu' - \mu_0}{1000} + \frac{N}{n} \frac{\mu'' - \mu_0}{100}$$

$$B_1 = \frac{N}{n} \cdot \frac{\mu - \mu_0}{1000},$$

in welchen bedeuten: N— die Gesamtzahl der pro 1 gelösten Molekeln des betreffenden Elektrolyten, n— die Zahl der dissoziierten Molekeln, μ_0 — die M. des Lösungsmittels, die der Molekularanziehung des Elektrolyten unterliegt, μ , μ' und μ'' — die Massen der in der Lsg. vorhandenen Molekeln, Anionen und Kationen des gel. Stoffes. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. Physik. Teil 155—60. 15/6.; Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 11. 211—14. 15/5. [30/4.*] Petersburg. Medizin. Militär-Akad.)

V. ZAWIDZKI.

H. A. Perkins, Diskontinuierliche Entladung in einer Geißlerschen Röhre. Die in einer GEISSLERSchen Röhre durch ein konstantes Feld erzeugte Entladung wird unter gewissen Bedingungen intermittierend; ein in den Stromkreis eingeschaltetes Telefon gibt einen Ton. Wie CAPSTICK fand (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 63. 356), tritt diese Erscheinung im allgemeinen dann ein, wenn das Gas nicht einfach ist (H z. B.), sondern ein Gemisch oder zusammengesetzt (Wasserdampf). Die vom Vf. beschriebenen Verss. haben derartige *diskontinuierliche Entladungen* in GEISSLERSchen Röhren zum Gegenstand. Der Luftdruck in der Röhre betrug ca. 0,1 mm Hg. Die Al-Kathode war verschiebbar. Bei einer Spannung von 600 Volt wurde der Strom eingeleitet, zugleich trat zwischen den Al-Elektroden ein schwaches Leuchten auf. Mit steigender Spannung wurden Licht und Strom stärker; die Entladung vollzog sich unter den für den bestehenden Druck normalen Erscheinungen. Bei 800 Volt trat eine plötzliche Änderung ein: die positive Säule und die Kathodenhülle wurden schwächer, und die Kathode umgab eine andere, von der ersten verschiedene Hülle von bestimmten Eigenschaften. Die beiden Arten der Entladung unterscheiden sich dadurch, daß bei der schwachen Entladung die

Elektronen nur an der vorderen Oberfläche der Kathode produziert werden, während bei der stärkeren Entladung die Elektronen auch an der hinteren Oberfläche auftreten. Im Augenblick der Entladung tönt das Telephon; erhöht man die Voltzahl, so wird der Ton höher, bei 2000 Volt ist er sehr scharf, bei noch größeren Spannungen hört er auf. Weitere Verss. beschäftigen sich mit der Einw. eines Magnetfeldes auf die Entladung. Näheres darüber im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1170—73. [3/5.*])

BUGGE.

Vittorio Chiarini, *Versuche über die elektrischen Eigenschaften der Flammen.*

Um die in einer Gasflamme auftretenden Potentialdifferenzen zu vergrößern, benutzt der Vf. zwei Bunsenbrenner, in deren heißen Teil sich die Pt-Drähte befinden, und deren Füße die positiven Elektroden sind. Man kann beliebig viel solche „Elemente“ in Serie schalten. Ein solches Flammenpaar zeigt ein deutlich besseres Leitvermögen von der Flamme zum Brenner als umgekehrt. Die Potentialdifferenz ändert sich durch Verschieben der Pt-Drähte. Bei der einseitigen Leitfähigkeit des Systems kann man es als Ventil für Wechselstrom benutzen. Bringt man zwei Pt-Drähte an verschiedenen heißen Stellen der Flamme, umgeht also die Benutzung des Brenners, so ist die verschiedene Leitfähigkeit und die „Ventilwirkung“ weniger deutlich. Diese Eigenschaften der Flamme werden mit denen des Selens verglichen (cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 246; C. **1909**. I. 1638). Auch der Flammenstrom spricht gut auf elektromagnetische Wellen an, namentlich wenn man an den Oszillator und an den Pt-Draht in der Flamme geeignete Antennen befestigt. Die Erscheinung wird eingehend diskutiert. Eine Gasflamme kann also die beiden Ionenarten, die sich bei der Verbrennung, bei der Dissoziation von eingeführten Salzen in ihr bilden, oder die von außen eindringen, trennen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 503—7. 16/5.* Bologna. Physikal. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

B. Walter und R. Pohl, *Weitere Versuche über die Beugung der Röntgenstrahlen.* Die Vff. setzen ihre Verss., die Beugung der Röntgenstrahlen auf photographischem Wege festzustellen, fort, aber wieder mit negativem Erfolge (Ann. der Physik [4] **25**. 715; C. **1908**. I. 1599). Denn ein hinreichend schmales Bündel harter, sowie weicher Strahlen gibt von einem Spalt von 2μ Breite in einem Abstand von 80 cm auf einer photographischen Platte ein beugungsfreies Bild. Daraus folgt, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen jedenfalls kleiner als $1,2 \cdot 10^{-9}$ cm ist. Durch Beugungsverss. läßt sich die Wellennatur der Röntgenstrahlen vorläufig also noch nicht sicher nachweisen. — Berechnet man die Wellenlänge der Röntgenstrahlen nach der PLANCKSchen Energiequantenhypothese aus der Geschwindigkeit der erzeugten Sekundärstrahlen, so erhält man im niedrigsten Falle eine Wellenlänge von $4,5 \cdot 10^{-9}$ cm. Es besteht also ein Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung. (Ann. der Physik [4] **29**. 331—54. 21/5. [29/3.] Hamburg. Physik. Staatslab.)

SACKUR.

J. Herweg, *Über die Polarisation von Röntgenstrahlen.* HAGA (Ann. der Physik [4] **23**. 439; C. **1907**. II. 662) hat nachgewiesen, daß die an einer Kohleplatte von primären Röntgenstrahlen ausgelösten Sekundärstrahlen nahezu vollständig polarisiert sind. Geringe Polarisation zeigten auch die *Sekundärstrahlen von Cu, Al, Pb*. Dagegen konnte bei den von der Antikathode ausgehenden Röntgenstrahlen keine Polarisation nachgewiesen werden. Dem Vf. ist es mit Hilfe einer Versuchsanordnung, die der von HAGA benutzten nachgebildet war, gelungen, nachzuweisen, daß auch die primären Röntgenstrahlen polarisiert sind, falls sie von einer aus Kohle bestehenden Antikathode emittiert werden; allerdings ist die Polarisation nicht vollständig. Daraus folgt, daß die *Entstehungsweise der Röntgenstrahlen in*

Kohle und in Metallen nicht die gleiche ist. (Ann. der Physik [4] 29. 398—400. 21/5. [8/4.] Greifswald. Physik. Inst. der Univ.) SACKGR.

J. A. Crowther, *Über die sekundäre Röntgenstrahlung aus Luft und Äthylbromid*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 38; C. 1909. I. 1379.) Der Vf. hat die relativen Werte für die *Ionisation* bestimmt, die in *Äthylbromid* durch *sekundäre Röntgenstrahlung* aus Äthylbromid und *Luft* hervorgerufen wird. Er findet, daß die *Ionisation* in Äthylbromid durch Sekundärstrahlen aus Äthylbromid 162mal so groß ist als die in Äthylbromid durch Sekundärstrahlen aus Luft unter gleichen Bedingungen erzeugte *Ionisation*. Der entsprechende Wert für den Fall, daß im sekundären Ionisationsgefäß Luft verwendet wurde, betrug 543. Äthylbromid ist also für Sekundärstrahlung aus Luft viel geeigneter als Luft selbst. Da die Absorptionskoeffizienten von Äthylbromid für die zwei Arten von Sekundärstrahlung bekannt sind, so kann die relative Intensität der Sekundärstrahlung aus Äthylbromid berechnet werden. Sie wurde 105mal so groß gefunden als die aus Luft.

Ferner wurde die relative Absorption der beiden Arten von Sekundärstrahlung für *Filterpapier* gemessen. Das Verhältnis der beiden Absorptionskoeffizienten für Sekundärstrahlen aus Äthylbromid und Luft ergab sich zu 5,4. Dieser korrigierte Wert kann unter der Annahme, daß die *Ionisation* der absorbierten Energie proportional ist, dazu verwendet werden, aus den ursprünglichen Resultaten für die Sekundärstrahlung aus Äthylbromid (die aus Messungen in Luft erhalten wurden) den relativen Betrag der Sekundärstrahlung aus Äthylbromid zu ermitteln. Es wurde hieraus der korrigierte Wert 101 erhalten. Die beiden Werte für die Sekundärstrahlung aus Äthylbromid, die durch Messungen in Äthylbromid u. in Luft sich ergeben, stimmen also gut miteinander überein. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 101—5. 21/5. [25/1.*] ST. JOHN'S Coll.) BUGGE.

L. Vegard, *Ein Experiment über Ionisation mit γ -Strahlen*. Um den kleinen Betrag der *Ionisation* eines Gases durch γ -Strahlen zu erklären, muß man annehmen, daß die Moleküle des Gases in bezug auf die Ätherpulsationen eine verschiedene Lage einnehmen. Bleibt man bei der Annahme einer kontinuierlichen Wellenfront, so könnte eine für verschiedene Moleküle verschiedene Lage dadurch bewirkt werden, daß dem Molekül bestimmte Ionisationsrichtungen zukommen. Der Vf. bespricht die Möglichkeiten beim Auftreffen von Ätherwellen auf derartige verschieden orientierte Moleküle.

Ein zylinderförmiges Ionisationsgefäß wird von einem Bündel paralleler Strahlen senkrecht zur Achse des Zylinders durchlaufen. Läßt man in die Ionisationskammer ein zweites Strahlenbündel fallen, so müßte man je nach dem Winkel zwischen den beiden Strahlenrichtungen einen verschiedenen Ionisationsbetrag erhalten. Die *Ionisation* mit solchen Strahlen mit kontinuierlicher Wellenfront würde also, wenn die Moleküle eine „Ionisationsachse“ besäßen, keine additive Eigenschaft sein. Denn die Wellenzüge von der ersten Strahlungsquelle würden diejenigen Moleküle ionisieren, die eine bestimmte Richtung zu der Ätherschwingung einnehmen; eine zweite Strahlungsquelle, die Wellenzüge in derselben Richtung aussendet, würde für eine Anzahl von Molekülen, die sonst von ihr ionisiert werden würde, nicht in Betracht kommen, da diese Moleküle schon durch die erste Quelle ionisiert worden sind. — Der Zweck des vom Vf. unternommenen, im Original genauer beschriebenen Vers. war also, festzustellen, ob die *Ionisation* durch γ -Strahlen eine rein additive Eigenschaft ist. Die von NODA (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 356) ausgeführten ähnlichen Vers. konnten diese Frage nicht entscheiden. Der Vf. findet, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die *Ionisation* der Luft durch γ -Strahlen streng eine

additive Eigenschaft ist. In bezug auf die oben angedeuteten Betrachtungen ist das Resultat also negativ. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 78—81. 21/5. [8/3.*] Christiania. Univ.)
BUGGE.

B. D. Kleeman, *Die Natur der in einem Gase durch γ -Strahlen erzeugten Ionisation*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 82. 128; C. 1909. I. 1379.) Es sind verschiedene Verss. gemacht worden, den Betrag der Ionisation in einer Kammer zu ermitteln, der nicht auf die Strahlung von den Wänden des Gefäßes zurückzuführen ist; man hat dabei Werte wie $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{10}$ erhalten. Da es nicht ganz sicher ist, ob die Gesamtionisation nicht ganz auf Sekundärstrahlung von den Wänden beruht, hat der Vf. einige Verss. in dieser Richtung unternommen. Aus ihnen geht hervor, daß die Ionisation in einer Kammer zum Teil durch die direkte Einw. der γ -Strahlen auf das darin enthaltene Gas verursacht wird. Da LABY u. KAYE (Philos. Magazine [6] 16. 879; C. 1909. I. 336) gezeigt haben, daß der durch die sekundäre γ - und β -Strahlung aus dem Gase hervorgerufene Ionisationsbetrag klein ist, so besteht diese Ionisation aus langsamen, von den γ -Strahlen erzeugten β Strahlen, welche nicht genügende Geschwindigkeit haben, selbst irgendwelche weitere Ionisation zu produzieren. Das Verhältnis dieses Teils der Ionisation zu dem durch Strahlung von den Wänden erzeugten hängt u. a. ab von dem Verhältnis der gesamten inneren Oberfläche der Gefäßwände zu seinem Vol. Die erhaltenen Versuchszahlen sprechen dafür, daß in den meisten Fällen dies Verhältnis größer als $\frac{1}{2}$ sein wird; die direkt durch die primären γ -Strahlen hervorgerufene Ionisation ist also meistens größer als die Hälfte der Gesamtionisation.

CROWTHER hat gezeigt (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 34; C. 1909. I. 1378), daß der Betrag der Ionisation, die durch Sekundärstrahlung von den Molekülen eines Röntgenstrahlen ausgesetzten Gases produziert wird, klein ist im Vergleich zu dem Gesamtbetrag der Ionisation, und daß daher die Ionisation in einem Gas hauptsächlich der direkten Einw. der X-Strahlen zuzuschreiben ist. Es kann gezeigt werden, daß für die β -Strahlen das Gleiche gilt. Die β -Strahlen produzieren ebenfalls direkte Strahlen, deren Geschwindigkeit nicht ausreicht, um noch weitere Ionen zu erzeugen. Die Ionisation eines Gases durch γ -, β - oder X-Strahlen ist somit ein Maß für die Zahl der δ -Strahlen, die direkt von dem Ionisierungsmittel hervorgerufen werden. Die Geschwindigkeit dieser Strahlen muß kleiner als $2,7 \times 10^8$ cm/sek. sein, da sie keine Ionen mehr produzieren können, und (nach TOWNSEND) bei höherer Geschwindigkeit Ionen durch Kollision entstehen.

Möglicherweise wird die Ausstoßung durchdringender Kathodenstrahlen durch γ - u. X-Strahlen begleitet von einer Produktion sekundärer γ - u. X-Strahlen. — Es wäre daher von Interesse, die relativen sekundären γ - und X-Strahlen aus verschiedenen Materialien mit den erzeugten durchdringenden relativen Kathodenstrahlen zu vergleichen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 169—77. 21/5. [8/3.*] Cambridge. Emmanuel Coll.)
BUGGE.

Stanislaw Loria, *Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. (Ann. der Physik [4] 29. 605—22. — C. 1909. I. 1085. 1743.)
BLOCH.

Harry C. Jones und John A. Anderson, *Die Absorptionsspektren von Lösungen einer Anzahl Salze in Wasser, in gewissen nichtwässerigen Lösungsmitteln und in Mischungen dieser Lösungsmittel*. 24. Mitteilung. (Vgl. C. 1908. I. 1511. 2006. 2007; Amer. Chem. Journ. 41. 163; C. 1909. I. 1460.) An der Hand von Photogrammen werden die Absorptionsspektren von Lösungen einiger Salze in Wasser u. anderen Lösungsmitteln eingehend besprochen: *Neodymchlorid* in W., in Methylalkohol, in Athylalkohol, in Mischungen von Methylalkohol und W., wasserfreies

Neodymchlorid; *Neodymbromid* in W., *Neodymnitrat* in W., in Methylalkohol, in Äthylalkohol; *Praseodymchlorid* in W., in Mischungen von A. und W.; *Praseodymnitrat* in W. Die hauptsächlichsten experimentellen Ergebnisse werden im nachstehenden zusammengefaßt: 1. Die Absorptionsspektren von wss. Lsgg. des Neodymchlorids u. -bromids ändern sich sehr wenig mit der Konzentration u. sind beinahe identisch; nur daß das Bromid etwas stärker absorbiert als das Chlorid. — 2. Das Absorptionsspektrum wss. Lsgg. von Neodymnitrat ist etwas verschieden von dem des Chlorids und des Bromids, besonders in konz. Lsgg. Mit abnehmender Konzentration wird es mehr und mehr identisch mit ihnen. Gewisse Banden, wie bei λ 4275, 4330 und 5205, nehmen an Stärke zu, wenn die Bedingungen für BEEES Gesetz erfüllt sind, andere, wie bei λ 4282 und 5235, nehmen ab und bleiben nur konstant, wenn die Moleküle konstant gehalten werden. — 3. Zusatz einer großen Menge Calcium- oder Aluminiumchlorid zu einer Lsg. von Neodymchlorid beeinflusst das Spektrum nicht wesentlich; nur das gelbe Band wird verdunkelt u. vielleicht ganz schwach die grünen Banden.

4. Lsgg. von Salzen in nichtwss. Lösungsmitteln geben Spektren, welche nicht nur für verschiedene Salze, sondern auch für dasselbe Salz in verschiedenen Mitteln verschieden sind. Die Spektren von Neodym- oder Praseodymchlorid in Methyl- u. Äthylalkohol, welche fast ganz gleich sind, stellen Ausnahmen dar. — 5. Wenn Neodymchlorid in Mischungen von W. und einem nichtwss. Mittel gelöst wird, so beobachtet man keine deutliche Änderung des Spektrums bei Änderung der Wassermenge von 100 auf ca. 15—20%. Wird die Menge W. aber noch weiter vermindert, so gibt die Lsg. ein Spektrum, in welchem die beiden Spektren der wss. und der nichtwss. Lsg. übereinander gelagert sind. Das erstere nimmt an Stärke ab, während das letztere mit dem Abnehmen der Menge W. zunimmt. Die Zus. des gemischten Lösungsmittels, welches die beiden Spektren mit ungefähr ihrer halben normalen Stärke erscheinen läßt, hängt von der Konzentration des Salzes in Lsg. ab. Das konstante Verhältnis zwischen der Zahl der Wassermoleküle u. der des gel. Salzes hat den Wert 10.

Neodymnitrat zeigt in Mischungen von W. und einem nichtwss. Lösungsmittel genau dieselbe Änderung wie das Chlorid. Aber außerdem werden noch Änderungen im Spektrum durch die große Änderung der Dissoziation des Salzes hervorgerufen. Das Ergebnis ist, daß die ganze Änderung viel allmählicher und daher nicht annähernd so auffallend ist, wie bei den Lsgg. des Chlorids und Bromids. Praseodymchlorid zeigt in Mischungen von W. und Methyl- oder Äthylalkohol im wesentlichen dieselbe Art von Änderung im Spektrum wie das Neodymchlorid, aber außerdem tritt hier noch ein ganz neues Band auf, das in den wss. Lsgg. kein Analogon hat. Dies neue Band im Ultraviolett ist fast das intensivste im ganzen Spektrum. Es verschwindet vollständig bei Zusatz von W. u. hat ungefähr seine halbnormale Stärke für eine $\frac{1}{2}$ -n. Lsg., wenn der Wassergehalt des Lösungsmittels ungefähr 8% beträgt.

Die beobachteten Tatsachen werden erklärt mit der Annahme, daß, wenn ein Salz eines der genannten Elemente gel. wird, sowohl die Moleküle des Salzes, als auch die der gebildeten Ionen sich mit einer gewissen Anzahl Moleküle des Lösungsmittels vereinigen. Während es für die Cu- und Co-Salze wahrscheinlich ist, daß eine Reihe von „Solvaten“ wechselnder Komplexität gebildet werde, weist das Spektrum für die seltenen Elemente auf die Existenz nur eines einzigen Solvats hin. (Amer. Chem. Journ. 41. 276—326. April 1909. [Juni 1908.] Physical-chem. Lab. JOHNS HOPKINS Univ.)

LEIMBACH.

J. Stark, *Über Lichtemission im Bandenspektrum; Bemerkungen zu einer Abhandlung der Herren P. Lenard und S. Saeland.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 28.

476; C. 1909. I. 1222.) Die Resultate von LENARD und SAELAND über die Entstehung der Phosphoreszenz stehen im allgemeinen mit den Ansichten, die der Vf. über Absorption und Fluoreszenz ausgesprochen, im Einklang. Der Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz besteht in folgendem: Bei der ersteren kehren die durch die auffallende Strahlung abgetrennten Elektronen sofort an ihre Bindungsstelle zurück; bei der Phosphoreszenz dagegen tritt ein Teil der abgetrennten Elektronen nach der Abtrennung in ein neues chemisches Bindungsverhältnis, dessen Lösung der Emission von Licht seitens des erregten Phosphors vorausgehen muß. Bei chemischen Rkk. kann eine Lichtemission nur eintreten, wenn gleichzeitig eine größere Anzahl von Molekülen sich umsetzen. Da die empfindlichen Moleküle in einem Phosphor in sehr geringer Konzentration vorhanden sind, so kann bei ihnen nicht ein Zusammenwirken vieler benachbarter Moleküle eintreten. Das Phosphoreszenzlicht kann daher nicht durch eine gewöhnliche chemische Rk. infolge Sättigung von Valenzelektronen bewirkt sein, sondern muß die Anlagerung abgetrennter Valenzelektronen zur Voraussetzung haben. Zum Schluß der Abhandlung wendet sich der Vf. gegen die Hypothese von LENARD, daß die Träger der Hauptserie elektrisch neutrale Atome, die Träger der Nebenserien positive Atomionen seien. (Ann. der Physik [4] 29. 316—30. 21/5. [18/3.] Aachen. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Martin Rosenmüller, Über Emission und Absorption des Kohlelichtbogens. Die Unters. zerfällt in 2 Teile, in die Best. des Intensitätsverlustes einer Lichtquelle (Zinkfunken, Kohlebogen, Quecksilberlampe) im Spektralapp. in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge, und in der Messung von Emission und Absorption des Kohlelichtbogens. Die Strahlungsmessung erfolgte mittels einer RUBENSschen Thermo säule und Panzergalvanometer, die einmal dicht hinter dem Spalt, das andere Mal hinter dem Spektralapp. aufgestellt war. Zur Best. der Absorption des Lichtbogens wurden 2 Bögen hintereinander aufgestellt. Ist e_v die Strahlung des vorderen, e_h die des hinteren und e_{v+h} die gemeinsame Strahlung der beiden Bögen, so ergibt sich die absorbierte Strahlung zu $e_v + e_h - e_{v+h}$, und es ist $\frac{e_v + e_h - e_{v+h}}{e_h}$ das Absorptionsvermögen des vorderen Bogens für die betreffende Wellenlänge.

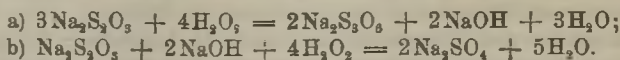
Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß die Hauptemission des Bogens bei der Wellenlänge $385 \mu\mu$ liegt, und daß die Gebiete stärkster Emission und Absorption zusammenfallen. Dadurch wird bewiesen, daß die Strahlung des Lichtbogens vornehmlich als Temperaturstrahlung aufzufassen ist. Emission und Absorption verhalten sich für die Wellenlängen 385 und 251 wie $26,8 : 1$. Die Temp., bei welcher ein absolut schwarzer Körper das nämliche Verhältnis für diese beiden Wellenlängen liefert, beträgt nach den Strahlungsgesetzen 3800°C. , eine Temp., die mit älteren Angaben über die Bogentemp. gut übereinstimmt.

Verss. mit amalgamierten Zinkplatten führten zu dem Ergebnis, daß die lichtelektrische Wrkg. eines Kohlebogens im wesentlichen von der Wellenlänge $251 \mu\mu$ ausgeht und daß daher der Bogen für lichtelektrische Unterss. einer monochromatischen Lichtquelle nahekommt. (Ann. der Physik [4] 29. 355—97. 21/5. [22/3.] Dresden. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

N. Tarugi und G. Vitali, Über die Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf die Thiosulfate in Gegenwart von Metallsalzen. Diese Rk. verläuft nach WILLSTÄTTER

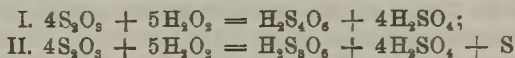
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1831; C. 1903. II. 186) entgegen NABL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3354; C. 1901. I. 294) in zwei Phasen:



Auch Vf. bestätigten, daß sich bei dieser Rk. NaOH bildet; so wurde in Ggw. von Salzlsgg., deren Oxyd unl. ist, sogleich die Fällung des betreffenden Metalloxyds beobachtet, während die Fl. neutral blieb. Die Verss. wurden bei Ggw. von Zink-, Nickel- und Kobaltsulfat ausgeführt, wobei stets die betreffenden Hydrate erhalten wurden. Aus der Menge der erhaltenen Oxyde ZnO, NiO und CoO ließ sich die entsprechende Alkalinität der Lsg. ermitteln, und dabei ergab sich, daß, entgegen den Befunden bei der Titration mit Methylorange, in Ggw. von Salzlsgg. bei Einw. von H_2O_2 auf Thiosulfate das ganze Na in NaOH verwandelt wird nach der Gleichung:

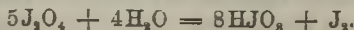


Die weitere Umwandlung würde nach den Formeln I. oder II.:



erfolgen, doch ließ sich zwischen diesen beiden Gleichungen noch nicht entscheiden, vielleicht daß in der Praxis beide neben einander hergehen. In der Kälte bei Eiskühlung verläuft Rk. I. [die der Formel von NABL (l. c.)], in der Wärme dagegen Rk. II., vergleichbar den Ergebnissen von WILLSTÄTTER (l. c.). Jedenfalls ist erwiesen, daß H_2O_2 unter den gewählten Bedingungen die völlige Dissoziation von Thiosulfaten in $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ hervorbringt, und daß die B. der Tetrathionsäure als eine sekundäre Umwandlung des Anions mit überschüssigem H_2O_2 aufzufassen ist, während die B. der Trithionsäure die Folge einer Zers. der entstandenen Tetrathionsäure durch Wärme ist. (Gaz. chim. ital. 39. I. 418—25. 27/4. 1909. [11/11.* 1908.] Pisa. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Matthew Moncrieff Pattison Muir, *Über Joddioxyd*. MILLON (Ann. Chim. et Phys. [3] 12. 333) erhielt 1844 ein Jodoxyd J_2O_4 durch Einw. von HNO_3 auf J oder von *h. konz. H_2SO_4 auf Jodsäure*. Der Vf. prüfte die letztere Methode nach. Er gab in einer Platinschale zu etwa 60 g gepulverter Jodsäure etwa 200 g konz. H_2SO_4 , erhitze unter Rühren, bis einige Minuten O entwickelt und die Flüssigkeit dunkelbraungelb geworden war, verkleinerte dann die Flamme, hörte mit dem Erhitzen auf, wenn die Dämpfe schwach violette Färbung zeigten, kühlte dann (nach 10—15 Min.), brachte die Platinschale für 5—6 Tage über H_2SO_4 , goß die Fl. vom gelben krystallinischen Rückstand ab, wusch diesen auf der Saugpumpe über Glaswolle mit etwas der abgegossenen Fl., trocknete den Körper 1 Woche lang im Exsiccator auf porösem Ton, pulverisierte, brachte wieder auf Ton, wusch, wenn eine Probe beim einminutenlangem Schütteln mit sehr wenig k. W. nur eine ganz geringe Menge Jod bildete, rasch mit wenig k. W. (5—6 mal), bis das Waschwasser frei von Sulfat war, dann mit wenig absol. A. bis zur Farblosigkeit der Waschlfl., dann 2—3 mal mit trockenem Ä., saugte die Waschlfl. vollständig weg, trocknete mehrere Tage lang im Exsiccator auf Ton u. erhitze dann auf 100° . Zur Analyse änderte der Vf. die Methode von CHRÉTIEN (Ann. Chim. et Phys. [7] 15. 364; C. 98. II. 1194) ab. Die Rk., Einw. von wss. Oxalsäurelsg. in Ggw. von H_2SO_4 bei 100° , vollzieht sich nach $\text{J}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2$. — Joddioxyd reagiert langsam mit k., rasch mit h. W. u. gibt Jod u. Jodsäure:



Der Vf. kochte eine gewogene Menge J_2O_4 mit W. in einem Strom von gewaschenem H, leitete das Jod in KJ-Lsg. u. bestimmte HJO_3 in der farblosen Fl. mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH-Lsg. u. Phenolphthalein.

Joddioxyd ist ein citronengelbes Pulver aus kleinen, krystallinischen Rosetten, nicht hygroskopisch, von D.¹⁰_{4,2}, beginnt sich bei 130° in J u. O zu zers., ist unl. in trockenem Ä. u. Eg., löst sich sehr langsam und wenig in Chloressigsäure und Aceton, bildet in Berührung mit Phenol, Anilin u. Pyridin allmählich Jod u. wenig Jodpentoxyd, mit absol. A. sehr langsam Jod u. J_2O_5 , mit k. verd. oder konz. HNO_3 , Jod u. HJO_3 , mit k. konz. HCl Cl u. eine gelbe Lsg. von HJO_3 u. wahrscheinlich JCl_3 , nach dem Kochen mit einem beträchtlichen Überschuß von HCl ist die Jodsäure vollständig zers. K. verd. H_2SO_4 wirkt langsam unter B. von J u. HJO_3 ; kochende verd. H_2SO_4 wirkt wie h. W. Beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 an der Luft werden nach u. nach Jod u. HJO_3 gebildet; k. konz. H_2SO_4 (von 99%) zers. die Verb. langsam, 100 cem der S. lösen 1,54 g J_2O_4 bei 15–20°, S. von der Konzentration H_2SO_4, H_2O löst besser als S. von 99%. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 wird wenig Jod abgegeben. Rauchende H_2SO_4 l. J_2O_4 , beim Erhitzen wird die Fl. grün, dann gelb, ein Teil des J_2O_4 wird oxydiert zu J_2O_5 . — Wss. KOH gibt KJO_3 u. KJ.

Mit Schwefelsäureanhydrid entsteht eine Verb. $J_2O_4 \cdot 3SO_3$. Zu ihrer Darst. dest. man etwa 30 g SO_3 in ein gutes Glasrohr von 300 mm Länge, gibt dazu 5–8 g J_2O_4 , taucht in W. u. erhitzt dort etwa 24 Stdn. lang auf 85–90° bis zur scheinbaren Homogenität. Das Rohr wird noch in h. Zustand herausgezogen, einige Zeit stehen gelassen, geöffnet, der feste gelbe Körper in einem Strom von trockener CO_2 auf 90° erhitzt (etwa 6 Stdn.), bis fast keine Nebel von SO_3 mehr sichtbar sind, rasch gepulvert, in trockenem CO_2 -Strom nochmals auf 95–100° erhitzt, bis kein SO_3 mehr entweicht, u. sofort in den Exsiccator ins Wägerohr gebracht. Zur Analyse löst man in verd. KOH, reduziert Jodat mittels SO_2 zu Jodid, treibt den Überschuß von SO_3 aus u. fällt nach dem Ansäuern mit HNO_3 als AgJ. Zur Best. des SO_3 löst man in HCl, fügt Eisendraht zu, erhitzt einige Zeit u. fällt mit $BaCl_2$ (KÄMMERER, Journ. f. prakt. Ch. 83. 73). Die erhaltene Substanz, von welcher $J_2O_4 \cdot 3SO_3$ das Hauptprod. ist, wenn nicht das einzige, ist fest, gelb, hygroskopisch, gibt bei etwa 120° J, O u. SO_3 ab, nach dem Erhitzen auf 190° enthält der Rückstand eine beträchtliche Menge SO_3 . An der Luft bilden sich J und HJO_3 . Mit k. W. bilden sich SO_3 , wenig J u. HJO_3 , mit viel W. tritt Lsg. ein. In der 20-fachen Menge von k. absolutem A. löst es sich unter allmählicher Zers. in J und SO_3 ; beim Verdunsten des Ä. bei gewöhnlicher Temp. entsteht HJO_3 . Ä. spaltet langsam SO_3 ab u. hinterläßt schließlich J_2O_4 .

Verbindung von Jodpentoxyd und Schwefelsäureanhydrid. Man erhält eine Verb. nach KÄMMERER, wenn man 5 g J_2O_5 im geschlossenen Rohr mit 20 g SO_3 etwa 24 Stdn. lang erhitzt u. weiter wie oben angegeben verfährt. Der hellgelbe, hygroskopische, feste Körper gleicht der Verb. $J_2O_4 \cdot 3SO_3$ und hat die Zus. $J_2O_5 \cdot 2SO_3$, während KÄMMERER $5J_2O_5 \cdot SO_3$, WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 87; C. 87. 213) $J_2O_5 \cdot 3SO_3$ angibt.

Die B. und Beständigkeit gegen Wärme der Verb. $J_2O_4 \cdot 3SO_3$ u. $J_2O_5 \cdot 2SO_3$ zeigt, daß beide Jodoxyde schwach basisch sind, u. weisen auf eine Verwandtschaft von Jod mit Mangan hin, welche im periodischen System in der gleichen Gruppe stehen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 656–62. April. Gonville and Caius Coll. Cambridge.)

BLOCH.

K. A. Hofmann und Graf Armin Zedtwitz, Nitrosylperchlorat: das Anhydrid der salpetrigen Säure mit der Überchlorsäure. Durch Belichtung rotgelb gefärbte wasserfreie Salpetersäure gibt mit dem Hydrat der Überchlorsäure ($ClO_4H + H_2O$)

farblose, schwer l. Kryställchen von *Nitrosylperchlorat* $\text{ClO}_4\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Zu seiner Darst. dampft man die reine ungefähr 30%ige Überchlorsäure des Handels ein, bis das eingetauchte Thermometer 140° zeigt und dicke, weiße Dämpfe auftreten, leitet in das zurückgebliebene Gemisch von Mono- und Dihydrat bei Zimmertemp. oder bei 0° das aus NaNO_2 und 68%ig. HNO_3 entwickelte Gemenge von NO und NO_2 , saugt die farblosen, doppeltbrechenden, dünnen Blätter ab, bewahrt auf porösem Ton über P_2O_5 in einer Atmosphäre über $\text{NO} + \text{NO}_2$ einige Stunden auf und trocknet schließlich im Vakuum völlig. Man erhält so 20–30% der Überchlorsäure an Hydrat; durch fortgesetztes Eindampfen des Filtrats bis 140° und neuerliches Einleiten von salpetrigen Dämpfen kann man fast die gesamte Überchlorsäure aufarbeiten. — Zur Analyse übergießt man die in verschlossenen Gläschen abgewogene Substanz mit konz. H_2SO_4 (das weiße Pulver löst sich vollkommen auf) und kann in der auf 100 ccm gebrachten konz. schwefelsauren Lsg. den Nitritgehalt im Nitrometer als NO ermitteln. Zur Best. der Überchlorsäure löst man in W., übersättigt mit der zehnfachen Gewichtsmenge reiner Soda, führt durch schwaches Glühen in Chlorid über und bestimmt dieses als AgCl . Zur Wasserstoffbestimmung verflüchtigt man die Substanz aus einem engen Röhrchen mit capillarer Öffnung u. treibt die Gase über eine 20 cm lange erwärmte Schicht von PbO_2 und über eine 15 cm lange Kupferspirale. Die Oxydationsstufe des N bestimmt man durch Eintragen der Substanz in überschüssige schwefelsaure Permanganatlsg. und Zurücktitrieren mit Oxalsäure. Ob das W. zur Konstitution gerechnet werden muß, bleibt noch unentschieden; es kann durch mehrtägiges Trocknen im Vakuum über P_2O_5 gänzlich entfernt werden, ohne daß die Eigenschaften der Substanz sich merklich ändern.

Bei 108° zeigen sich in einer Capillare braungelbe Stickoxyde, der weiße Rückstand verdampft erst bei wesentlich höherer Temp. langsam, ohne klar zu schm. Nitrosylperchlorat ist wenig hygroskopisch. Tropft man W. auf, so zeigt sich die grünblaue Farbe von N_2O_5 , und es entweichen $\text{NO} + \text{NO}_2$. Die wss. Lsg. zeigt nach kurzem Erwärmen nur die Rkk. von HNO_3 und HClO_4 . *Methylalkohol* liefert sofort *Methylnitrit*, A. und Aceton entflammen unter Verpuffung. Trockener Ä. gibt Gasentw., nach einigen Sekunden erfolgt Explosion. Eg. läßt beim Erhitzen braune Stickoxyde entstehen. Heftig reagiert Nitrosylperchlorat mit den primären aromatischen Aminen. Mit wenig Anilin entsteht eine starke Flamme, mit mehr eine gefährliche Explosion. Wahrscheinlich bilden sich zunächst Diazoniumperchlorate. Harnstoff entflammt, reines Pinen verpufft augenblicklich. Die Phenole liefern die Prodd. der LIEBERMANNschen Rk. Pyridin bewirkt Aufkochen von nitrosen Dämpfen ohne Entzündung unter teilweisem Angriff des Pyridins. Chlf. entwickelt salpetrige Dämpfe.

Das für sich allein völlig gefahrlose Nitrosylperchlorat dürfte zu Vorlesungsverss. und als Reagens auf Amine oder Phenole, auch zur Darst. von Estern der Perchlorsäure Verwendung finden. Die B. der Nitrosylverb. veranlaßt zu einem Vergleich der Überchlorsäure mit der Schwefelsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2031–34. 12/6. [25/5.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

Erich Peltner, *Über Rubidiumperoxydhydrat und Rubidiumpercarbonat* (vgl. WOLFFENSTEIN u. PELTNER, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 275; C. 1908. I. 1145). Zur Darst. der Rubidiumperoxydhydrate wird zu einer Lsg. von Rubidiumhydroxyd in absol. A. 30%ig. H_2O_2 , mit absol. A. verd., gegeben; die entstehende Fällung erstarrt in einer Kältemischung; schneeweiße Krystalle, unter 0° relativ haltbar, stark hygroskopisch, unmittelbar nach der Darst. in W. ohne Zers. l., spaltet bei gewöhnlicher Temp. O ab und erleidet sehr bald eine stürmische Zers. Die Analyse der Substanz bereitet aus diesem Grunde bedeutende Schwierigkeiten;

zur Feststellung des relativen Verhältnisses von Rb und aktivem O wurde die mit A. und Ä. gewaschene Substanz ungewogen, in k. W., mit $\frac{1}{10}$ -n. S. titriert, u. in derselben Probe nach stärkerem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 durch $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 der aktive O bestimmt. Zur Durchführung der vollständigen Analyse wurde in der im Vakuumexsiccator über P_2O_5 durch einmaliges Auspumpen getrockneten und schnell abgewogenen Substanz, wobei in einigen Fällen schon Zers. eintrat, das Rb als Chlorid, der O direkt volumetrisch bestimmt, indem sie, in Seidenpapier gewickelt, in ein mit Hg gefülltes Eudiometerrohr eingeführt wurde; zur vollkommenen Abspaltung des aktiven O wird etwas W. und eine Spur $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. zugegeben; die durch das zugefügte W., bezw. durch die dem Hg anhaftende Feuchtigkeit eingeleitete Rk. ist so lebhaft, daß sie direkt zur Entzündung des Seidenpapiers führen kann. Aus den Analysenzahlen ergibt sich die Zus. der Verbindung gleich $\text{RbOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Körper dieser Zus. entstehen, wenn RbOH u. H_2O_2 im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 1 angewandt werden; wird mehr H_2O_2 verwandt, so lagert es sich locker an, kann aber durch A. u. Ä. zum großen Teil fortgenommen werden; wird dagegen weniger H_2O_2 angewandt, so bilden sich Peroxyhydrate von geringerem Gehalt an aktivem O. — Über 0° geht die anfangs weiße Substanz in einen intensiv gelb gefärbten Körper über, der sich in W. unter Entw. von O löst. Der Übergang erfolgt im Vakuumexsiccator bei geringen Mengen allmählich ohne zu viel Sauerstoffverlust, bei größeren dagegen in stürmischer Rk. Dabei geht wahrscheinlich das Peroxyhydrat $\text{RbOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ durch innere Oxydation unter Wasseraustritt in ein höheres Oxyd, z. B. Rb_2O_4 über, das sich durch W. unter teilweiser Abspaltung von O zerlegt, und dem auch eine intensiv gelbe bis braune Färbung eigen ist; durch längeres Trocknen läßt sich vielleicht auf diesem Wege wasserfreies Rb_2O_4 erhalten.

Zur Darst. von Rubidiumpercarbonaten wurde Rubidiumcarbonat in 30% ig. H_2O_2 gel., eventuell unter Zusatz einiger Tropfen W. und die Percarbonate durch mit Eis gekühlten absol. A. gefällt; bei Anwendung eines sehr großen Überschusses von H_2O_2 treten im Maximum 3 Mol. desselben in Rk.; die bei Anwendung von 1, 2 u. 3 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Rubidiumcarbonat entstandenen Percarbonate entsprechen nach der Analyse den Formeln $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{CO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$; die erhaltenen Körper sind sämtlich äußerst hygroskopisch und nur im Exsiccator einigermaßen beständig; hauptsächlich im ersten Stadium der Trocknung verlieren sie viel aktiven O; längere Zeit über P_2O_5 aufbewahrte Präparate verlieren ihre ursprünglich weiße Farbe nicht, geben aber beim Benetzen mit W. etwas O direkt ab. Die gesamte Menge des aktiven O ist sonst durch KMnO_4 titrierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1777—82. 22/5. [3/5.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

O. P. Watts und E. R. Suhm, *Weitere Versuche mit Calciumlegierungen als Reduktionsmitteln*. Die Abhandlung ist eine Fortsetzung einer früheren über die *Herstellung von Calciumlegierungen für aluminothermische Arbeiten* (Trans. of Amer. Electrochem. Soc. 13). Die direkte Vergleichung mit Aluminium gibt widersprechende Resultate. Bei der Reduktion eines Gemisches von MnO_2 und TiO_2 zeigte sich Al überlegen, während bei der Reduktion von Mn_2O_4 die Legierung (30% Ca, 20% Mg, 50% Al) bessere Resultate gab. Wahrscheinlich sind die Legierungen in allen Fällen vorzuziehen, wo die Rk. nicht so heftig ist, daß die Charge aus dem Tiegel geschleudert wird. Die Legierungen sind dem Al bestimmt für Zündmischungen überlegen. Weiter wurden vergebliche Verss. gemacht, dem Schmelztiegel genügend Hitze zuzuführen, um Wolfram und Titan in dichten Massen zu erhalten (schnelles Erhitzen des gefüllten Tiegels in einem Widerstandsofen, Erhitzen im Lichtbogen, Zugabe der Charge zu einer M. von geschmolzenen Oxyden,

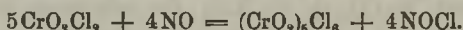
Zusatz von BaO_3 und einem Überschuß an Legierung zur Charge). Das Formen einer Charge von sehr fein pulverisiertem Material in Briketts war sehr geeignet, die zu große Heftigkeit der Rk. zu hemmen. Das Verdampfen von MoO_2 kann dadurch vermieden werden, daß es Verbb. mit anderen Oxyden eingeht, bevor eine extrem hohe Temp. erreicht wird. (Chem. News 99. 257—59. 28/5. [6-8/5.*] Niagara Falls, Canada.)

GROSCHUFF.

Ath. J. Sofianopoulos, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung des Aluminiumnitrids*. Das Verf. besteht darin, NH_3 -Gas, Hydrazin oder Stickstoffwasserstoffsäure auf metallisches Al bei Rotglut einwirken zu lassen. Man beschickt eine 45—50 cm lange Porzellanröhre mit Al-Pulver, erhitzt sie auf Rotglut, ohne indes den F. des Al zu erreichen, und unterwirft das Al der Einw. eines trockenen NH_3 -Stromes, bis die Rk.: $2\text{Al} + 2\text{NH}_3 = \text{Al}_2\text{N}_3 + 3\text{H}_2$ beendet ist, aus der Röhre also reines NH_3 austritt. Graue, amorphe, schwammige M., die bisweilen eine geringe Menge metallisches Al enthält, von der sie durch Pulverisieren u. Behandeln des Pulvers in der Hitze mit Hg befreit werden kann. Durch Waschen des so behandelten Prod. mit k. W. und Dekantieren läßt sich das gebildete Aluminiumamalgam leicht von dem Nitrid scheiden. — Das Aluminiumnitrid, Al_2N_3 , ist an trockener Luft ziemlich beständig, wird von O selbst in der Hitze nicht angegriffen, von den Halogenen dagegen leicht in N und das betreffende Al-Salz zerlegt. SS. bilden mit dem Al_2N_3 in der Kälte NH_3 und das entsprechende Al-Salz. W. wird durch das Al_2N_3 bei gewöhnlicher Temp. nur langsam, in der Hitze dagegen rasch in NH_3 u. Tonerdehydrat zerlegt. Ätzalkalien liefern NH_3 u. das korrespondierende Aluminat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 614—16. 5/6. Athen. Chem. Lab. d. polytechn. Schule.)

DÜSTERBEHN.

P. Pascal, *Über ein Chromylsubchlorid*. Leitet man trockenes NO in durch W. gekühltes Chromylchlorid, so verwandelt sich die Fl. unter starker Wärmeentw. in eine Paste von kleinen Krystallen, die durch Trocknen im Vakuum bei 100° in ein krystallinisches Pulver von der Zus. $(\text{CrO}_2)_2\text{Cl}_6$ übergeht. Neben dem Chromylsubchlorid entsteht Nitrosylchlorid gemäß der Gleichung:



Das NO kann bei der Darst. des Chromylsubchlorids auch durch CO ersetzt werden, jedoch verläuft die Rk. hier langsamer u. erfordert außerdem die Mitwrg. des Sonnenlichtes. Das Chromylsubchlorid bildet kleine, braune, fettglänzende, deutlich magnetische, an feuchter Luft rasch zerfließende Krystalle, D. 2,51, ll. in W. unter Entw. von Chlor zu einer braunen Fl. mit den Eigenschaften der Chromsalze, der Chrom- und Salzsäure. Das Chromylsubchlorid verliert bereits bei 100° im Vakuum langsam Chlor; unter gewöhnlichem Druck zerfällt es bei 150° in Chromylchlorid, Cl und die Verb. $(\text{CrO}_2)_2\text{Cl}_2$, bei 180° und darüber tritt Entw. von O ein, und es hinterbleibt ein in W. unl., schwarzbrauner Körper von der Zus. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Beim raschen Erhitzen entsteht vor allem Chlor im Sinne der Gleichung: $3(\text{CrO}_2)_2\text{Cl}_2 = 5(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2 + 8\text{Cl}$, beim langsamen Erhitzen in der Hauptsache Chromylchlorid: $(\text{CrO}_2)_2\text{Cl}_2 = (\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$.

Das Chromylsubchlorid besitzt im allgemeinen eine geringere chemische Aktivität als das Chromylchlorid. Durch H wird in der Hitze zunächst HCl, bei etwa 200° HCl u. W. gebildet. H_2S beginnt bei 150° unter Abscheidung von S und B. von HCl zu reagieren; bei 250° verbrennt das Subchlorid im H_2S -Strom zu HCl, SO_2 u. Cr_2O_3 . HBr wirkt von 150° ab ein unter Entw. von HCl u. Br. NH_3 -Gas reagiert bereits in der Kälte unter B. von NH_4Cl -Dämpfen; weiterhin entwickelt sich O, und es bleibt ein Gemisch von CrO u. Cr_2O_3 zurück. S in sd. CS_2 -Lsg.,

J bei 125°, Br u. sd. PCl_5 wirken auf das Subchlorid nicht, A. nur langsam unter B. von Aldehyd ein. Chlor tritt mit dem Subchlorid erst oberhalb 150° langsam in Rk. — Das Subchlorid scheint ein Säurechlorid zu sein. Leitet man nämlich in eine äth. Suspension dieses Subchlorids feuchtes NH_3 -Gas ein, so verwandeln sich die Krystalle unter Entw. von N in ein Gemisch von NH_4Cl mit einem amorphen, braungelben Körper, der beim Auswaschen mit W. Ammoniumchromat und Chromichromat verliert und ein unbeständiges, in W. nahezu unl., braungelbes Pulver von der Zus. $(\text{CrO}_2)_2(\text{ONH}_4)_2$ zurückläßt, welches sich oberhalb 90° explosionsartig in Cr_2O_3 , NH_3 , W. u. N zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1463—65. [1/6.*])

DÜSTERBEHN.

Ed. Chauvenet, Über die wasserhaltigen Verbindungen des Thoriumchlorids mit den Alkalichloriden. (Vgl. S. 110.) Durch Eindampfen oder Abkühlen der gemischten wss. Lsgg. der Komponenten wurden folgende Doppelsalze dargestellt:

	Lösungs- wärme	Bindungswärme von		
		n. H_2O fl.	H_2O fl.	H_2O fest
$\text{ThCl}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+25,2	+37,65	+4,7	+3,27 Cal.
$\text{ThCl}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	— 5,74		+5,79	+4,36 „
$\text{ThCl}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	+ 3,05			+3,87 „
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	+ 0,6	+26,9	+2,98	+1,55 „
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+ 2,6	+29,86	+3,73	+2,30 „
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	— 3,9			

Die Bindungswärmen für $\text{ThCl}_4 \cdot \text{NaCl}$ und $\text{ThCl}_4 \cdot \text{KCl}$ sind nicht direkt bestimmt, sondern unter Zugrundelegung der für $\text{ThCl}_4 \cdot \text{LiCl}$ ermittelten Werte berechnet worden. — Die Salze $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gehen in einem trocknen HCl -Strom bei 150° in die korrespondierenden Anhydride über, während die Salze $\text{ThCl}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ThCl}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ThCl}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ im HCl -Strom bei 200° die Oxychloride $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_5 \cdot \text{LiCl}$, $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_5 \cdot \text{NaCl}$, $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_5 \cdot \text{KCl}$ liefern.

Diese Oxychloride $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_5 \cdot \text{MCl}$ dürften oberhalb 200° in die Verb. $\text{ThOCl}_2 \cdot \text{MCl}$ übergehen u. bei noch höherer Temp. in $\text{ThCl}_4 + 2\text{ThO}_2 + 2\text{MCl}$ zerfallen, was Vf. beim $\text{ThCl}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ experimentell bestätigt hat. — Die Doppelchloride des Rb und Cs sind für die Darst. von reinem Th wahrscheinlich sehr geeignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1519—22. [7/6.*])

DÜSTERBEHN.

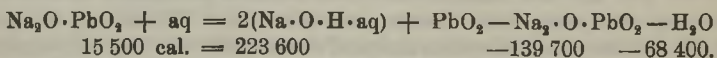
Margherita Traube-Mengarini und **Alberto Scala**, Kolloidale Silberlösung, erhalten durch die Wirkung von reinem, destilliertem Wasser auf metallisches Silber. Kocht man reinstes destilliertes W. mit Spänchen von reinstem Kupfer, so sterben empfindliche Süßwasserfische in dem W. nach wenigen Stunden. Kocht man reines W. in einem Silberspäne enthaltenden Silbergefäß längere Zeit, so trübt sich das W., wenn es heiß in ein Gefäß von gewöhnlichem Glas gegossen wird, schwach und wird schwach rötlichviolett; in Silber oder Porzellan abgekühlt, bleibt das W. vollkommen klar. Es ist also in dem W. ein Kolloid enthalten, das unter dem Einfluß der sich aus dem Glase in der Hitze lösenden Substanzen ausflockt. Weiße Ausflockung tritt auch beim Zusatz von Salzen oder Säuren auf, und zwar fällt metallisches Silber aus; Schwefelwasserstoffwasser färbt die Lsg. schwärzlich. Die Lsg. gibt im Ultramikroskop das für kolloidale Lsgg. typische Bild. Die Lsg. zersetzt ferner selbst ganz verd. Lsgg. von Wasserstoffperoxyd. Mit Platin sind die Verss. weniger eindeutig. Die Vff. resümieren, daß Cu, selbst in Legierungen, von destilliertem W. leicht gel. wird, Ag weniger leicht und Pt am schwersten. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 542—45. 16/5.*) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Hantzsch und P. W. Robertson, *Über die Kupferkomplexe in wässerigem Ammoniak*. Mit Bezug auf Bemerkungen, die DAWSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 720; C. 1909. I. 986) über die Genauigkeit seiner Verteilungsmethode gegenüber der optischen von HANTZSCH machte, bringen Vff. experimentelles Material, das die Überlegenheit der optischen Methode, wenigstens für NH_3 -Cu-Lsgg., dartut. Aus den tabellarisch zusammengestellten Messungen geht hervor, daß die Molekular-extinktionen nur beim geringsten NH_3 -Überschuß u. bei der größeren Verd. etwas unter dem Wert des Kupfertetrammins liegen; die übrigen Werte sind fast identisch; die Lsgg. enthalten also fast das gesamte Cu als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$. DAWSONS Methode dagegen ergibt bei der geringeren Konzentration nur 3,5 statt 4 Mol. NH_3 u. läßt außerdem nicht das nach dem Massenwirkungsgesetz zu fordernde Wachstum dieses Wertes bei steigender NH_3 -Menge erkennen; überhaupt ist die Zahl 4 für die an Cu gebundenen NH_3 -Moleküle durch die Verteilungsmethode in keinem Falle erreicht worden. — Die seinerzeit von den Vff. erwähnte relativ große Beständigkeit des Kupfertetrammins bezog sich vor allem auf die stark alkal. Lsg., die nach den optischen Messungen, selbst beim größten Alkaliüberschuß, den Komplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ und die undissoziierte Base $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ enthalten, während nach der früheren Annahme DAWSONS die freie Base Kupferdiamminhydrat sein, also den Komplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ enthalten sollte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2135—37. 12/6. [14/5].) JOST.

W. G. Mixer, *Die Bildungswärme von Titandioxyd, eine dritte Mitteilung über die Verbindungswärme von sauren Oxyden mit Natriumoxyd*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 229; C. 1909. I. 1797.) Das verwendete Titan hatte das Aussehen von unregelmäßigen Klumpen, war h. hämmerbar, k. spröde. Seine D. war 4,51, gepulvert 4,49 bei 18°. Seine Verbrennung mit Natriumperoxyd in Ggw. von Schwefel verbrauchte 4749 cal. für 1 g Ti. Für 1 g *Titanoxyd* wurden unter denselben Bedingungen im Mittel 629 cal. verbraucht. Das Prod. war beide Male wohl dasselbe: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$. Die Kalkulationen stellen sich wie folgt:

$3\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ti} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}$	227 100 cal.
$3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{O} = 3\text{Na}_2\text{O}_2$	58 200 „
	285 300 cal.
$\text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$	69 700 „
$\text{Ti} + 2\text{O} = \text{TiO}_2$ (amorph)	215 600 cal.
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$	50 300 „
$\text{Na}_2\text{O} + \text{O} = \text{Na}_2\text{O}_2$	19 400 „
$\text{Na}_2\text{O} + \text{TiO}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$	69 700 cal.

Für 1 g *Blei* wurden unter denselben Bedingungen 307 cal. verbraucht, für 1 g *Bleioxyd* im Mittel 162 cal. Wurde viel Na_2O_2 angewandt, so befand sich in der Schmelze nachher Bleioxyd, aber wenig Dioxyd, weil das erst gebildete Dioxyd vom Na_2O_2 in Ggw. von W. reduziert wird. Die Hydrolysenwärme von *Natriumplumbat* berechnet sich wie folgt:



Für die B. von 1 g *Zirkondioxyd* aus *Zirkon* wurden im Mittel 258 cal. verbraucht; wenn das Dioxyd aber zu *Trioxyd* verbrannte, noch 158 cal. mehr. Zur B. von 1 g *Ceroxyd* wurden 94,6 cal. verbraucht. Das Verhalten des in k. W. unl. Rückstandes deutete auf *Ceriumperoxyd* hin. Die thermischen Ergebnisse der Oxy-

ation von 2CeO_2 durch Na_2O_2 zu Ce_2O_3 , zeigen keine Verb. des Na_2O_2 mit einem Ceroxyd an. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 393—97. Mai. Sheffield Chem. Lab. of Yale Univ.)

LEIMBACH.

W. Waidner und G. H. Burgess, *Über die Schmelztemperatur des Platins.* FÉRY und CHÉNEVEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 401; C. 1909. I. 1084) führen die Unterschiede in den Angaben über den F. des Pt in erster Linie auf die Natur des Gases zurück, in welchem das Schmelzen des Pt vor sich geht. Vff. sind jedoch der Ansicht, daß die Unsicherheit bezüglich des F. des Pt nicht so groß ist, als es die von FÉRY und CHÉNEVEAU angeführten Zahlen — die Vff. sollen u. a. Werte von $1706-1753^\circ$ gefunden haben — erscheinen lassen. Nimmt man nämlich den gewöhnlichen Typus des Thermoelements, das ist Pt und $90\text{ Pt} + 10\text{ Rh}$ oder $\text{Pt u. } 90\text{ Pt} + 10\text{ Ir}$, u. wendet auf ihn dieselbe empirische Gleichung: $E = -a + bl + cl^2$ an, so gelangt man bei den Werten von HARKER, HOLLBORN und WAIDNER zu den mittleren FF. $1710, 1710$ u. 1706° . Wählt man aber eine andere Gleichung oder andere Thermolemente, so erhält man von den obigen verschiedene FF. Es liegt jedoch keine Berechtigung zu der Annahme vor, daß die obige Gleichung auch für Temp. bis 1700° gültig ist. Die von verschiedener Seite, u. a. auch von den Vff. ausgeführten, auf der monochromatischen Strahlung des schwarzen Körpers beruhenden Bestst. führten zu den Werten $1746, 1789$ und 1753° . Die Abweichungen bei diesen Zahlen rühren nach Ansicht der Vff. zum größten Teil von einer ungenügenden Kenntnis des genauen Wertes der Konstante C_2 in der WIENSchen Gleichung her. Jedenfalls können diese Differenzen nicht durch eine Änderung der Strahlung des Pt unter dem Einfluß des Gases, in dem das Schmelzen des Pt vor sich geht, erklärt werden. Durch die Strahlungsmethode gelangt man zu dem Wert 1770° , der bis auf $\pm 20^\circ$ stimmen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1177—79. [3/5*])

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Georges Dupont, *Über das normale Butin und einige Derivate.* Die Methode von BRUYLLANTS, Einw. von KOH auf α -Dichlorbutan, gibt schlechte Ausbeuten. Hierbei wurden folgende Konstanten ermittelt. α -Dichlorbutan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$, Kp. $102-104^\circ$, F. -74° , $n_D = 1,4295$. α -Chlorbutylen, Fl., Kp. $61-62^\circ$, $n_D = 1,4168$. — Brauchbare Resultate wurden erzielt, wenn man vom n. Butylalkohol ausgeht, diesem nach SENDERS durch Tonerde W. entzog, das entstehende Butylen durch Brom absorbieren ließ und das Butylenbromid bei 180° am Rückflußkühler der Einw. von trockenem KOH unter Zusatz von wenig A. unterwarf, wobei das leicht flüchtige Butin abdestillierte. Der n. Butylalkohol wurde nach GRIGNARD aus Propylmagnesiumbromid und Trioxymethylen in Ggw. von Ä. dargestellt, jedoch mit der Abänderung, daß die Einw. nicht in der Siedehitze, sondern unterhalb 20° stattfand. Hierdurch wurde die B. von Butylformal, $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, F. $-61,5^\circ$, Kp. 180 bis 181° , vermieden und die Ausbeute an Butylalkohol auf 67% erhöht, andererseits aber die Einwirkungsdauer auf 12 Tage verlängert. — n. Butin, Fl., Kp. $18,5^\circ$, F. -130° , D. $0,668$, $n_D = 1,3962$, Mol.-Ref. $= 19,43$, ber. $18,63$.

Durch gelinde Einw. von Brom auf Butin entstand das Dibromid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CBr} : \text{CHBr}$, Fl., Kp. 150° , F. $-49,5^\circ$, D. $1,887$, und ein krystallinisches Tetrabromid, welches bei 200° sublimierte, ohne zu schm. — Durch Einw. von Jod auf die Kupferverb. des Butins entstand das Trijodid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CJ} : \text{CJ}_2$, weiße, lichtempfindliche Krystalle, F. 26° , durch Oxydation mittels Ferricyanalkalium das Octadin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, schwach gelbliche Fl., Kp. $163-164^\circ$, D. $0,826$, $n_D = 1,4968$, Mol.

Refr. = 37,54, ber. 35,31. Durch 4-tägiges Erhitzen dieses Octadiins mit einer alkoh. Sublimatlg. im Rohr auf 100° wurde eine geringe Menge von *Octadion-3,5*, $C_8H_{14} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, Kp.₃₀ 75°, erhalten. Das Kupfersalz des Octadions, $(C_8H_{14}O_3)_2Cu$, kristallisiert aus A. in hellblauen Krystallen, F. 158,5°.

Langsame Einw. von CO_2 auf das Butinmagnesiumbromid führte zur *Äthylpropionsäure*, $C_2H_5 \cdot C : C \cdot COOH$. *Äthylpropionsäureäthylester*, aus der freien S., absol. A. u. H_2SO_4 oder aus Chloräthylcarbonat u. der Mg-Verb. des Butins, Fl., Kp.₁₈ 67 bis 68°, D.⁰ 0,962. Um von diesem Ester zum korrespondierenden β -Ketonensäureester nach dem Verf. von MOUBEU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1191; C. 1907. I. 25. 562) zu gelangen, stellte Vf. zunächst die *Piperidinverb.*, $C_7H_{10}O_3 \cdot C_2H_{11}N$, ölige Fl., Kp.₁₇ 165–166°, $n_D = 1,5246$, dar und hydrolysierte dieselbe durch eine äth.-alkoh. Pikrinsäurelg., wobei eine geringe Menge *Propionylessigester* (BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 978; C. 1901. I. 1195) entstand; $(C_7H_{11}O_3)_2Cu$, grüne Krystalle, F. 144–145°. — Aus Butinmagnesiumbromid und Benzaldehyd erhielt Vf. *Phenyl-1-pentin-2-ol-1*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C : C \cdot C_2H_5$, ölige Fl., Kp.₁₈ 137–138°, D.⁰ 1,037, $n_D = 1,5455$, Mol.-Refr. = 48,81, ber. 49,05. — *Benzoat*, Krystalle, F. 59°. — *Dijodderivat*, $C_6H_5 \cdot CJ : CJ \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, weiße Krystalle, F. 196°. — Aus Aceton und Butinmagnesiumbromid entstand *Methyl-2-hexin-3-ol-2*, $(CH_3)_2CHOH \cdot C : C \cdot C_2H_5$, angenehm riechende Fl., Kp. 145–147°, D.⁰ 0,962, $n_D = 1,4411$, Mol.-Refr. = 30,75, ber. 33,8. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1522–24. [7/6.*]) DÜSTERBEHN.

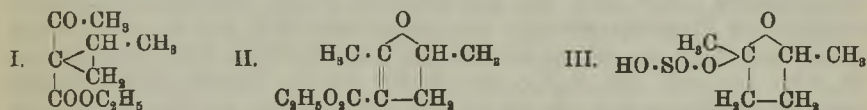
Otto Diels und Fritz ter Meer, *Beitrag zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen*. Wie DIELS in Gemeinschaft mit PLAUT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1917; C. 1905. II. 29) und STERN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1622; C. 1907. I. 1731) gezeigt hat, lassen sich die freien Isonitrosoketone, $R \cdot CO \cdot C : (N \cdot OH) \cdot R$, nicht mit Aldehyden und Ketonen kondensieren, während die Äther dieser Verb. mit diesen Reagenzien glatt reagieren. Entsprechend diesen Beobachtungen werden die Isonitrosoverb. bei der Einw. *Grignardscher Lsgg.* nicht verändert, geben aber ihre Äther die entsprechenden Carbinole $R_2C(OH) \cdot C : (N \cdot OH) \cdot R$. Eine Verseifung dieser Verb. zu den entsprechenden Ketolen ließ sich nicht bewirken. Zwar ließ sich der Benzyläther des Trimethylketoloxims mit salpetriger S. spalten, allein das Molekül zerfällt unter B. von Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylnitrit u. Benzylnitrat.

Gibt man zu einer äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid eine Lsg. des Methyläthers des *Diacetylmonoxims* in dem gleichen Lösungsmittel u. zers. nach ca. 1-stdg. Stehen das Reaktionsprod. mit W. und konz. HCl, so erhält man den *Trimethylketoloximmethyläther*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C : (N \cdot O \cdot CH_2) \cdot CH_3$; Fl. von charakteristischem Geruch, Kp.₁₅ 50–52,5°; Kp. 153–154° unter geringer Zers.; D.²⁰ 0,9646. — Das Carbinol gibt mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbade den *Carbanilsäureester*, $(CH_3)_2C(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C : (N \cdot O \cdot CH_2) \cdot CH_3$; Krystalle aus absol. A., F. 138°; ll. in Ä., Chlf., w. Bzl. u. w. A., wl. in PAe., swl. in sd. W. — Kocht man eine Lsg. von Diacetylmonoximnatrium, die man durch Eintragen von Na und Diacetylloxim in absol. A. erhält, mit Benzylechlorid, so entsteht der *Benzyläther des Diacetylmonoxims*, $CH_3 \cdot CO \cdot C : (N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$; Öl von aromatischem Geruch, Kp.₁₃ 130°; Kp.₁₉ 143°; D.²⁰ 1,0564. — *Phenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C : (N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, Prismen aus PAe., F. 73°; all. außer in PAe.; zers. sich beim Liegen. — Der Benzyläther gibt mit Methylmagnesiumjodid in Ä. den *Trimethylketoloximbenzyläther*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C : (N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$; Öl von charakteristischem Geruch, Kp.₁₃ 143° unter geringer Zers.; D.²⁰ 1,0365. — Läßt man auf das Carbinol salpetrige S. einwirken, so wird es in der oben angegebenen Weise zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1940–45. 12/6. [21/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Lipp und E. Scheller, *Über n-Hexan-2,5-ketol (Acetoäthylmethylcarbinol)*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Die *Rk. zwischen Natracetessigester und Propylen-*

bromid führt nach PERKIN u. STENHOUSE (Journ. Chem. Soc. London 61. 67; C. 92. I. 314) primär zur Verb. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, die sich dann mit einem zweiten Mol. der Na-Verb. zum 1-Methyl-2-acetotrimethylen-3-carbonsäureäthylester (I.) umsetzt; daneben soll sich in nur geringer Menge der isomere Dimethyldehydropentoncarbonsäureester (II.) bilden; verseift man die Ester und kocht die entstehenden SS. längere Zeit mit W., so spalten sie CO_2 ab und liefern einen Ketonalkohol der Zus. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$, den PERKIN und STENHOUSE als den primären Acetoisobutylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, auffaßten. Ferner erhält man aus Na-Acetessigester und Propylenbromid noch den β -Methyl- α, α' -diacetoäpkinsäureester, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. — Vff. haben diese Rk. genauer untersucht und sind dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß der betreffende Ketonalkohol den sek. Acetoisobutylalkohol (Hexanol-2-on-5), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, darstellt, und daß sich gleichzeitig auch der im folgenden R.f. beschriebene Paraorsellinsäureäthylester bildet.

Die Vff. erhitzten das Gemisch von Na-Acetessigester u. 1,2-Dibrompropan 6 Stdn. im Rohr auf 100° ; unter diesen Bedingungen traten auch kleine Mengen α - und β -Propylenbromid auf, die mit dem A. überdestilliert und durch W. abgeschieden werden konnten. Aus dem hinterbleibenden öligen Gemisch trennten sie mittels sehr verd. KOH zunächst den Paraorsellinsäureester ab; als sie dann den Rückstand einer wiederholten fraktionierten Dest. unterwarfen, sammelten sich in den unter n. Druck bei $205 - 215^\circ$ übergehenden Anteilen die Ester I. und II. an. Das ge-



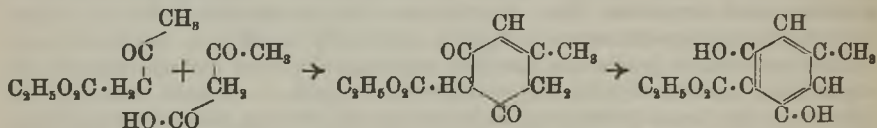
würzig riechende, in W. fast unl. Öl entfärbte KMnO_4 - und Bromlsg. sofort und gab sich durch sein Verhalten gegen $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ als ein Gemenge etwa gleich großer Anteile der beiden Ester zu erkennen. Das entstandene Oxim des Methylacetotrimethylencarbonsäureesters, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, war in W. u. Chlf. ll., in Ä. aber unl. — Der unverändert gebliebene Rest des ursprünglichen Öles bestand nunmehr im wesentlichen aus Dimethyldehydropentoncarbonsäureester. — Kommt es nur auf die Gewinnung des Hexan-2,5-ketols an, so kocht man das mit verd. Alkali ausgewaschene Rohprod. etwa 14 Stdn. (bis zum Aufhören der CO_2 -Entw.) mit W., schüttelt das erhaltene Öl mit wenig W. durch, fällt aus den wss. Lsgg. die darin gel. Alkohole mit Pottasche aus, vertreibt den Äthylalkohol durch Erwärmen auf 120° und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Man erhält dann in einer Menge von etwa 6% des angewandten Acetessigesters das Methylacetoäthylcarbinol als angenehm riechendes, mit W. in allen Verhältnissen mischbares Öl; Kp.₁₀ $80 - 81^\circ$, Kp.₂₇₀ 201 bis 205° ; sl. in Ä., A., unl. in konz. K_2CO_3 -Lsg.; reduziert FEHLINGSche u. ammoniakal. Silberlsg. in der Wärme; geht bei 1-stdg. Erhitzen im Rohr auf 230° in ein bei 70° sd., campherähnlich riechendes Anhydrid über. Letzteres ist — abweichend von den analogen Verb. aus Acetobutyl- und -propylalkohol — gegen W. sehr beständig; der Dampf der im übrigen aber leicht veränderlichen Substanz färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan rotviolett.

Mit NaHSO_3 liefert der Ketonalkohol $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ eine aus wenig W. mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in lebhaft glänzenden Säulen krystallisierende Disulfitverb., die an feuchter Luft zerfließt u. über H_2SO_4 rasch wasserfrei wird. Die trockne Substanz hat die Formel III., ist also das Na-Salz des α, α' -Dimethyl- α -oxytetrahydrofuransulfits. — Das Oxim des Hexan-2,5-ketols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, ist ein in W. und A. ll., in Ä. wl., dickliches Öl, das in festem CO_2 + Ä. erstarrt; beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN spaltet es die Oximinogruppe ab u. bildet das

unten beschriebene Benzoylderivat des freien Ketonalkohols. — Das *Semicarbazon* des letzteren krystallisiert aus W. in Nadeln; F. 149—150°; ll. in Alkoholen, fast unl. in Ä., PAe. — Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid u. NaOH entsteht ein *Benzoylderivat* der Formel $C_6H_{11}O_2 \cdot COC_6H_5$, das weder mit $NH_2 \cdot OH$, noch mit $NaHSO_3$ reagiert, mithin keine CO-Gruppe mehr enthält und sich demgemäß ebenfalls von dem Ringsystem III. ableiten muß. Charakteristisch riechende Fl.; Kp.₂₃ 105—106°, Kp.₇₂₈ 200—203°; fast unl. in k. W., ll. in A., Ä. — Der analoge, durch 3-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—135° gewonnene *Essigester*, $C_6H_{11}O_2 \cdot COCH_3$, sd. bei etwa 200°; dünnflüssiges, angenehm obstartig riechendes Öl; in W. zll.; bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat wird die :N·OH-Gruppe verdrängt, und es bildet sich das bereits beschriebene Oxim des freien sekundären Acetobutylalkohols. — Daß dieser keine Beimengung von dem von PERKIN und STENOUSE angenommenen *primären* Alkohol enthielt, ließ sich durch sein Verhalten bei der Oxydation beweisen, die, neben sehr kleinen Mengen Essigsäure, ausschließlich *Acetylaceton* lieferte. Das *Dioxim* des letzteren krystallisierte in büschelförmig verwachsenen Nadeln, deren F. Vff. bei 137° feststellten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1960—67. 12/6. [17/5.] München. Organ-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

A. Lipp und E. Scheller, *Über eine synthetische Bildungsweise des Paraorsellinsäureäthylesters*. Diese Verb. tritt als Nebenprod. bei der *Umsetzung des Natriacetessigesters mit Propylenbromid* (vgl. das voranstehende Ref.) auf und sammelt sich in der verd. KOH an, mit welcher das Rohöl ausgeschüttelt wird. Versetzt man die alkal. Lsg. mit verd. H_2SO_4 , so scheiden sich im Verlaufe einiger Wochen nadel- bis haarförmige Krystalle ab, die man durch Umlösen aus PAe. reinigt. Die Entstehung des *Paraorsellinsäureesters* ist wahrscheinlich auf eine Kondensation zwischen Acetessigester und freier Acetessigsäure zurückzuführen:



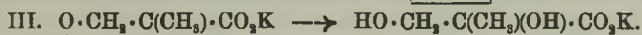
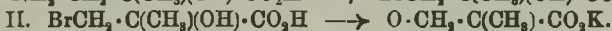
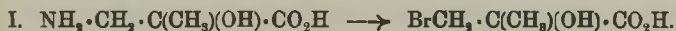
Glasglänzende, büschelartig verwachsene Prismen; F. 61°; unl. in k., swl. in h. W.; ll. in organischen Solvenzien; aus der gelblichen Sodalag. durch CO_2 fällbar; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelviolett; ammoniakal. Ag-Lsg. wird beim Erwärmen reduziert. — Die Verb. ist nicht identisch mit der ihr ähnlichen Substanz, die HANTZSCH aus Acetessigester u. konz. H_2SO_4 gewonnen hat, u. die beim Schütteln ihrer Ä.-Chlf.-Lsg. mit starker Pottasche in das K-Salz und den Äthylester der *Isodehydracetsäure* zerlegt wird. — Ein Oxim war nicht erhältlich, dagegen gelang der Nachweis von OH-Gruppen durch Darst. einer öligen, angenehm riechenden *Acetylverb.* — Bei 2-stdg. Kochen mit KOH spaltete der Paraorsellinsäureester A. und CO_2 ab unter B. von *Orcin*, das aus viel PAe. oder Lg. in Blättchen, aus Bzl. in flachen Tafeln vom F. 97—98° krystallisierte und auch durch Umwandlung in sein *Pentabromderivat*, $C_6H_2O_2Br_5$ (strohgelbe Krystalle aus CS_2 ; F. 125—126°) charakterisiert wurde. — Das *Dibenzoylorcin*, $C_7H_8(O \cdot COC_6H_5)_2$, ist nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht darstellbar, bildet sich aber unter HCl-Entw., wenn man Orcin mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt. Rhombische Tafeln aus PAe.; F. 96—97°; unl. in W., wl. in Lg., PAe., ll. in A., Ä., Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1967—72. 12/6. [17/5.] München. Organ-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Alph. Mailhe, *Wirkung der fein verteilten Metalle auf die Säuren der Methanreihe*. (Kurzes Ref. nach Chem.-Ztg. s. C. 1909. I. 1229.) Nachzutragen ist folgendes. Die meisten anderen Metalle reagieren wie das Cd oder Zn. So zers. fein verteiltes Eisen, erhalten durch Reduktion des Oxalates, die SS. von 240° ab in CO₂ u. Keton. Aluminium bewirkt die gleiche Zers. erst oberhalb 380° unter gleichzeitiger B. einer geringen Menge von Aldehyd. Fein verteiltes Blei, erhalten durch Reduktion von Bleiglätte, bildet nach Art des Zn zuerst ein Bleisalz, welches sich dann, langsam bei 300°, glatt bei 350° in CO₂ und Keton zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 616—23. 5. 6.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Goldschmidt, *Esterbildung. Den Herren R. Wegscheider und A. Kailan zur Antwort*. Der Vf. weist die Angriffe, die KAILAN u. WEGSCHEIDER gegen ihn gerichtet hatten, zurück (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 106. 111; C. 1909. I. 911. 912). (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 305—10. 15/5. [6/4.] Christiania.) SACKUR.

Francois William Kay, *Über die Umwandlung von d-α-Methylisoserin in d-α-Methylglycerinsäure*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 362. 325; C. 1908. II. 1250.) α-Methylisoserin (β-Amino-α-oxoisobuttersäure) wird durch Nitrosylbromid in β-Brom-α-methylmilchsäure (β-Brom-α-oxoisobuttersäure) umgewandelt (I). d-α-Methylisoserin geht bei der gleichen Behandlung leicht in die betreffende d-β-Brom-α-methylmilchsäure über, welche beträchtlich höher schm. als die racemische S. d-β-Brom-α-methylmilchsäure verliert mit alkoh. KOH leicht HBr zum K Salz der d-α-Methylglycidsäure (II.). Diese S. krystallisiert sehr schwer; der Vf. prüfte daher die optischen Eigenschaften am K-Salz. In Bestätigung von MELIKOFFS Angaben (LIEBIGS Ann. 234. 213) verbindet sich das K-Salz der α-Methylglycidsäure leicht mit W. (beim Erhitzen der wss. Lsg. auf 95—100°) zum K-Salz der α-Methylglycerinsäure (III.). Die optische Aktivität des letzteren wurde so gemessen, daß der Inhalt des Polarimeterrohres von der vorhergehenden Bestimmung nach 2-stünd. Erwärmen bei 90° nochmals polarisiert wurde.



d-β-Brom-α-methylmilchsäure, C₄H₇O₃Br; seidenartige Nadelchen (aus Bzl.), F. 114°; ll. in A., Ä., Aceton und W.; [α]_D²⁰ in 10%ig. wss. Lsg. = +7,40°; gibt mit der theoretischen Menge von k. alkoh. KOH, wobei stets saure Rk. zu erhalten ist u. die Temp. 0° nicht überschreiten soll, das K-Salz der d,α-Methylglycidsäure, K·C₄H₆O₃; silberglänzende oder perlmutterartige Flitter (aus h. absol. A. + Ä. oder aus h. A.); [α]_D²⁰ in 10%ig. wss. Lsg. = -17,57°. Die freie S. ist sirupös und nur schwierig krystallisiert zu erhalten. Das K-Salz der d-α-Methylglycerinsäure zeigte in etwa 10%ig. wss. Lsg. [α]_D²⁰ = -4,00°. (Journ. Chem. Soc. London 95. 560—64. April. École de Chimie Geneva u. Berlin.) BLOCH.

Adolf Hofmann, *Über die Hydrazone der Zucker und deren Acetate*. (Mitteilung von Robert Behrend.) 1. Hydrazone. Die Erscheinung der *Birotation*, welche die Hydrazone einiger Zucker in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, ist auf das Vorkommen mehrerer isomerer Formen der Hydrazone zurückzuführen, welche in Lsg. bis zur Erreichung eines Gleichgewichts ineinander übergehen. Bei der *Glucose* konnten zwei linksdrehende Phenylhydrazone isoliert werden, während das wahrscheinlich existierende dritte rechts drehende Isomere noch nicht isoliert ist. Es konnte bisher nicht ermittelt werden, ob die beiden isolierten Hydrazone

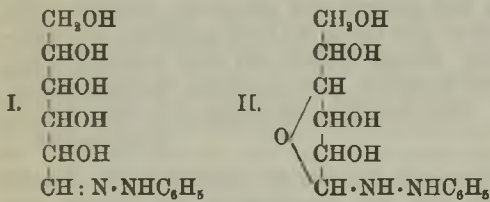
strukturverschieden oder stereoisomer sind. Vf. hat eine Reihe von Hydrazonen auf das Vorkommen von Birotation und isomeren Formen untersucht. Birotation wurde verschiedentlich beobachtet, auch wurden gelegentlich Gemische mehrerer Hydrazone erhalten, doch konnten in keinem Falle beide Isomere isoliert werden.

Glucose-p-bromphenylhydrazon, $C_{12}H_{17}O_5N_2Br$. Aus 1 g Glucose in 0,8 g W. und 1 g p-Bromphenylhydrazin in 11 ccm A. bei Zimmertemp. Prismen. F. 164 bis 166° nach vorherigem Sintern; wl. in Ä., k. W. und A., ll. in Pyridin. Zeigt in Pyridinlg. Birotation. Anfangsdrehung im Mittel $[\alpha]_D = -43,67^\circ$, Enddrehung $[\alpha]_D = +18,94^\circ$ (ca. 1,2 g in 25 ccm Pyridin). Die Isolierung des rechtsdrehenden Isomeren gelang nicht, doch entstehen beim Umkrystallisieren aus A. Gemische von niedrigerem F. und geringerer Anfangsdrehung aber gleicher Enddrehung. Bei längerem Erwärmen mit Pyridin tritt Zers. ein. — *Glucose- α -benzylphenylhydrazon*, $C_6H_5O_5:N \cdot N(C_6H_5)(C_7H_7)$. Aus 5 g Glucose in 3 g W. mit 6 g α -Benzylphenylhydrazin in 30 ccm A. Nadeln oder Prismen. Sintert bei 162°; F. 163—164°; ll. in Pyridin, wl. in Ä., A. und W. 1 Tl. l. sich in 20 Tln. h. A. oder 100 Tln. h. W. Anfangsdrehung in Pyridin im Mittel $[\alpha]_D = -46,33^\circ$, Enddrehung $[\alpha]_D = -48,16^\circ$ (0,88—1,01 g in 25 ccm Pyridin). Symm. Acetylphenylhydrazin konnte weder in alkoh., noch in Eg.-haltiger Lsg. in Bk. mit Glucose gebracht werden. *Mannosephenylhydrazon*. Krystalle aus W. oder A., F. 199—201°, aus Pyridin, F. 204—215°, zeigt keine Birotation. $[\alpha]_D$ im Mittel $+26,66^\circ$ in 6%ig. Pyridinlg. *Galaktosephenylhydrazon*. Nadeln oder Prismen aus A. Sintert bei 158°; F. 160 bis 162° unter Zers.; wl. in k. W. u. A., swl. in Ä., ll. in Pyridin. In wss. Lsg. linksdrehend ohne Birotation. In Pyridin: Anfangsdrehung $[\alpha]_D = +20,54^\circ$, Enddrehung: $[\alpha]_D = +9,34^\circ$ (1,0037 g u. 25 ccm Pyridin). In Wasser: $[\alpha]_D = -21,4^\circ$ (0,1396 g in 25 ccm). — *Pyridinverb. des Galaktosephenylhydrazons*, $C_{12}H_{18}O_5N_2 \cdot C_6H_5N$. Aus 3 g Galaktosephenylhydrazon in 6 g h. Pyridin. Weiße Blättchen. Sintert bei 153°, F. 156—158° unter Zers. $[\alpha]_D = -17,91^\circ$ im Mittel in 0,6%ig. wss. Lsg., ohne Birotation. (Für das vorhandene Hydrazon berechnet sich hieraus $[\alpha]_D = -23,16^\circ$.) In ca. 4%ig. Pyridinlg., Anfangsdrehung $[\alpha]_D = +17,39^\circ$, Enddrehung $+7,99^\circ$. — *Galaktose-p-bromphenylhydrazon*, $C_{12}H_{17}O_5N_2Br$. Aus den Komponenten in A. mit oder ohne Eg., F. 165—170°, je nach der Art des Erhitzens. Wird durch Umkrystallisieren aus W. oder A. nicht umgelagert. Das Drehungsvermögen konnte nicht bestimmt werden. Mkr. Nadeln. Sintert bei 164°, F. 166 bis 167°. — *Galaktose- α -benzylphenylhydrazon*, $C_6H_5O_5:N \cdot N(C_6H_5)(C_7H_7)$. Aus 2 g Galaktose in 4 ccm W. mit 2,5 g α -Benzylphenylhydrazin in 15 ccm A. Nadeln aus A., F. 157—158°, $[\alpha]_D = -14,63^\circ$ (1,5930 g in 25 ccm Pyridin). Zeigt keine Birotation. — *Pyridinverb. des Galaktose- α -benzylphenylhydrazons*, $C_6H_5O_5:N \cdot N(C_6H_5)(C_7H_7) \cdot C_6H_5N$. Beim Krystallisieren des Hydrazons aus 5 Tln. Pyridin. Krystalle. Sintert bei 106°, F. 110—112°, $[\alpha]_D = -11,60^\circ$ (1,1196 g in 25 ccm Pyridin).

Fructose. Das einfache Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden, vielmehr entsteht stets Glucosazon. Dagegen konnten eine Phenylhydrazinverb. und eine Pyridinverb. des Fructosephenylhydrazons gewonnen werden. Beide zeigen Birotation. Das nicht isolierbare Fructosephenylhydrazon existiert also offenbar in zwei verschiedenen Formen. — *Phenylhydrazinverb. des Fructosephenylhydrazons*, $(C_6H_5O_5:N \cdot NHC_6H_5) \cdot C_6H_5NH \cdot NH_2$. Aus 1 g Fructose in 11 ccm absol. A. mit 1,5 g Phenylhydrazin in der Kälte. Hellgelbe Nadeln oder Prismen, F. 140—150° nach vorherigem Sintern, sl. in W., A., Ä. und Pyridin. $[\alpha]_D = -4,07^\circ$ in W. ohne Birotation (0,6—0,9 g in 25 ccm W.), $[\alpha]_D$ in absol. A.: Anfangsdrehung $+6,37^\circ$, Enddrehung $-3,27^\circ$ (0,7—0,9 g in 25 ccm A.). $[\alpha]_D$ in Pyridin: Anfangsdrehung $+8,30^\circ$, Enddrehung $+3,44^\circ$ (2,1—2,2 g in 25 ccm Pyridin). — *Pyridinverb. des Fructosephenylhydrazons*, $C_6H_5O_5:N \cdot NC_6H_5 \cdot C_6H_5N$. Aus 4 g Fructose in 15 ccm Pyridin mit 4 g Phenylhydrazin. Weiße Täfelchen. Sintert bei 96°.

F. 98–100°; ll. in Pyridin, zll. in A., zwl. in W., wl. in Ä. $[\alpha]_D$ in Pyridin: Anfangsdrehung $+8,61^\circ$. Enddrehung $+3,36^\circ$ (1,1–1,2 g in 25 ccm). Weder p-Bromphenylhydrazon, noch asymm. Benzylphenylhydrazon konnten aus *Fructose* erhalten werden. Auch von der *Maltose* konnte weder Phenylhydrazon, noch p-Bromphenylhydrazon, noch asymm. Benzylphenylhydrazon erhalten werden. *Lactose* liefert nur ein öliges Phenylhydrazon und kein p-Bromphenylhydrazon, dagegen konnte *Lactose- α -benzylphenylhydrazon*, $C_{11}H_{23}O_{10} : N \cdot N(C_6H_5)(C_7H_7)$, isoliert werden. Es entsteht aus den Komponenten bei Ggw. von Eg. Weiße Nadeln. Zers. sich bei 156–170°, ohne zu schm. $[\alpha]_D$ im Mittel = $-35,4^\circ$ in Pyridin; ohne Birotation (0,3–0,8 g in 25 ccm), wl. in W., A. und Ä., ll. in Pyridin.

2. Acetate der Hydrazone. Es wurde versucht, durch Acetylierung der festen birotierenden Hydrazone und ihrer konstantdrehenden Pyridinlsgg. verschiedene Acetate zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Nur *Glucosephenylhydrazon* liefert zwei Acetate. Da diese im Gegensatz zu den Hydrazonen keine Birotation zeigen,



nimmt Vf. an, daß die beiden Phenylhydrazone nicht stereoisomer sind, sondern, daß eines derselben ein echtes Phenylhydrazon (I), das andere aber ein Lactonhydrazid (II) ist, deren Umlagerung durch die Acetylierung verhindert wird, indem das wandernde H-Atom durch die Acetylgruppe ersetzt wird.

α -Glucosephenylhydrazonacetat, $C_{21}H_{33}O_{10}N_2$ oder $C_{22}H_{35}N_2O_{11}$. Aus 2 g Glucosephenylhydrazon vom F. 159–160° mit 10 g Pyridin und 6 g Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung. Weiße Nadeln aus A., F. 152–153°; zwl. in Ä., zll. in A., sl. in Pyridin. $[\alpha]_D$ in Pyridin = $+11,85^\circ$ (0,4220 g in 25 ccm). — *β -Glucosephenylhydrazonacetat*. Entsteht aus α -Glucosephenylhydrazon nach Eintritt der konstanten Enddrehung oder aus β -Glucosephenylhydrazon vom F. 140–141°. Amorphe, feste M. Sintert von 40° an. F. zwischen 50 und 70° unter Zers., sl. in Ä., A., Pyridin. $[\alpha]_D$ in Pyridin = $+100,91^\circ$ (0,8–1,1 g in 25 ccm). Ohne Birotation. — *Glucose- α -benzylphenylhydrazonpentacetat*, $C_{39}H_{54}O_{10}N_2$. Aus dem festen Hydrazon in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe, amorphe M. Beginnt bei 40° zu sintern. F. 60–80°; sl. in A., Ä. und Pyridin. $[\alpha]_D$ in Pyridin = $+112,6^\circ$ (1,3535 g in 25 ccm). Ohne Birotation. — *Mannosephenylhydrazonacetat*, $C_{21}H_{33}O_{10}N_2$ oder $C_{24}H_{30}O_{11}N_2$. Rotbraune, amorphe M. Sintert bei 40°. F. 60–70°; ll. in A., Ä. und Pyridin. Die Drehung konnte nicht bestimmt werden. — *Galaktosephenylhydrazonacetat*, $C_{22}H_{35}O_{10}N_2$ oder $C_{24}H_{30}O_{11}N_2$. Das gleiche Acetat entsteht sowohl aus dem festen Hydrazon, als auch in Pyridinlsg. nach Eintritt der konstanten Enddrehung. Farblose Blättchen aus h. A. Sintert bei 135°. F. 137–139°. $[\alpha]_D$ in Pyridin, Anfangsdrehung $+44,96^\circ$, Enddrehung $+42,21^\circ$ (0,6813 g in 25 ccm). — *Pyridinverbindung des Galaktosephenylhydrazonacetats*, $C_{22}H_{35}O_{10}N_2, C_5H_7N$ oder $C_{24}H_{30}O_{11}N_2, C_5H_7N$. Aus 2 g Acetat in 10 g h. Pyridin. Weiße Blättchen. Sintert bei 103°. F. 108–110°; $[\alpha]_D$ in Pyridin, Anfangsdrehung $+37,91^\circ$, Enddrehung $+36,79^\circ$ (1,1213 g in 25 ccm). — *Galaktosebenzylphenylhydrazonpentacetat*, $C_{39}H_{54}O_{10}N_2$. Aus dem festen Hydrazon in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Farblose Prismen oder Tafeln aus A. oder Ä. Sintert bei 125°. F. 128–130°; $[\alpha]_D$ in Pyridin $+93,32^\circ$ (1,3795 g in 25 ccm). Keine Birotation. — *Pyridinverb.*, $C_{29}H_{34}O_{10}N_2, C_5H_7N$. Aus 2 g Acetat in 10 ccm h. Pyridin. Weiße Blättchen. F. 105–110°; $[\alpha]_D$ in Pyridin $+82,10^\circ$ (1,0048 g in 25 ccm). Keine Birotation. — *Fructosephenylhydrazonacetat*, $C_{22}H_{33}O_{10}N_2$ oder $C_{24}H_{30}O_{11}N_2$. Aus der festen, sowie aus der gelösten Pyridinverb. des Hydrazons mit konstanter Enddrehung entstand ein amorphes

Acetat, dessen Drehung nicht bestimmt werden konnte. — *Lactosebenzylphenylhydrazonoctacetat*, $C_{41}H_{50}O_{19}N_2$. Aus dem festen Hydrazone mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Amorphe, zersetzliche M.; ll. in Ä., A. und Pyridin. Sintert bei 50° . F. $60-80^\circ$ unter Zers.; $[\alpha]_D$ in Pyridin $+62,22^\circ$ (ca. 1 g in 25 ccm). Keine Biotation.

Um festzustellen, ob der Imidwasserstoff der echten Hydrazone unter den hier benutzten Versuchsbedingungen acetylierbar ist, wurde nachgewiesen, daß *Benzalphenylhydrazon* mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nicht reagiert. (LIEBIGS Ann. 366. 277—323. 26/5. [18/2.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Gabriel Bertrand, *Die Perseulose, ein neuer krystallinischer Zucker mit sieben Kohlenstoffatomen*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. II. 771.) Nachzutragen ist folgendes. Beim gelinden Erhitzen von einigen mg Perseulose mit 2 ccm konz. HCl und einigen mg Orcin entsteht rasch eine rotviolette Färbung, während Sorbose unter den gleichen Bedingungen eine orangerote, Arabinose eine violette Färbung liefert. Die Perseulose gibt ferner die Fructosereaktion von SELIVANOW, jedoch ist die Färbung hier weniger lebhaft und zeigt außerdem einen Stich ins Orange. Durch Hefe ist die Perseulose nicht vergärbbar, indessen hindert sie die Gärung der Saccharose nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 629—32. 5/6.)

DÜSTERBEEN.

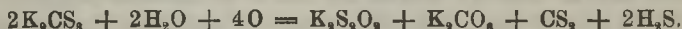
N. Tarngi und A. Magri, *Beitrag zum Studium der Sulfocarbonate*. Unsere Kenntnis der Sulfocarbonate gründet sich fast ausschließlich auf Unterss. von BERZELIUS (Trans. Academ. royale des Sciences de Stockholm 1825). Wasserfreie Sulfocarbonate zers. sich in mäßiger Wärme nach dem Schema: $X_2CS_3 = X_2S + CS_2$, einige von ihnen, wie z. B. Platin-, Kupfer-, Blei- und Ferrisulfocarbonat sogar quantitativ. Kryst. Alkali- und Erdalkalisulfocarbonate reagieren dagegen, trocken oder auch in wss. Lsg. erhitzt, nach der Gleichung:



unter B. der entsprechenden Metallcarbonate. Diese Rk. ist aber von den äußeren Bedingungen in hohem Grade abhängig, wie Vf. durch Verss. mit reinem *Kaliumsulfocarbonat* sich überzeugten. Die Prüfung dieses Salzes geschah auf Sulfate u. Carbonate mittels Ba- und Ca-Salzen; die Abwesenheit von Sulfiden war durch das Verhalten der Lsg. des Sulfocarbonats gegen Pb-, Ag- u. Hg-Salze (rote Ndd.) erwiesen, auf Sulfite wurde nach VOTOČEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 414; C. 1907. I. 843) geprüft; die Ggw. von Hyposulfiten war ausgeschlossen, da beim Schütteln mit überschüssigem $CdCl_2$ das Filtrat beim Ansäuern klar blieb. Mit Nitroprussidnatrium gibt die Lsg. des K-Salzes eine Amethystfärbung infolge hydrolytischer Zers. unter B. von CS_2 . Die frisch bereiteten Lsgg. des Sulfocarbonats haben ganz schwach alkal. Rk., zu ihrer Unters. genügt die alkalimetrische Best. Die Verss. von den Vf. ergaben: a) In N-Atmosphäre ohne Einfluß von Luft zers. sich sd. Lsgg. von Kaliumsulfocarbonat in der ersten Phase nach der Gleichung: $K_2CS_3 = K_2S + CS_2$ und dann weiter nach dem Schema:



b) In Ggw. von Luft verläuft die Zers. in der Wärme nach der Gleichung:

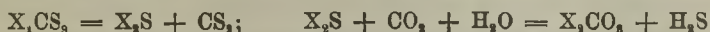


Ganz ebenso geht die Zers. c) bei Ggw. von O vor sich.

d) In CO_2 -Atmosphäre verläuft die Rk. folgendermaßen:



Jedenfalls widerspricht die bisher angenommene Gleichung (s. o.) den Vers. der Vff., vielmehr zers. sich die Alkalisulfocarbonate in einer inerten Gasatmosphäre, wie z. B. in N wie die anderen Sulfocarbonate: $X_2CS_3 = X_2S + CS_2$, und erst sekundär tritt Hydrolyse zu: $X_2S + 2H_2O = 2XOH + H_2S$ ein. Auch die oben angegebene Rk. in CO_2 -Atmosphäre kann man in die beiden Gleichungen:

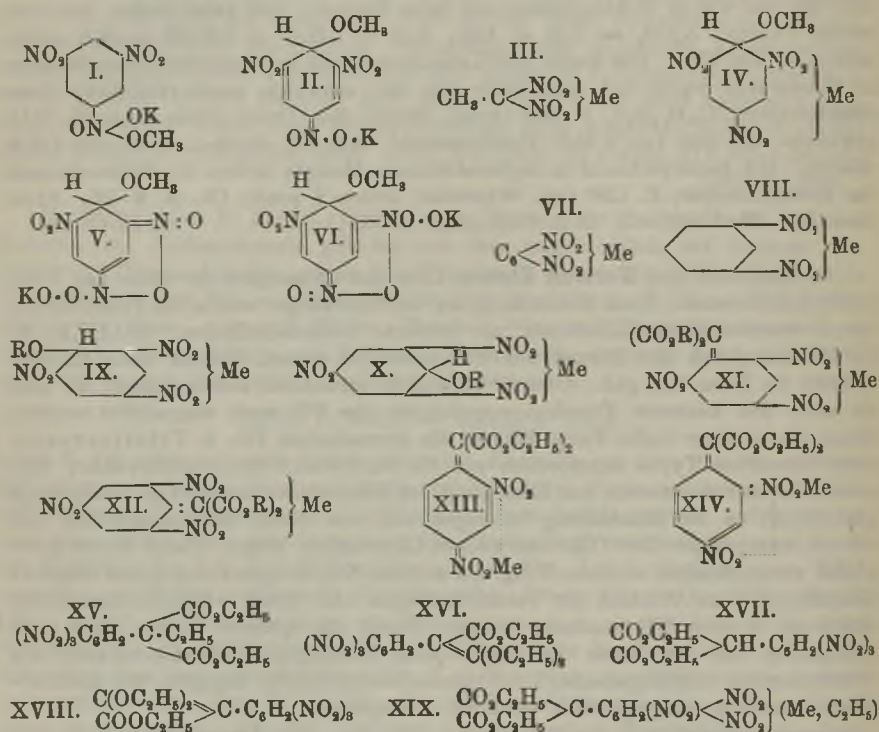


zerlegen. Bei Einw. von Sonnenlicht in Ggw. von Luft erleiden die Alkalisulfocarbonatlgg. bei gewöhnlicher Temp. weit schneller die beim Kochen ohne Belichtung eintretenden Veränderungen. Dagegen bleiben im Vakuum bei Sonnenbestrahlung die Lösungen praktisch unverändert, indem sich das Gleichgewicht $K_2CS_3 \rightleftharpoons K_2S + CS_2$ einstellt. Entfernt man aber die Rk.-Prodd. bei Belichtung im Vakuum durch Zusatz von Bleiacetatkristallen und kleinen Mengen Öl, so verläuft die Rk. wie in N-Atmosphäre und beim Kochen, und zwar ließen sich die beiden Phasen: $X_2CS_3 = X_2S + CS_2$; $X_2S + 2H_2O = 2XOH + H_2S$ nachweisen. — Bei Einw. von Anilin auf Kalisulfocarbonat in äquimolekularen Mengen im Wasserbade wurde fast quantitativ das nur schwierig sonst erhältliche *Kondensationsprod.* $C_{14}H_{11}N_3S$, F. 140° (vergl. NICOL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 211), gewonnen, das sich von 2 Mol. Thioformanilid, C_7H_7NS , durch Austritt von $1H_2S$ ableitet. Mit Benzoylchlorid in äquimolekularen Mengen liefern die Sulfocarbonate das *Benzoyldisulfür*, F. 128° (vgl. WEDDIGE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 4. 59). (Gaz. chim. ital. 39. I. 405—18. 27/4. 1909. [11/11. 1908.])
ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch und Norman Picton, Über den Chromophor der Salze aus Polynitrobenzolderivaten. Nach Entdeckung der aci-Nitrokörper wurde die Formulierung der Trinitrobenzolalkalialkoholate als nitrierte Benzolalkalisalze, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot K$, (V. MEYER) durch die Formel von HANTZSCH (I.) ersetzt, welcher dann MEISENHEIMER die Form (II.) gab. Obwohl Formel II. strukturell sicher gestellt ist, muß sie nach den neuesten Forschungsergebnissen der Vff. noch umgestaltet werden. Schon wegen ihrer tiefen Farbe können die aromatischen Di- u. Trinitroverb. nicht demselben Typus entsprechen wie die farblosen Mononitrosalze; vielmehr wird sich die zweite, zur Erzeugung der Körperfarbe notwendige Nitrogruppe auch direkt an der Salzbildung beteiligen und erst durch Zusammenwirken mit der aci-Nitrogruppe: $NO \cdot OMe$ den wahren Chromophor bilden. Dabei bleibt es zunächst unentschieden, ob diese Wrkg. der zweiten NO_2 -Gruppe durch deren negative Restaffinisät ohne Wechsel der Valenzbindungen oder durch wirkliche strukturelle Änderung (V. oder VI.) zustande kommt. Durch die optische Unters. wird diese Auffassung von der Natur des Chromophors bestätigt. Trinitrobenzol zeigt wie Trinitromethan nur allgemeine, Trinitrobenzolkaliumäthylat dagegen, wie auch aci-Nitroformalkalium, ausgesprochen selektive Absorption.

Genauer lassen sich die Beziehungen zwischen dem Di- und Trinitrophenylmalonsäureester u. ihren Salzen verfolgen; mit Hilfe der Alkylderivate wird obige Auffassung der Salze aus Polynitrobenzolen direkt bewiesen. 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrophenylmalonsäureester (farblos) besitzen allgemeine, ihre tief braunvioletten Salze selektive Absorption, die der des Trinitrobenzolkaliummethylats sehr ähnlich ist (die Kurven sind im Original abgebildet). Diese große Ähnlichkeit deutet auf einen gemeinsamen Chromophor in den drei Verb. hin, der infolgedessen nur durch Zusammentritt zweier Nitrogruppen mit dem Metall gebildet sein kann (VII. oder VIII.). Also sind die Trinitrobenzolalkalialkoholate zu formulieren nach IX. oder X., die Salze aus Trinitrophenylmalonester nach XI. oder XII. Bezüglich der Fixierung des Metalles bleiben die Auffassungen XIII. und XIV. — Rein chemisch werden die Formeln der Chromosalze bewiesen durch

die Erscheinungen bei der Esterifikation; das tief braunrote Ag-Salz des Trinitrophenylmalonsäureesters gibt mit C_2H_5J zuerst einen ebenfalls tief braunroten (ölgigen) Ester, der sich durch seine Farbe als Analogon der Salze, durch seine Unbeständigkeit und leichte Verseifbarkeit als völliges Analogon der farbigen, labilen chromo-Nitrophenolester erweist, also zweifellos die chromophore Gruppe $C_6 \left\langle \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle C_2H_5$ enthält. Dieser Ester verwandelt sich langsam in ein gut kristallisierendes, orange-farbenes, stabiles Isomere; wegen ihrer Farbe und Absorptionskurve (im Original abgebildet) kann diese Substanz nicht der wahre Trinitrophenyläthylmalonsäureester (XV.) sein; da sie sich zum ursprünglichen Trinitrokörper $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ verseifen läßt, so muß die Enolform des Malonsäureesters (XVI.) vorliegen. Hiermit stimmt auch das optische Verhalten überein (allgemeine Absorption.)



Es existieren also drei konstitutiv verschiedene Typen der Derivate des Trinitrophenylmalonsäureesters: XVII., echter Ester, farblos, mit schwacher allgemeiner Absorption; XVIII., aci-Ester, orange, mit starker allgemeiner Absorption u. XIX., chromo-Ester, braunviolett, mit starker selektiver Absorption. — Da die dritte Nitrogruppe, wie aus der optischen Unters. hervorgeht, im Gegensatz zur zweiten auf die Farbe keinen wesentlichen Einfluß ausübt, so kann der Chromophor nur aus zwei ungesättigten Gruppen (NO_2 -Gruppen) gebildet werden. — Der farblose, echte Trinitroester löst sich in indifferenten Mitteln farblos, in A. mit schwach rötlicher Farbe, die beim Ansäuern verschwindet; er wird also in dissozierend wirkenden Medien spurenweise zur aci-Form, bezw. deren Ionen isomerisiert, durch SS. wieder zurückisomerisiert. Die dunkelbraunvioletten Alkalisalze lösen sich in

W. (das Ag-Salz sogar in Bzl.) mit derselben Farbe auf, während die Alkalisalze von A. und das Ag-Salz von Pyridin u. Anilin mit dunkelvioletter (KMnO_4)-Farbe aufgenommen werden, sich aber auch aus diesen Lsgg. unverändert braunrot wieder abscheiden. Nur im langwelligen Teil des Spektrums absorbieren die violetten Lsgg. stärker als die braunroten; sonst sind sie mit ihnen identisch.

Trinitrobenzol, schneeweiße Blättchen aus viel h. W.; die kaum farbige, wss. Lsg. leitet den Strom nicht. Die tiefrote, grün schimmernde *Verb. mit Kaliummethylat* geht nicht, wie LOBRY DE BRUYN angibt, durch W. in Tetranitroazoxybenzol über, sondern regeneriert quantitativ Trinitrobenzol. In Aceton löst sich das Salz leicht tief blutrot und bleibt beim Verdunsten fast schwarz zurück; durch Ä. fällt eine *Acetonverb.*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3(\text{NaOCH}_3)$, $\frac{1}{2}\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; dunkelgrüne Nadelchen; viel beständiger als das ursprüngliche Salz; l. in A., Aceton, W. (unverändert, tiefrot); wird durch HCl in Trinitrobenzol zurückverwandelt; bleibt bis 100° unverändert, explodiert bei höherer Temp. — *Trinitrotoluol*. Die frisch bereitete, braunrote Lsg. in K-Methylat regeneriert nur bei sofortigem Ansäuern den unveränderten Nitrokörper, gibt aber nach längerem Stehen komplizierte Zers.-Prod.; aus der alkoh. Lsg. erhält man durch Ä. ein dunkelvioletes, äußerst zerfließliches und zers. Salz; auch die aus der wss. Lsg. durch Säure entstehenden Fällungen sind nicht einheitlich, desgleichen das nach KISSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3141; C. 1900. I. 115) dargestellte (angebliche) *Trinitrotoluolmethylat*. Auch unter anderen Bedingungen ist diese Verbindung nicht zu erhalten; sie ist aus der Literatur zu streichen.

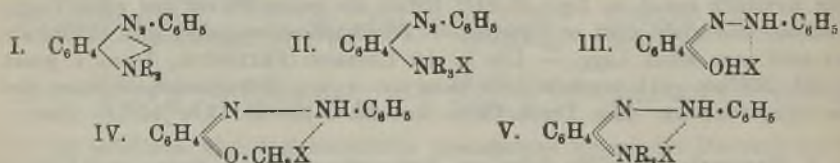
Die Salze des farblosen *2,4-Dinitrophenylmalonsäureesters* wurden bisher nicht rein erhalten. Na-Salz, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_3\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{Na}$, rotbraune Prismen aus A.; l. in W. u. A.; läßt sich bei 100° trocknen ohne Veränderung von Farbe und Gewicht. — Ag-Salz, verändert sich rasch. — *2,4,6-Trinitrophenylmalonsäureester*, farblose Krystalle aus A.; F. 63° ; wird am Licht gelb; löst sich in indifferenten Mitteln farblos, in A. hellrot. — K-Salz, tief braunrote Nadelchen; bleibt (wie das Na-Salz) bei 100° unverändert; die rotbraunen Lsgg. in W. zers. sich langsam; die tiefvioletten Lsgg. in A. sind viel beständiger. — Ag-Salz, dunkelbraune Flocken; zersetzt sich leicht (auch in Lsg.) unter Abscheidung von Ag. — Liefert mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ braunroten *Chromoester* (XIX.); zersetzliches, dunkelfarbiges Öl; die tiefbraunen Lsgg. in indifferenten Medien werden beim Stehen langsam, durch Einw. von Eisenbogenlicht rasch heller; HCl entfärbt sofort. — Bei längerem Stehen im Exsiccator bildet der Chromoester den *Sauerstoffester* (XVIII.); orange-gelbe Krystalle aus Ä. u. Lg.; F. 81° ; liefert ein gelbes Pulver und gelbe Lsgg.; ist schwer und nicht glatt zu verseifen. — *Trinitrophenylessigsäure* gibt dunkelrote, aber sehr zers. alkal. Lsgg. — Die in der Literatur (FRITZSCHE, Journ. f. prakt. Ch. 20. 283) als gelb beschriebenen Salze aus o- u. p-Nitrophenoxyessigsäure sind rein völlig farblos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2119—28. 12/6. [14/5.]) Jost.

A. Hantzsch, *Über die Salze von Azobenzol, sowie von Amino- und Oxyazokörpern mit Mineralsäuren*. Vf. ergänzt den (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1171; C. 1908. I. 1882) noch nicht ganz einwandfrei geführten Beweis, daß die gelben (azoiden) Salze aus Aminoazobenzolen, deren Typus in den Azobenzoltrimethylammoniumsalzen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$, konstitutiv unveränderlich festgelegt ist, tatsächlich, der analogen Formel $\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NR}_2\text{H}\cdot\text{X}$ entsprechend, wirkliche Azobenzolderivate sind, und vor allem, daß die violetten Salze nur chinoid sein können. Bezüglich der eigentlichen Formulierung der letzteren (Chromophor durch zwei ungesättigte Gruppen gebildet) vgl. das vorstehende Ref. Zum Nachweis, daß die violetten Salze nicht Polymere der gelben, monomolekularen Salze

sind, führte man die Mol.-Gew.-Best. in *Phenol* aus, in welchem alle Salze monomolekular und nur sehr wenig dissoziiert sind. Das violette Diäthylaminoazobenzolhydrochlorid löst sich in *Phenol* mit intensiv violetter Farbe und ist auch in diesem Medium monomolekular; die violette Farbe ist also nicht auf Polymerie, sondern auf Isomerie zurückzuführen. Auch die Möglichkeit, daß sich die S. nicht an den Amidrest, sondern an die Azogruppe ohne chinoide Umlagerung addiert, $C_6H_5 \cdot N_2(HX) \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$, konnte für die violetten Salze ausgeschlossen werden; denn die Salze aus einfachem Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N(HX) : N \cdot C_6H_5$, sind nicht violett, sondern gelb, und ihre Lsgg. zeigen ganz andere Absorptionsspektren als die violetten Salze. Für letztere bleibt also nur die chinoide Konstitution $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NR_2X$.

Von den Azobenzolsalzen ist das Hydrofluorid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot HF$ (WEINLAND, REISCHKE) orangegelb, ebenso das Hydrochlorid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot 2HCl$ (KORCZYŃSKI). Gelb sind auch die Lsgg. von Azobenzol in konz. H_2SO_4 , die somit das analoge Sulfat enthalten; etwas dunkler sind die Lsgg. von Aminoazobenzolen in H_2SO_4 , die verd. gelb sind, konz. an Dichromatls. erinnern, braune Lsgg. (KAUFFMANN) gibt nur nicht ganz reines Aminoazobenzol. Optisch lassen sich sehr scharf drei verschiedene Salztypen unterscheiden: gelbe Ammoniumsalze, $Ar \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NR_2HX$; dunkelgelbe Azosalze, $Ar \cdot N_2(HX)Ar$ und violette chinoide Salze, $Ar \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : NR_2X$. Die Kurven sind im Original abgebildet. Das Spektrum des freien Azobenzols ist in Methylalkohol und Chlf. fast identisch; durch Salzbildung (Sulfat) wird Azobenzol optisch total verändert. — Selbst in mäßig verd. H_2SO_4 und in starker HCl ist Azobenzol noch im wesentlichen in Form derselben Salze gel. Aminoazokörper, $C_6H_5 \cdot N_2(HX)C_6H_4 \cdot NR_2$, HX (*Dimethylaminoazobenzol*), u. Oxyazokörper, $C_6H_5 \cdot N_2(HX) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, bezw. $C_6H_5 \cdot N_2(HX) \cdot C_6H_4 \cdot OH, HX$ (*Oxyazobenzol*) bilden unter gleichen Bedingungen ebenfalls Azosalze. Alle Azosalze mit der Gruppe $\cdot N_2 \cdot HX$ sind also optisch überaus ähnlich.

Große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des freien Azobenzols zeigt das der gelben Azobenzoltrimethylammoniumsalze. Von allen anderen Salzlsgg. völlig verschieden verhält sich die violette Lsg. des chinoiden *Dimethylaminoazobenzolhydrochlorids* in A. + wenig HCl . Freies Dimethylaminoazobenzol in A. unterscheidet sich optisch nicht nur von seinem violetten, sondern auch von seinem gelben azoiden Salz wesentlich. Es ist anzunehmen, daß die Residualaffinität der freien positiven Dimethylaminogruppe sich mit der Residualaffinität der Azogruppe verbunden hat, und daß diese Bindung gelöst wird, sobald sich die Gesamtaffinität der Aminogruppe durch Salzbildung sättigt (I. u. II.). Da die violetten Hydrochloride des Amino- und Di-



methylaminoazobenzols in fester Form noch HCl ohne Farbänderung addieren, so wird die S. nicht an die Azogruppe, sondern an den Ammoniumkomplex treten; in fester Form konservieren also die Salze den chinoiden Typus. Auch Oxyazobenzol u. Oxyazobenzolmethyläther liefern mit HCl violette Salze. Aus Ä. fällt durch HBr das Monohydrobromid des Oxyazobenzols, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH, HBr$, in violetten Kryställchen. (Das zweite Mol. Halogenwasserstoff ist also für die B. und Farbe dieser Salze nicht wesentlich.) Auch diese Salze werden chinoid sein. Da aber die Strukturformel $C_6H_5 \cdot NH(HX)N : C_6H_4 : O$ für die Salze des freien Oxyazobenzols auf die violetten Salze aus Oxyazobenzolmethyläther, $C_6H_5 \cdot N : N$

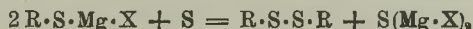
$C_6H_4 \cdot OCH_3, HX$, nicht übertragen werden kann, so dürften beide Salzreihen nur als chinoide Oxoniumsalze aufzufassen sein: violette Salze aus Oxyazobenzol (III.); aus dem Methyläther (IV.); aus Aminoazobenzolen (V.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2129—35. 12/6. [14/5].) JOST.

A. Hantzsch, *Schlußwort zu den Theorien des Herrn J. C. Cain*. Vf. stellt fest, daß CAIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1208; C. 1909. I. 1553) den wichtigen Einwurf, seine Diazothetheorie, die vor allem die Nichtexistenz aliphatischer Diazoniumsalze erklären soll, könne nicht einmal die Nichtexistenz aliphatischer Azoverbb. erklären, in seiner Erwiderung übergeht. Andere Einwände widerlegt er nur scheinbar durch Verschiebung der Streitfrage. Die von CAIN behauptete Analogie zwischen *Diazoniumsalzen* u. Chinonchloriminen, sowie zwischen *Diazoniumperbromiden* und Chinonbromiden ist nicht verständlich, ebenso die Erörterungen über Strukturchemie u. die *Ammoniumtheorie*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2137—38. 12/7. [14/5].) JOST.

H. Wuyts, *Über den Mechanismus der Einwirkung von Schwefel und Selen auf die Organomagnesiumverbindungen*. (Vgl. WUYTS, COSYNS, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 689; C. 1903. II. 564.) Der Vf. bespricht zuerst die Arbeiten und Ansichten von TABOURY (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 5; C. 1908. II. 1349). Bei der Rk. muß man, um nicht zu falschen Schlüssen bezüglich der Ausbeuten an den einzelnen Körpern zu gelangen, die Darst. der Organomagnesiumverb. u. des geschwefelten Komplexes in einer H-Atmosphäre vornehmen und den bei der Zers. mit verd. SS. entwickelten H_2S in Betracht ziehen. Der Reaktionsmechanismus für die B. des Thiols ist der folgende:



Nimmt man eine zur vollständigen Schwefelung des Organometallkomplexes ungenügende Menge S (0,8 Atome auf das Molekül), so erhält man fast ausschließlich Thiophenol (über 80% der Theorie), wenn man den S fein pulvert und nach und nach unter fortwährendem und energischem Schütteln zugibt. Wendet man 5—6 Mol. Äther auf 1 Mol. C_6H_5MgBr an, so scheidet sich gegen das Ende des Zusatzes von S der Schwefelkomplex als eine fl., dichte, in Ä. unl. Schicht ab. Auf Zusatz von angesäuertem W. entwickelt sich nur eine unbedeutende Menge H_2S . — Unter denselben Bedingungen erhält man 81,2% Selenophenol u. fast keinen H_2Se . Thiophenol und Selenophenol erscheinen danach als die primären Prodd. der Rk. — Setzt man zum C_6H_5MgBr die äquivalente Menge Thiophenol in äth. Lsg., so erhält man die komplexe Schwefelverb. $C_6H_5 \cdot S \cdot Mg \cdot Br$ als weißen, voluminösen Nd. Erhitzt man diese Fl. $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß in einer H-Atmosphäre mit der berechneten Menge S, so werden etwa $\frac{2}{3}$ des Thiols in das Disulfid übergeführt, das letzte Drittel bleibt unverändert. Thiophenol löst S bei mäßigem Erwärmen und läßt ihn beim Erkalten krystallisiert ausfallen. Bei höherem Erhitzen bildet sich unter H_2S -Entw. Phenyldisulfid. Ähnlich reagiert Se mit Selenophenol unter B. von H_2Se . Das Phenylsulfid muß demnach als sek. Prod. der Rk.:



betrachtet werden. Das Phenylsulfid rührt von der gegenseitigen Einw. des Disulfids und des nicht sulfierten organischen Komplexes her:



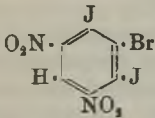
Ebenso ist es bei den Diseleniden, und die Rk. stellt ein bequemes Verf. zur Gewinnung von gemischten Seleniden dar. Die erste Rk. erfolgt viel rascher als die zweite. Ist die M. nicht homogen genug (ungenügendes Schütteln), so werden die

sek. Bkk. begünstigt. — Diese Verss. gewähren eine rationelle Methode zur *Darst. von Thiophenol und Selenophenol*, es lassen sich mit dieser Methode wahrscheinlich auch andere aromatische Thiole und Selenole herstellen und durch eine geringe Modifikation als Hauptprodd. Disulfide u. Diselenide und aus diesen Monosulfide, resp. -selenide darstellen. Kp. von reinem *Phenol* 181,3°, *Thiophenol* 168,3°, *Selenophenol* 183,6°, *Benzonitril* 190,6° (Hg vollständig im Dampf).

Experimenteller Teil vgl. Original. Aus 63 g Brombenzol (mit etwas gel. Jod), 63 g Ä, 9,8 Mg, weiteren 63 g Ä. u. 10,24 g S in 40 g Ä. erhielt der Vf. 28,3 g Thiophenol, etwa 2 g Bzl., 0,6 g Brombenzol, 1,85 g Diphenyl, 0,8 g Phenylsulfid und etwas Phenyldisulfid; aus 31,6 g Brombenzol, 4,9 g Mg, 98 g Ä. und 12,6 g Se erhielt er 20,4 g Selenophenol, 0,3 g Brombenzol, 0,8 g Diphenyl, 1,7 g Phenylselenid u. etwas Phenylselenid, aus der Thiophenolkomplexverb. (aus 23,6 g Brombenzol, 3,6 g Mg und 34 g Ä. mit 15,6 g Thiophenol, 15,6 g Ä.) mit 2,3 g S und 10 g Ä. erhielt er 5,5 g Thiophenol, 10,05 g Phenylsulfid und etwas Diphenyl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 405—12. 5/5. Freie Univ. Brüssel.)

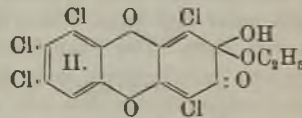
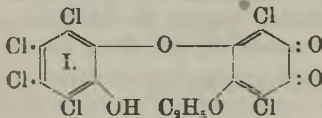
BLOCH.

C. Loring Jackson und H. E. Bigelow, *Über 1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-dinitrobenzol*. Im Anschluß an die Arbeit von JACKSON und LANGMAID (Amer. Chem. Journ. 32. 298; C. 1904. II. 1384), in welcher mitgeteilt wurde, daß bei gewissen Benzolderivaten unter der Einw. von Natriummalonester und ähnlichen Mitteln ein anomaler Ersatz von Halogen durch Wasserstoff stattfindet, haben Vf. jetzt die in der Überschrift genannte Jodverb. in derselben Richtung untersucht und hierbei ein ganz entsprechendes Verhalten aufgefunden. — Das bei 139° schm. *1,3,5-Trijod-2-brombenzol*, $C_6H_2BrJ_3$, wurde aus dem *2,4,6-Trijodanilin* über die Diazoverb. dargestellt; mit rauchender HNO_3 liefert es eine *Dinitroverb.*, $C_6BrJ_2(NO_2)_2$, vom F. 292°. — Als eine alkoh. Lsg. dieser Dinitroverb. mit Natriummalonester bei Zimmer-temp. stehen blieb, bildete sich, neben *Acetyltetracarbonsäureester*, $C_2H_4(COOC_2H_5)_2$, vom F. 75° u. anderen Prodd., ein bei 187° schm. *Dijodbromdinitrobenzol*, dem wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1868—69. 12/6. [18/3.] HARVARD-Univ. Cambridge. Mass.)



STELZNER.

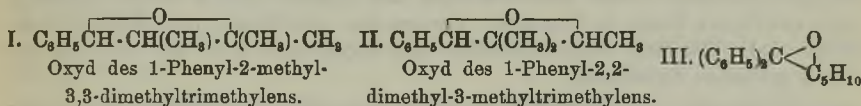
C. Loring Jackson und G. L. Kelley, *Über Äthoxyhexachlororthochinobrenzcatechinemiäther*. Die von JACKSON und MAC LAUBIN (Amer. Chem. Journ. 38. 159; C. 1907. II. 1160) unter den Prodd. der Einw. von Äthylalkohol auf *Tetrachlor-o-benzochinon* aufgefundene Verb. $C_{14}H_8O_5Cl_6$ vom F. ca. 210° unter Zers. entsteht auch bei der Einw. von Äthylalkohol auf den *Hexachlororthochinobrenzcatechinäther* und den *Heptachlororthochinobrenzcatechinemiäther*. Für sie kommen die Formeln I. und II. in Betracht, zwischen welchen nunmehr eine Entscheidung



auf Grund des Verhaltens bei der Reduktion getroffen werden konnte. Bei der Einw. von SO_2 auf die alkoh. Lsg. der Verb. $C_{14}H_8O_5Cl_6$ entsteht eine bei 173° schm. *Substanz* $C_{14}H_8O_6Cl_6$, welche mit Essigsäureanhydrid ein bei 165° schm. *Triacetylderivat*, $C_{14}H_5Cl_6(COCH_3)_3O_6$, liefert. Mithin muß der bei 210° schm. Körper die Formel I. besitzen u. ein *Äthoxyhexachlororthochinobrenzcatechinemiäther* sein. — Für das bei 198° schm. *Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf Tetrachlorortho-*

benzochinon war schon früher eine dem Symbol II. analoge Formel vorgeschlagen worden, die nunmehr als zutreffend zu gelten hat, da SO_2 auf die alkoh. Lsg. nicht einwirkt. Die Verb. ist demnach das *Methylmonohemiacetal des Hexachlororthochinobrenzcatechinäthers*, $\text{C}_6\text{Cl}_4 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1865—67. 12/6. [16/3.] HARVARD-Univ. Cambridge. Mass.) STELZNER.

E. Paternò und G. Chieffi, *Synthesen in der organischen Chemie mittels des Lichts*. II. Mitteilung. *Verbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Aldehyden und Ketonen*. (Vgl. I. Mitteilung Gaz. chim. ital. 39. I. 237; C. 1909. I. 1479.) a) Benzaldehyd u. Amylen. Zu den schon ganz kurz in den Hauptergebnissen (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 104; C. 1909. I. 1161) mitgeteilten Verss. benutzten Vf. käufliches *Amylen*, Kp. 37—40°, in dem Trimethyläthylen vorwiegt, sowie auch teilweise das teurere Trimethyläthylen selbst. Bei verschiedenen Insolutionsverss. wurde ein *Kondensationsprod.* $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ von Amylen und Benzaldehyd (Formel I. oder II.) erhalten, farblose, stark lichtbrechende Fl., D.° 0,9855, Kp. 230—232° unter teilweiser Zers., bei —20° nicht erstarrend, bei —50° glasartige M., Refraktionsindex für Na-Licht 1,5071; Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Benzin 157—168,7, ber. 176; zersetzt sich bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler oder im Einschmelzrohr gegen 300° zum größten Teile in Amylen und Benzaldehyd. — b) Amylen und andere Aldehyde. *Anisaldehyd* (10 g) und Amylen (20 g) liefern bei etwa 2½ monatlicher Belichtung anscheinend ebenfalls ein bei der Dest. sich zers. Prod. Isoliert wurde *Hydroanisoin*, F. 171—172°, und Anisaldehyd. Mit *Valeraldehyd* verläuft die Rk. ziemlich kompliziert. Mit *Caprylen* liefert Benzaldehyd bei der Belichtung anscheinend eine *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, deren Natur noch aufzuklären wäre.



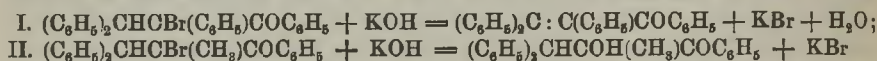
c) *Benzophenon* und *Amylen*. Zahlreiche Insolutionsverss. ergaben immer die schon früher kurz beschriebene (l. c.) *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ (Formel III.), monokline (ZAMBONINI) Krystalle (aus Essigester), F. 110—111°, Kp. 305—310° unter geringer Zers., unl. in W., ll. in organ. Solvenzien, etwas weniger l. in PAe. a : b : c = 0,3707 : 1 : 0,3692, $\beta = 103^\circ 23'$. Beobachtete Formen: a{100} b{010} c{001} m{110} q{011}. Die *Verb.*, Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 232 und 234, ber. 252, sehr beständig gegen konz. HNO_3 und KMnO_4 , unl. in Na_2CO_3 oder NaOH , spaltet sich beim Kochen am Rückflußkühler, zumal in Ggw. von Zinkpulver, sowie bei 300° im Einschmelzrohr in ihre Komponenten. Mit Brom in essigsaurer Lsg. gibt die *Verb.* *Benzopinakolin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}$, F. 180—181°, mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. *Benzophenon*. Bei 2-tägigem Erhitzen von 10 g der *Verb.* mit der gleichen Menge rotem P und 50 g Jod u. $\frac{1}{3}$ der Gewichtsmenge W. entsteht ein *KW-stoff* $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$, Öl, Kp. 281—283°. — d) *Amylen* und andere Ketone. *Acetophenon* ergab, wie schon angedeutet (l. c.), eine klare, stark lichtbrechende *Fl.* der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}$, D.° 0,9792, Kp. 232—233°, bei —10° viscos, bei —30° dichte, durchscheinende M.; mischbar mit organischen Solvenzien; Refraktionsindex für Na-Licht 1,5071. *Benzalacetone*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCOCH}_3$, ergab bei Belichtung neben unverändertem Keton ein *Additionsprod.*, Kp. 320—340°. Mit *Benzoylacetone*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, entstand eine *Verb.*, Kp. gegen 300°, mit *Acetylhexylmethylketone*, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_{11}$, eine *Fl.*, Kp. über 280°.

e) Ketone mit *Amylen*homologen. *Benzophenon* lieferte mit *Hexylen* bei Belichtung neben *Benzopinakon* das *Additionsprod.* $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$, Kp. 310—320°. Mit

Caprylen entstand außer Benzopinakon eine Verb. der Zus. (?) $C_{18}H_{10}O + C_8H_{14}$. Bei Anwendung von Hexadecylen ließ sich ebenfalls die B. von Benzopinakon nachweisen. — f) Verss mit Amylen und anderen Verbb. Mit Bzl., Toluol und Naphtalin trat auch bei 9-monatlicher Insolation keine Rk. ein, ebenso wenig mit p-Kresol und Thymol, mit Äthyl- und Benzylalkohol, Aceto- und Benzonitril, Pyridin u. Piperidin. Mit Essigsäure lieferte Amylen im Lichte polymere Amylene. — g) Benzophenon und Styrol ergaben ein Prod. von der Zus. des Styrols.

Diesen experimentellen Angaben fügen Vf. einige Betrachtungen über die Natur der erhaltenen Verbb. u. über ihre Beziehungen zu schon bekannten Körpern bei, doch muß bezüglich dieser Bemerkungen auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 39. I. 341—61. 27/4.) ROTH-Cöthen.

E. P. Kohler, *Die Einwirkung von Alkalihydroxyden auf α -Bromketone*. Im Verlauf einer Unters. über ungesättigte Ketone fand Vf., daß bei der Einw. von KOH auf gewisse ungesättigte, zum größten Teil als Derivate des α -Brompropionphenons aufzufassende Ketone der Reaktionsverlauf in ungewöhnlichem Grade von Zahl, Art und Stellung der in dem Keton enthaltenen KW-stoffreste abhängig ist. Die beiden typischen Rkk. werden durch die beiden Gleichungen:



wiedergegeben. Auf ein entsprechend Gleichung I. gebildetes ungesättigtes Keton wirkt KOH nicht ein. α -Oxyketone dagegen sind sehr empfindlich gegen alkal. Reagenzien, so daß der Reaktionsverlauf nach Gleichung II. zuweilen durch die sekundär gebildeten Prodd. beeinflußt wird. Die folgende Tabelle enthält die Menge ungesättigtes Keton in Prozenten, die aus den betreffenden α -Bromketonen gebildet wird. Der Rest besteht entweder aus Oxyketonen oder den sekundär aus diesen gebildeten Substanzen:

$(C_6H_5)_2CHCBr(C_6H_5)COC_6H_5$	100 %	$(C_6H_5)_2CHCHBrCOC(CH_3)_3$	95%
$(C_6H_5)(C_6H_5)CHCBr(C_6H_5)COC_6H_5$	1—2 „	$(C_6H_5)_2CHC(CH_3)BrCOC_6H_5$	0 „
$(C_6H_5)_2CHCBrCOC_6H_5$	35—40 „	$(C_6H_5)(C_6H_5)CHCHBrCOC_6H_5$	0 „
$(C_6H_5)_2CHCHBrCOC_6H_4OCH_3$	95 „		

Aus dem Verhalten dieser Verbb. schließt Vf., daß bei der fraglichen Rk. nur dann ein ungesättigtes Keton entsteht, wenn das Bromketon 2 Arylgruppen in β -Stellung enthält. Dem steht entgegen, daß nach KLAGES (Chem.-Ztg. 32. 318) Phenylvinylketon und dessen Homologe leicht durch Einw. von KOH auf die α -Bromderivate der entsprechenden gesättigten Ketone erhalten werden können. Die Prodd. werden als leicht bewegliche, intensiv gelbe Fll. beschrieben, die unzers. sieden, und deren ungesättigten Charakter KLAGES aus ihrem Verhalten gegen organ. Mg-Verbb. folgert. „Entgegen der Erwartung“ sollen diese Substanzen mit 2 Mol. Alkylmagnesiumhaloid reagieren, von denen das eine Mol. sich mit der CO-Gruppe, das andere mit der Äthylengruppe vereinige. Das entstehende Mg-Derivat gibt bei der Zers. mit W. einen gesättigten tertiären Alkohol mit einer Alkylgruppe in α -Stellung [$C_6H_5COH(CH_2)CH(CH_2)CH_3$ aus $C_6H_5COCH : CH_2$]. Mit C_6H_5MgBr dagegen entstehe durch eine von KLAGES als „normal“ bezeichnete Addition ein Derivat eines ungesättigten Alkohols [$(C_6H_5)_2COHCH : CHCH_3$ aus $C_6H_5COCH : CHCH_3$]. Da diese Ergebnisse nicht in Einklang zu bringen sind mit dem Verhalten, das nach früheren Unterss. des Vf. (vgl. Amer. Chem. Journ. 38. 511; C. 1908. I. 225) ähnliche ungesättigte Ketone gegen Mg-Verbb. zeigen, so hat Vf. die Verss. von KLAGES wiederholt. Dabei zeigte sich, daß die von KLAGES dargestellten

Prodd. keine ungesättigten Ketone darstellen. Bei der Einw. von KOH auf α -Brompropionylbenzol entsteht ein Gemisch, aus dem verhältnismäßig leicht eine konstant bei 217—219° (nach KLAGES der Kp. des Phenylvinylketons) sd. Fraktion erhalten werden kann. Die Zus. dieser gelben Fl. entspricht aber nicht der des Phenylvinylketons u. schwankt stark bei verschiedenen Darstellungen. Da vorauszusetzen war, daß die Fl. ein Gemisch durch Dest. nicht trennbarer Substanzen darstellt, hat Vf. das Verhalten des *p*-Bromderivats des α -Brompropionylbenzols gegen KOH untersucht, in der Erwartung, aus diesem feste Prodd. zu erhalten. Dieses Keton gibt gleichfalls eine gelbe, bei vermindertem Druck fast vollkommen konstant sd. Fl. Durch wiederholte fraktionierte Dest. konnte aus dieser Fl. eine im Kältegemisch erstarrende Fraktion erhalten werden. Der so gewonnene feste Körper ist *p*-Bromphenylmethylidketon, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCOCH}_3$. Dieses Methylketon konnte aus dem Gemisch durch Disulfit entfernt u. der Rückstand durch weitere Dest. in *p*-Brompropiofenon, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$, und *p*-Brombenzoylmethylcarbinol, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCH(OH)CH}_3$, zerlegt werden. Durch eine entsprechende Behandlung der von KLAGES als Phenylvinylketon angesehenen Fl. konnte dann nachgewiesen werden, daß diese ein Gemisch aus Methylphenyldiketon, Kp. 217—219° Propiofenon, Kp. 220—221°, und Benzoylmethylcarbinol darstellt, wels letzteres mit den anderen übergeht, sich aber beim Erhitzen für sich zers. Ein ungesättigtes Keton war unter den Reaktionsprodd. nicht nachweisbar. Auch α -Bromisobutyl-*p*-bromphenylketon, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHBrCOC}_6\text{H}_4\text{Br}$, gibt entsprechende Prodd. wie α -Brompropionylbenzol, so daß als sicher angenommen werden kann, daß ungesättigte Ketone vom Typus des Benzoyläthylens bei der Einw. von Alkalihydroxyden auf α -Bromketone nicht entstehen. Die von KLAGES bei der Einw. organ. Mg-Verbb. auf die gelben Fl. erhaltenen Prodd. sind keine Derivate ungesättigter Ketone. Die KLAGESSche Interpretation der Rk. ist irrtümlich.

Die B. von Diketonen bei der Einw. von KOH auf α -Bromketone entspricht der Gleichung:



Das Mengenverhältnis zwischen Mono- und Diketon bleibt konstant, aber die Gesamtausbeute wechselt stark, weil die Versuchsbedingungen schwer zu kontrollieren sind. Versetzt man eine Lsg. des Bromketons genügend langsam mit verd. alkoh. KOH, so kann bis zu 95% der ber. Menge der entsprechenden OH-Verb. erhalten werden. Das Gleiche ist der Fall, wenn man eine sd. Lsg. des Ketons schnell mit konzentriertem KOH versetzt. Größere Mengen des Diketons entstehen nur, wenn die Lsg. alkal. ist. Da aber das Diketon sehr empfindlich gegen Basen ist, wird ein großer Teil des Prod. zers., wenn die Konzentration der Base nicht gering, u. die Temperatur nicht niedrig ist. Reine α -Oxyketone können leicht durch Einwirkung von wasserfreiem Kaliumacetat auf die Br-Verbindungen und Verseifung der Acetate mit W. und Bariumcarbonat erhalten werden. Diese Oxyketone geben bei der Einw. von KOH unter den für die B. von Diketonen aus Bromketonen günstigsten Bedingungen weder Diketone, noch deren Kondensationsprodd. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß Oxyketone als Zwischenprodd. bei der in Frage stehenden Rk. auftreten.

Experimentelles. I. Verss. mit α -Brompropio-*p*-bromphenon. Es entsteht aus Brombenzol u. α -Brompropionylechlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. in einer Ausbeute von ca. 95% in CS_2 bei Ggw. von überschüssigem AlCl_3 , wenn das Gemisch zur Vollendung der Rk. dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Zur Umsetzung mit KOH wird eine Lsg. von 200 g des Bromketons in möglichst wenig k., absol. A. mit je 10 ccm KOH (1 KOH + 1 W., verd. mit 3 Vol. absol. A.) unter starkem Schütteln versetzt, bis bei 5 Min. langem Schütteln die auftretende Orange-

farbung bestehen bleibt. Dies erfordert die äquimolekulare Menge KOH. Das Reaktionsgemisch wird mit Essigsäure angesäuert, die Hauptmenge des A. abdest., der Rückstand in W. gegossen und das gelbe Öl mit Ä. isoliert. Die äth. Lsg. enthält p-Brombenzoesäure, von der sie durch Waschen mit Soda befreit wird. Aus den bei der ersten Dest. unter vermindertem Druck unterhalb 180° unzers. übergelenden Anteilen scheiden sich weitere Mengen p-Brombenzoesäure aus, nach deren Entfernung das fl. Destillat vollkommen bei 158—160° übergeht. Trennung der Reaktionsprodd. siehe im allgemeinen Teil. *p*-Bromphenylmethyldiketon, $C_9H_7O_2Br = BrC_6H_4COCOC_6H_5$, gelbe Substanz, F. 48°, ll. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, fast unl. in W. Ist im trocknen Zustande an der Luft beständig, nimmt aber in Lsg. und bei Ggw. von Verunreinigungen leicht O u. W. auf und geht in p-Brombenzoesäure und Essigsäure über. Bei Berührung mit konz. wss. KOH entsteht p-Brombenzoesäure u. Acetaldehyd, während konz., alkoh. KOH zur B. gefärbter Kondensationsprodd. Veranlassung gibt (wahrscheinlich dem Pechmannschen Benzoylacetyl entsprechende Chinone) *Dioxim*, $C_9H_7O_2N_2Br$, glänzende Prismen (aus Amylalkohol), F. 237°, wl. in Alkohol, Äther. — *Phenylhydraxon*, $C_{16}H_{13}ON_2Br$, sehr dünne, gelbe Platten (aus A.), F. 199°, wl. in A. Die Natriumdisulfitverb. bildet eine weiße, krystallinische M., die, wenn sie in verd. H_2SO_4 suspendiert und mit Wasserdampf dest. wird, reines Diketon gibt und deshalb zur Best. des Diketongehalts des Reaktionsgemisches benutzt werden kann. — *p*-Brompropio-phenon, C_9H_9OBr , farblose Masse, F. 48°, wurde zum Vergleich auch aus Propionylchlorid u. Brombenzol dargestellt. Hat fast denselben Kp., wie p-Bromphenylmethyldiketon und ist mit Wasserdampf ebenso flüchtig. — *Oxim*, $C_9H_{11}ONBr$, lange Nadeln (aus h. A.), dicke Platten (aus k. A.), F. 89° (CALLET gibt F. 84° an). — α -Oxypropio-*p*-bromphenon, $C_9H_9O_2Br = BrC_6H_4COCHOHCH_3$, gelbes Öl, Kp.₁₆ 169°. — *p*-Brombenzoyläthylacetat, $C_{11}H_{11}O_3Br = BrC_6H_4COCH(OCOCH_3)CH_3$, entsteht aus α -Brompropio-*p*-bromphenon bei 2-stdg. Kochen mit überschüssigem, geschmolzenem Kaliumacetat in absol. A. Sehr viscöse, farblose Fl. Kp.₁₆ 183—185°. Bei 4-stdg. Kochen mit W. und frisch gefälltem $BaCO_3$ geht es in Oxypropio-bromphenon über, das mit dem aus dem Reaktionsgemisch aus Brompropio-bromphenon und KOH isolierten Oxyketon identisch ist. Ist mit Wasserdampf etwas weniger flüchtig, als die beiden anderen Reaktionsprodd. und sd. bei etwas höherer Temp. Da es durch $KMnO_4$ leicht oxydiert wird, kann es aus dem nach der Behandlung der Reaktionsprodd. mit Disulfit zurückbleibenden Gemisch mit p-Brompropio-phenon leicht entfernt werden. Es ist deshalb eine ziemlich genaue Best. aller drei Reaktionsprodd. möglich.

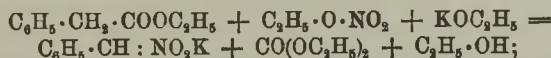
II. Versuche mit α -Brompropio-phenon. Die Rk. mit KOH und die Trennung der Reaktionsprodd. wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim α -Brompropio-*p*-bromphenon. 200 g des Gemisches gaben 82 g Phenylmethyldiketon (identifiziert durch das Hydrazin, F. 144°, und das Dioxim, F. 229°), 76 g Propio-phenon u. 42 g α -Oxypropio-phenon.

III. Versuche mit α -Bromisovaleryl-*p*-bromphenylketon. α -Bromisovaleryl-*p*-bromphenylketon, $C_{11}H_{12}OBr_2 = BrC_6H_4COCHBrCH(CH_3)_2$, aus Brombenzol u. α -Bromisovalerylbromid nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk., Nadeln, F. 49°, ll. in A., Ä., wl. in Lg., Methylalkohol. Die bei der Einw. von KOH entstehenden Reaktionsprodd. sd. unter 16 mm Druck bei 165—172° unter Zers. und können deshalb durch fraktionierte Dest. nicht getrennt werden. Die Anteile, die bei wiederholter Dest. mit Wasserdampf zuerst übergehen, haben die Zus. des *Diketons*, $C_{11}H_{11}O_3Br$, Kp.₁₆ 168—169°, und geben ein *Dioxim*, $C_{11}H_{13}O_3N_2Br$ (feine Nadeln aus A., F. 229°, wl. in A., Ä., unl. in Bzl., Lg.). Die bei der Dest. mit Wasserdampf später übergehenden Anteile des Reaktionsgemisches wurden durch Oxydation mit $KMnO_4$ von Oxy- und Diketon befreit und dann von neuem mit

Wasserdampf destilliert. Es geht dann *p*-Bromisovalerophenon, $C_{11}H_{13}OBr = BrC_6H_4COCH_2CH(CH_3)_2$, über. Große Platten (aus Methylalkohol), F. 48°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. *Oxim*, $C_{11}H_{11}ONBr$, Nadeln (aus A.), F. 91—92°, ll. in A., Ä., wl. in Lg., unl. in W. (Amer. Chem. Journ. 41. 417—30. Mai. [Febr.] Bryn Mawr Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Wilhelm Wislicenus und Rudolf Grützner, *Über die Kondensation von Alkylnitrat und Alkylnitrit mit Phenylessigester*. (Vgl. WISLICENUS, ENDRES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1755; C. 1902. II. 18.) Bei Verwendung von Kaliumäthylat als Kondensationsmittel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3334. 4123; C. 1908. II. 1603; 1909. I. 166) erhält man aus Äthylnitrat und Phenylessigester neben reichlichen Mengen Kohlensäureester fast ausschließlich die K-Verb. des Phenylnitromethans; arbeitet man mit *p*-Bromphenylessigester, so läßt sich der Kohlensäureester rein isolieren. Die Rk. verläuft nach:



wahrscheinlich wird die zunächst entstehende K-Verb. des Phenylnitroessigesters durch A. zum größten Teil gespalten. Wird Äthylnitrat mit Phenylessigester und mit *p*-Bromphenylessigester in indifferentem Lösungsmittel mit Kalium behandelt, so ergibt sich neben etwas Kohlensäureester ein Gemenge von Phenylnitromethan und Phenylnitroessigester. — Andere Ester (Essigester etc.) gaben mit Äthylnitrat meist keine Rk. — Fast ohne Abspaltung der Carbäthoxygruppe verlaufen die analogen Synthesen mit Äthyl-, bezw. Amylnitrit; aber auch hier reagieren nur wenige Ester. Phenylessigester und sein *p*-Bromderivat lieferten Phenylloximinoessigester, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)COOC_2H_5$, bezw. dessen *p*-Bromverb. — Äthylencyanid gab Dioximinoäthylencyanid, $CN \cdot C(:N \cdot OH)C(:N \cdot OH)CN$. Die Rk. von Alkylnitriten mit Methangruppen scheint demnach durch die Nachbarschaft des Phenyl- u. Cyanrestes besonders erleichtert zu werden.

Die durch Rk. von Phenylessigester u. Äthylnitrat in gekühlter alkoh.-äth. Lösung von K-Äthylat entstehende K-Verb. des Phenylnitromethans, $K \cdot C_6H_5O_2N$, wird aus A. durch Ä. als farbloser, flockiger Nd. erhalten; durch Ansäuern der wss. eiskalten Lsg. gewinnt man daraus das *Phenylisonitromethan*, $C_7H_7O_2N$ (HANTZSCH, SCHULTZE). — *p*-Bromphenylessigester, aus *p*-Brombenzylcyanid (E. WOHNLICH) dargestellt; farblose, ölige Fl.; erstarrt in der Kälte, namentlich beim Impfen, zu großen Krystallen vom F. 30°; Kp.₁₂₋₁₄ 142—144°. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. leicht etwas *p*-Bromphenylacetamid; F. 192—193°; viel schwerer l. in Ä. u. PAe. als der Ester. — Mit Äthylnitrat + K-Äthylat liefert der *p*-Bromphenylessigester das K-Salz des *p*-Bromphenylnitromethans, $K \cdot C_6H_5O_2NBr$; Krystalle aus A.; gibt beim Ansäuern *p*-Bromphenylnitromethan; F. 56—57° (HANTZSCH, SCHULTZE). — Der gleichzeitig entstehende *Kohlensäureester*, $C_6H_{10}O_3$, hat den Kp. 124—125°.

K-Verbindung des Phenylloximinoessigesters, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OK)COOC_2H_5$, durch Rk. von Äthylnitrit u. Phenylessigester in k. Ä. in Ggw. von K-Äthylat; kugelige Krystallaggregate; zll. in A., jedoch wegen seiner Veränderlichkeit nicht umkrystallisierbar. Bei Anwendung von Amylnitrit ist die Verb. weniger rein; durch trockenes Na-Äthylat gelingt die Kondensation fast ebenso gut; jedoch weniger bequem. In W. löst sich die K-Verb. mit alkal. Rk.; dabei wird durch Hydrolyse teilweise *Phenylloximinoessigester*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)COOC_2H_5$, in Freiheit gesetzt; in über 70% Ausbeute gewinnt man ihn durch Ansäuern (schon mit CO_2) in der Kälte. Von der beigemengten S. reinigt man den Ester durch Umkrystallisieren aus Bzl.-PAe. oder durch Vakuumdest.; auch durch Ausschütteln mit Cu-

Acetatlg. kann die Säure als Cu-Salz entfernt werden; F. 112° (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 519); zers. sich bei längerem Aufbewahren allmählich; zeigt keine FeCl_3 -Rk. — Durch Einw. von p-Nitrobenzoylchlorid auf die in Ä. suspendierte K- oder Na-Verb. des Esters erhält man nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. zwei isomere p-Nitrobenzoate des Phenylloximinoessigesters, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, die einander ziemlich ähnlich sind; farblose, glänzende, kleine Prismen; ll. bis zll. in w. Ä., A., Bzl.; fast unl. in PAe.; F. 112—113°, bezw. 137 bis 138° (F. des Gemisches 104—106°).

Phenylloximinoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{COOH}$, zeigt in alkoh. Lsg. starke, rote FeCl_3 -Rk.; die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 42) erwähnten Cu-Salze der α - u. β -Phenylloximinoessigsäure sind basische Salze. Zu den eigentlichen, neutralen Salzen gelangt man durch direkten Umsatz der S. mit CuSO_4 -Lsg.; sie sind in krystallwasserhaltigem Zustand blau, wasserfrei violett gefärbt; die Ausfällung ist fast vollständig (Trennung des Esters von der S.). Genauer durchgeführt wurden die Vers. mit der stabilen β -Säure. — Basisches Cu-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{COO} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH}$, grün; l. in A. und Essigester; krystallisiert nicht aus diesen Lsgg., kann aber durch Ä. gefällt werden; liefert mit freier Säure das blaue, neutrale Salz; wird durch verd. H_2SO_4 vor der Zers. blau. — Neutrales Salz, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus CuSO_4 -Lsg. gefällt; geht in grünes Salz über beim Abstumpfen der H_2SO_4 mit Soda; hellblaue, feine Nadelchen aus h. A.; wird beim Erwärmen oder im Exsiccator violett, durch Umlösen aus gewöhnlichem A. wieder blau; sonst unl.; verd. H_2SO_4 zers. nur langsam.

p-Bromphenylloximinoessigester, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus p-Bromphenyl-essigester u. Äthylnitrit + K-Äthylat in A.-Ä.; (die K-Verb. fällt nur in Ggw. von sehr viel Ä. aus); farblose, glänzende Nadelchen aus 2 Bzl. + 1 PAe. (in trockenem Zustande voluminöse M.); F. 159°; ll. in A., Ä., Bzl.; zl. in W.; fast unl. in PAe. — Die freie Säure (F. 162—163°), zeigt in A. eine dunkelrote FeCl_3 -Rk.; gibt in W. mit CuSO_4 einen graugrünen Nd., der beim Trocknen bläulich, mit wenig Soda-lsg. mehr grün wird. — Benzooat des Esters, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose Krystalle von rhombischem Umriß; F. (aus A. umkrystallisiert) 90—91°. — Dioximinoäthylencyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{CN}$, aus Äthylencyanid u. Amylnitrit in Bzl. und K-Äthylat in A. + Ä.; Blättchen mit 3 H_2O aus W.; schm. bei ca. 86° vorübergehend zu einer grünen Fl., die dann unter Gasentw. farblos wird; verwittert im Vakuumexsiccator; fast farblose, undeutliche Kryställchen (wasserfrei) aus Chlf. oder Ä.; F. 137—138° unter Zers. — K-Salz, flockig, hellbraun; hygroskopisch; entwickelt an feuchter Luft etwas NH_3 . — α -Oximinoglutar säureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus α -Acetoglutar säureester, Äthylnitrit und K-Äthylat in Ä. (unter Essigesterabspaltung); strahlig angeordnete Nadeln aus Ä. oder Bzl.; feine Nadelchen aus h. W.; F. 62—63°; wl. in h. W.; gibt keine FeCl_3 -Rk. Der Ester entsteht auch aus Nitrosylschwefelsäure und α -Acetoglutar säureester in k. H_2SO_4 (BOUVEAULT, LOCQUIN). Sodalsg. löst den Ester allmählich; durch Ansäuern erhält man dann die Säure (F. 152° unter Zers.) (WOLFF), deren wss. Lsg. mit FeCl_3 eine gelbrote, nach einiger Zeit dunkler werdende Rk. gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1930—40. 12/6. [21/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

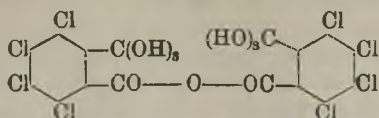
Leo F. Iljin, Über die Zusammensetzung des Tannins. Seitdem durch FLAWITZKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 22. 362) das Drehungsvermögen des Tannins nachgewiesen wurde, war durch Ermittlung des Drehungsmaximums die Möglichkeit gegeben, das Tannin auf seine Reinheit und die zur Analyse angewandten Präparate auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen (vergl. WALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3167; C. 99. I. 426; THOMS Arbeiten aus d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 3. 61; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 15. 303; C. 1906. I. 291). Vf. hat

die folgenden Verss. ausgeführt, um nach verschiedenen Darstellungsmethoden ein Tannin mit einem größtmöglichen Drehungsvermögen zu erhalten. — Aus einer rohen Sorte Tannin (von SCHEBERG), von dem Lsgg. der Dialyse in Pergamentschläuchen unterworfen wurden, wurden stark gefärbte, aschehaltige Präparate erhalten; ein am wenigstens gefärbtes zeigte $[\alpha]_D = \text{fast} + 60^\circ$ (in 1% ig. wss. Lsg.) u. 53,51% C, 4,32% H; durch Überführung dieses Tannins in die Bleiverz., Zers. durch H_2S , Eindampfen des wss. Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockne, und Fällen der Lsg. des Rückstandes in wasserfreiem Essigäther + Ä. mit Chlf. wurde ein feinflockiger, fast weißer Nd. erhalten, der $[\alpha]_D = +65,8^\circ$ ($c = 0,5321$), und 53,90% C, 3,22% H zeigte.

Weiter hat Vf. die *Reinigungsmethoden für Tannin* auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht; die Drehung der erhaltenen Präparate wurde in ca. 1% ig. wss. Lsg. bestimmt, und eine Verbrennung der bei 100° getrockneten Präparate ausgeführt, wobei besondere Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden, um eine Wasseraufnahme des stark hygroskopischen Tannins auszuschließen. — Ein nach der etwas modifizierten Reinigungsmethode von WALDEN (l. c.) erhaltenes Tannin (von KAHLBAUM bezogen) zeigte $[\alpha]_D = +67,8^\circ$ ($c = 1,0328$); 54,44% C, 3,74% H, dasselbe Handels-tannin, nach ROSENHEIM u. SCHIDROWITZ (Journ. Chem. Soc. London 73. 882; C. 99. I. 262) gereinigt, $[\alpha]_D = +70,9^\circ$ ($c = 1,0009$); 54,36% C, 3,36% H. Bei Verss., das Handelstannin durch fraktionierte Fällung mittels NaCl aus wss. Lsg. zu reinigen, wurde ein Tannin (KAHLBAUM) mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +64,9^\circ$ ($c = 1,0320$) und von der Zus. 54,11% C, 3,29% H erhalten; ein ebenso gereinigtes Tannin (von SCHEBERG) zeigte $[\alpha]_D = +64,3^\circ$ ($c = 1,1058$) u. 53,89% C, 3,27% H. Die Reinigung des Handelstannins durch Fällen mit Chlf. aus einer Lsg. in 95% ig. A. + wasserfreiem Essigäther + entwässertem Ä. schließlich ergab ein Tannin (SCHEBERG) von $[\alpha]_D = +76,5^\circ$ ($c = 1,0852$); 54,02% C, 3,25% H; ein anderes Prod. (KAHLBAUM) zeigte $[\alpha]_D = +74,8^\circ$ ($c = 1,1636$); 54,00% C, 3,26% H. — Keins der erhaltenen Präparate entsprach seiner Zus. nach der Digallussäure, die nach NIERENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3015; C. 1908. II. 1351) mit dem Tannin zu identifizieren ist. Verss., die Anzahl der Carboxylgruppen nach FUCHS zu bestimmen, schlugen fehl. Außerdem beobachtete Vf., daß das Tannin mit Phenylhydrazin Verb. eingeht, über die demnächst berichtet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1731—35. 22/5. [26/4.] St. Petersburg.) BUSCH.

T. G. Delbridge, Tetrachlorphthalsäure. Die Notwendigkeit für Untersuchungen über Tetrachlorgallein reines Tetrachlorphthalsäureanhydrid zu verwenden, veranlaßte den Vf., die Methoden zur Darstellung reiner *Tetrachlorphthalsäure* zu prüfen. Vf. fand, daß aus Wasser unter verschiedenen Bedingungen kristallisierte Tetrachlorphthalsäure die Zus. $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Dies wurde durch Best. von C, H und Cl, durch Best. des Mol.-Gew. durch Titration mit NaOH (Phenoltetrachlorphthalein als Indicator) und durch Best. des Gewichtsverlustes bei Umwandlung der S. in das Anhydrid nachgewiesen. $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ kann aus wasserfreiem Ä. unverändert umkristallisiert werden. Die S. kann sehr leicht in *Tetrachlorphthalsäureanhydrid*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_3$, übergeführt werden, und zwar durch Sublimation, durch Trocknen bei 98° , durch Krystallisation aus einer durch Dest. konz. Bzl.-Lsg. und durch langandauerndes Trocknen im Vakuum über P_2O_5 . Der genaue F. des Anhydrids ist $255\text{—}257^\circ$. Die S. geht beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen in das Anhydrid über. Der beobachtete F. ist deshalb der des Anhydrids. Bei der Krystallisation der S. aus Aceton erhält man eine 2 Mol. Aceton enthaltende Verb. Wird diese Verb. bei Zimmertemp. in einem Strome trockener Luft getrocknet, so gibt sie das Aceton ab und geht in die wasserfreie Tetrachlorphthalsäure, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, über. Die wasserfreie S. nimmt aus der Luft Feuchtigkeit auf unter

B. der beständigen S. $C_6Cl_4(CO_2H)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Letztere hat wahrscheinlich die neben-



stehende Konstitutionsformel. Die Reinigung der käuflichen S. geschieht am besten nach der folgenden Methode: 300 g der S. kocht man mit 2 l, 45 g NaOH enthaltenden W., filtriert die heiße Lsg. durch einen in gehärtetes Filter enthaltenden 18 cm Bucher-

trichter, erhitzt das Filtrat in einem 5 Literrundkolben durch Einleiten von Dampf und fügt der lebhaft sd. Fl. innerhalb 5 Min. 200 ccm HCl (D. 1,10) hinzu. Dann kocht man noch 30 Min. lang und filtriert nochmals unter starkem Saugen durch einen ebensolchen Buchertrichter. Den Nd. bringt man mit 200 ccm W. wieder in den 5 Literkolben, setzt 10 ccm konz. HCl hinzu, kocht 10 Min. lang mit Dampf, filtriert wie zuvor und wäscht den Nd. mit sehr k. W. chloridfrei. Das Prod., das vollkommen weiß sein muß, ist reine Tetrachlorphthalsäure, $C_6Cl_4(CO_2H)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Ausbeute ca. 80% der käuflichen S. Aus dem h. Filtrat krystallisiert noch etwas ziemlich reine S. aus. Wird diese in der angegebenen Weise nochmals gereinigt, so kann die Gesamtausbeute auf ca. 90% gebracht werden.

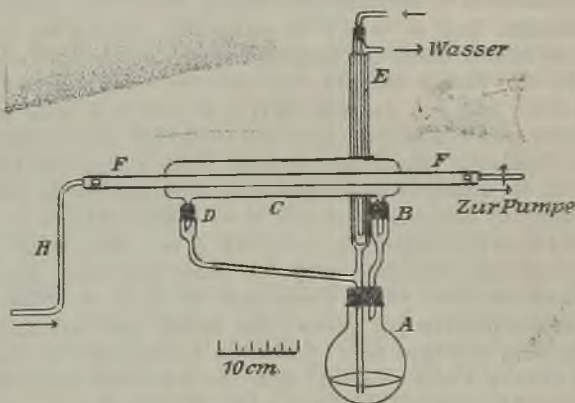
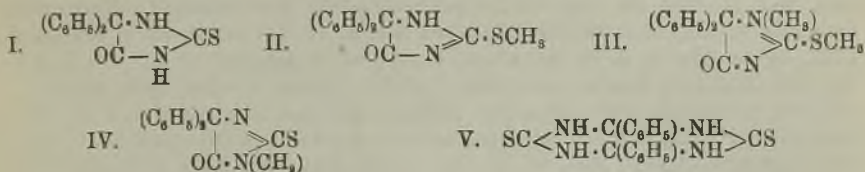


Fig. 3.

Für das Trocknen von Substanzen in einem Strome eines indifferenten Gases bei Temp. bis 200° und, wenn nötig, bei vermindertem Druck, empfiehlt Vf. den in Fig. 3 abgebildeten App. A ist ein 500 ccm-Kolben aus Jenaer Glas, der 150 ccm einer Fl. von geeignetem Kp. enthält. Die Dämpfe der sd. Fl. durchstreichen den Mantel des Kühlers C, der schwach geneigt und durch D wieder mit dem Kolben verbunden ist. Durch den BECKMANN'schen Kühler E werden Flüssigkeitsverluste verhindert. Der Kühler C wird durch Asbestumkleidung vor Ausstrahlung geschützt, so daß das Innenrohr F gleichmäßig auf die Temperatur des umgebenden Dampfes erhitzt wird. B und D sind Korkverb. Die zu trocknenden Substanzen werden in Schiffchen in das Innenrohr F eingeführt, dessen Ende ist durch einen Kautschukstopfen verschlossen und durch diesen führt ein zu einer Capillare ausgezogenes, für die Gaszufuhr bestimmtes Rohr H. Das andere Ende von F ist mit einer Saugpumpe verbunden. Bei geeigneter Größe der Capillare H kann durch F ein konstanter Gasstrom bei nur 20 mm Druck geleitet werden. (Amer. Chem. Journ. 41. 393-417. Mai [6/3.] CORNELL Univ.) ALEXANDER.

Heinrich Biltz, Über eine Methode zur Darstellung der Thiohydantoin und über ihre Entschwefelung. (Gemeinschaftlich bearbeitet mit P. Krebs u. K. Seydel.)

Benzil und seine Substitutionsprodd. treten mit Harnstoffen in alkoh. alkalimetallhydroxydhaltiger Lsg. unter Zwischenbildung von bisweilen faßbaren Diphenylglyoxalglykolen glatt zu 5,5-Diphenylhydantoinen zusammen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1379; C. 1908. I. 2101). Die gleichen Umsetzungen treten mit *Thioharnstoff* u. seinen Substitutionsprodd. ein, es entstehen 5,5-Diphenylthiohydantoin (I). Aus Benzil und symm. Dimethylthioharnstoff entsteht zunächst 4,5-Diphenyl-1,3-dimethylthioglyoxalglykol und aus ihm 5,5-Diphenyl-1,3-dimethylthiohydantoin. Während die Hydantoin in alkal. Lsg. mit Methyl- oder Äthylsulfat in wss. NaOH unl., in Stellung 3 methylierte oder äthylerte Hydantoin liefern, tritt in den Thiohydantoinen das Alkalimetall an das S-Atom und gibt beim (leichten) Ersatz durch Alkyl Mercaptanäther (II). Auch solche Thiohydantoin, die einen Substituenten in Stellung 3 enthalten, lösen sich in wss. Alkalilsgg. und reagieren mit Methylsulfat unter Ersatz des Imidwasserstoffs 1. Das Alkalimetall tritt auch in diesem Fall an den S u. ebenso das Alkyl in den Äthern (III). Es gibt also zwei



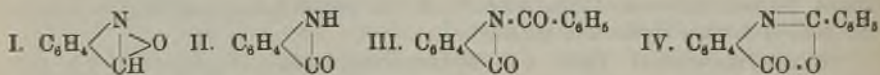
stellungsismere Monomethylderivate des Diphenylthiohydantoin, deren Methyl in Stellung 3 (Formel IV.) oder in Stellung 2 (Formel II.) stehen, das dritte Isomere mit Methyl in Stellung 1 fehlt noch. Es liegen ferner vor zwei Dimethylderivate mit Methyl in Stellung 1,3 und in Stellung 2,3 (Formel III.), dagegen fehlt das dritte 1,2-Dimethylisomere. Die am S alkylierten Thiohydantoin geben bei der Kalischmelze und beim Ansäuern der mit wenig W. erhaltenen Lsg. Mercaptane, die am S nicht substituierten aber H_2S . — Als bequemes *Entschwefelungsmittel* für die Thiohydantoin fanden die Vff. das Kochen mit verd. H_2SO_4 oder die Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. Bei diesen beiden Mitteln fällt die Gefahr einer weiteren Substitution weg, die bei der Entschwefelung mit Br (vgl. BAILEY, RANDOLPH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2494; C. 1908. II. 1040) zu befürchten ist. Das S-Atom wird bei diesen Methoden nicht zur Sulfogruppe oxydiert oder zur Disulfidbildung veranlaßt. Beim 5,5-Diphenyl-1,3-dimethylthiohydantoin versagen diese beiden Methoden, die Entschwefelung gelingt aber leicht durch Kochen in essigsaurer Lsg. mit HgO . Auf die Mercaptanäther der Thiohydantoin wirkt KMnO_4 nicht ein. Durch Kochen mit verd. HNO_3 wird der S mit dem Alkyl wegoxydiert u. das um ein Methyl ärmere Hydantoin gebildet.

Experimenteller Teil. *5,5-Diphenylthiohydantoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (I); man kocht 25 g Benzil, 20 g Thioharnstoff, 5 g KOH u. 500 g A. 2–3 Stdn., gießt in 2 l W., filtriert, säuert das Filtrat mit CO_2 an u. krystallisiert aus verd. A.; derbe Prismen, F. 235°; ll. in A. u. Eg., l. in Aceton u. Ä., swl. in Chlf. u. Lg., reichlich l. in wss. NaOH. Der beim Eingießen in W. ausfallende Nd. ist *Diphenylacetylen-dithiodiurein*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ (V.), unl. in den meisten Lösungsmitteln, F. unter Zers. etwa 307°. Das Na-Salz des 5,5-Diphenylthiohydantoin, $\text{Na}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$, bildet farblose Prismen; gibt bei der Entschwefelung mit KMnO_4 oder 5%ig. HNO_3 5,5-Diphenylhydantoin. — *5,5-Diphenyl-2-methylthiohydantoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (II); aus 3 g Diphenylthiohydantoin, gel. in 500 cem 3%ig. NaOH, u. 10 g Methylsulfat; farblose Prismen (aus A.), F. 207°; ll. in A. u. Eg., l. in Essigester, kaum l. in Bzl., unl. in wss. NaOH; gibt mit 5%ig. HNO_3 unter Auftreten von Mercaptangeruch 5,5-Diphenylhydantoin. — *5,5-Diphenyl-3-methylthiohydantoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (IV.); aus 3 g

Benzil, 1,6 g Monomethylthioharnstoff u. 5 g KOH, gel. in A., bei 1½-stdg. Kochen; farblose Nadelchen (aus verd. A.), F. 185°; all. in A., Aceton, Essigester u. Chlf., l. in Eg., Bzl. und Ä., swl. in Lg., unl. in W., l. in NaOH; gibt bei der Entschwefelung mit KMnO_4 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin. — 5,5-Diphenyl-2,3-dimethylthiohydantoin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (III.); aus 3 g Diphenyl-3-methylthiohydantoin, gel. in 400 ccm 3%ig. NaOH, und 10 g Methylsulfat; monokline Prismen (aus verd. A.), F. 168°; all. in Chlf. u. Essigester, ll. in Eg., A. u. Aceton, wl. in Ä., swl. in Lg., unl. in W. u. NaOH; gibt mit 5%ig. HNO_3 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin, wobei Mercaptangeruch wahrzunehmen ist.

4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1,3-dimethyl-2-thiotetrahydroglyoxalin (4,5-Diphenyl-1,3-dimethylthioglyoxalonylglykol), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$; man kocht 3 g Benzil und 2,2 g symm. Dimethylthioharnstoff in einer alkoh. Lsg. von 3 g KOH 3 Stdn.; Krystalle (aus verd. A.), F. 158—159° unter beginnender Zers.; all. in Essigester, Chlf. u. Aceton, ll. in Eg., A., Bzl. u. Ä., wl. in Lg. u. W.; gibt bei 2-stdg. Erhitzen auf 160—165° oder beim Kochen der Lsg. in Essigsäureanhydrid 5,5-Diphenyl-1,3-dimethylthiohydantoin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$; farblose Blättchen (aus A.), F. 141—142°; all. in Essigester, Chlf., Bzl. u. Aceton, ll. in Eg., zll. in A., Ä., wl. in Lg., unl. in W. Die Lsg. in Eg. gibt bei 3-stdg. Kochen mit gelbem HgO 5,5-Diphenyl-1,3 dimethylhydantoin. — 5,5-Bis-p-methoxyphenylthiohydantoin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$; aus 1,3 g Anisil und 1 g Thioharnstoff bei 2-stdg. Kochen mit einer alkoh. Lsg. von 1 g KOH; farblose, ll. Blättchen (aus verd. A.), F. 188°; wl. in Bzl. u. Lg.; gibt mit KMnO_4 u. NaOH Bis-p-methoxyphenylhydantoin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$; entsteht auch durch Kochen einer alkoh. Lsg. von 1,5 g Anisil, 1 g Harnstoff u. 1 g KOH; farblose Prismen, F. 232° (aus A.), ll. in Eg., A., Aceton u. Essigester, kaum l. in Ä., Chlf., Bzl. u. Lg., unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1792—1800. 22/5. [10/5.] Chem. Univ.-Lab. Kiel.) BLOCH.

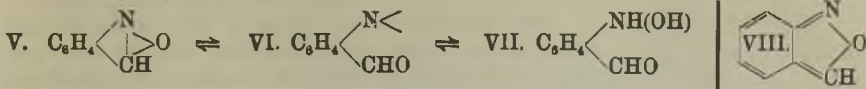
Eug. Bamberger, *Neue Beiträge zur Kenntnis des Anthranils. (XI. Mitteilung über Anthranil.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 819; 37. 966; C. 1903. II. 35; 1904. I. 1078.) Verteidigung der Anthranilformel I. gegen HELLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 145; C. 1908. I. 1268), nach dem das Anthranil die Konstitution II. hat. Der theoretische wie der experimentelle Teil der zitierten HELLERSchen Abhandlung ist in allen wesentlichen Punkten unzutreffend. — I. Benzoylanthranil u. seine Beziehungen zur Anthranilsäure und zur Benzoylanthranilsäure. „Benzoylanthranil“ entsteht leichter durch Benzoylierung von Anthranilsäure als aus Anthranil und ist nicht als direktes Substitutionsprod. des Anthranils aufzufassen. Vf. hat ihm früher die Formel III. gegeben, zieht aber jetzt die Formulierung IV.



von ANGELI und ANGELICO (Gaz. chim. ital. 30. [2] 270; C. 1900. II. 1080) vor, weil diese die wahrscheinlich bestehende Analogie der Einw. von Anthranil auf Benzoylchlorid einerseits (B. von „Benzoylanthranil“) und Chlorkohlensäureester andererseits (B. von Isatosäureanhydrid) zum Ausdruck bringt. Gegenüber HELLER wird hervorgehoben, daß man aus den Beziehungen zwischen „Benzoylanthranil“ und Benzoylanthranilsäure nichts über das Formelverhältnis von Anthranil und Anthranilsäure entnehmen kann.

II. Die „Zwitternatur“ des Anthranils. Von einer solchen braucht, soweit es sich um die Beziehungen zu Anthranilsäure u. Hydroxylaminobenzaldehyd handelt, keine Rede zu sein. Daß Anthranil das Anhydrid des Hydroxylaminobenzaldehyds ist, ist experimentell festgestellt; dagegen ist die Annahme, daß es zugleich

das Anhydrid der Anthranilsäure sei, eine unwahrscheinliche Hypothese. Vf. nimmt in einer wss. oder wss.-alkoh. Anthranillsg. das doppelte Gleichgewicht:



an, in dem die Konzentration von VI. u. VII. sehr gering, praktisch = 0 ist. Das Molekülfragment VI. bekundet sich bei den meisten bekannten Anthranilrkk., auch beim Übergang in Anthranilsäure. — III. Über das dreigliedrige Ringsystem CH—N des Anthranils. Die Ggw. dieses Dreiringes steht mit der Säurebeständig-

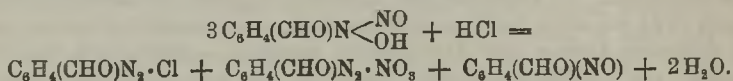
keit des Anthranils nicht im Widerspruch. Formel I. drückt aus, daß das Anthranil zu den „Benzisoxazolen“ gehört; es ist der älteste und einfachste Vertreter dieser Körperklasse, zu der auch Methyl-, Phenyl-, p-Tolylanthranil, Anthroxansäure und ihr Aldehyd gehören. — IV. Isoxazole und Anthranil. Die monocyclischen Isoxazole zeigen in bezug auf Basizität, Flüchtigkeit, Geruch, Verhalten gegen Metallsalze, Benzoylchlorid, Acetanhydrid, PCl₅ etc. unverkennbare Ähnlichkeit mit dem bicyclischen Anthranil. Letzteres, sowie Methylanthranil verhalten sich gegen Br analog dem Dimethylisoxazol (vgl. das folgende Ref.) Auch die Art der Ringspaltung ist bei gewissen Isoxazolen und Anthranil oder Methylanthranil analog. Die Spaltungsprodd. der Isoxazole sind beständig, dagegen ist das Zerfallstück des Anthranils (VI.) ein nicht isolierbares Molekülfragment, das sich sofort mit zur Verfügung stehenden Atomen oder Atomgruppen vereinigt. — Auch die B. der Isoxazole aus Oximen von 1,3-Dicarbonylverb. entspricht der von Anthranilen aus o-Arylhydroxyaminoketoverbb.

V. Die Formel des Anthranils. Der Formel I. ist die von ANGELI vorgeschlagene Formel VIII. gleichberechtigt. Die auf chemischem Wege nicht mögliche Entscheidung zwischen beiden ist vielleicht auf optischem Wege zu treffen. — VI. Decarboxylierung von Isoxazolen und von Anthroxansäure. Eine weitere Analogie im Chemismus der Isoxazole u. Anthranile besteht in der Schwierigkeit, den Carbonsäuren CO₂ zu entziehen. Durch 1-stdg. Erhitzen von 1 g *Anthroxansäure* mit 40 ccm W. auf 150° entstehen geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Anthranil. — VII. Die Homologie des Anthranils u. Methylanthranils. Eine weitgehende Ähnlichkeit mit Anthranil zeigen außer Methylanthranil noch andere Basen, die aus einem Benzolkern u. einem damit in o-Stellung kombinierten, heterocyclischen, fünfgliederigen Ring bestehen, z. B. Benzoxazol u. Benzisothiazol. Unter anderen gibt das dem Anthranil täuschend ähnlich riechende *Benzisothiazol* mit HgCl₂ eine Additionsverb., weiße Nadeln, F. 213° (korr.), wl. in A. — Der Unterschied im Verhalten von *Anthranil* und *Methylanthranil* gegen sd. Alkali ist nur graduell. Beim 1/2-stdg. Kochen von 0,5 g Methylanthranil mit 20 ccm n. NaOH wurden 0,17 g o-Aminoacetophenon erhalten. Das eventuelle Ausbleiben von Anthranilrkk. beim Methylanthranil spricht nicht gegen bestehende Homologie. Die von HELLER festgestellte Verschiedenheit des Verhaltens bei der Oxydation mit s. Bichromatlsg. — aus Anthranil erhielt er Azoxybenzoesäure, aus Methylanthranil o-Nitrosoacetophenon — erklärt sich dadurch, daß beim Anthranil als erste Oxydationsphase der äußerst unbeständige o-Nitrosobenzaldehyd auftritt.

VIII. Nomenklatur. Das Anthranil ist im Anschluß an HANTZSCHS Nomenklatur rationell *Benz-β,γ-isoxazol* zu benennen; entsprechend werden seine Substitutionsprodd. genannt. Zur Bezeichnung des Isoxazolringes dient die Abkürzung „Iz“; befindet sich ein Substituent im Sechsering, so wird dies durch „Bz“ ausgedrückt. Anthroxansäure z. B. ist dann als *Iz-Carboxybenz-β,γ-isoxazol* zu bezeichnen. (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 42. 1647—76. 22/5. [6/4.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums.)
HÖHN.

Eug. Bamberger und Jarl Lublin, *Einige Versuche über Anthranil und Methylantranil*. [XII. Mitteilung über Anthranil]. Das von HELLEB (Zitat im vorstehenden Ref.) aus Anthranil mit HNO_2 vermeintlich erhaltene „Nitrosamin des Anthranils“ ist in Wirklichkeit das Nitrosamin des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds = I. Die Verb. ist eine Lackmus rötende, in Ätzlaugen, Carbonaten und NH_3 all. S., deren im allgemeinen beständige Salze zum Teil gut krystallisieren. Bei vorsichtigem Zusatz von S. fällt das Nitrosamin aus der alkal. Lsg. unverändert wieder aus. Das charakteristische Eisensalz, offenbar ein inneres Komplexsalz, scheidet sich aus der wss. Lsg. des K-Salzes als ockergelber, in organischen Medien (Ä., Chlf. etc.) rotbraun, l. Nd. aus, der gegen k., verd. Mineralsäure verhältnismäßig beständig ist, durch Alkalien aber sofort in Alkalisalz und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zers. wird. Es gleicht auffallend dem Nitrosophenylhydroxylamineisen, auch darin, daß es in Aceton-Eg.-Lsg. mit H_2S keinen Nd. gibt. Mit Phenylhydrazon liefert Verb. I. sofort u. schon bei niedriger Temp. ein gelbes, in Alkalien ll. und durch SS. wieder fällbares Phenylhydrazon, das mit FeCl_3 ebenfalls ein in Ä. oder Chlf. l. inneres Komplexsalz gibt. Unter der Einw. von H-Ionen geht I. auffallend leicht in Diazoniumsalze des *o*-Aminobenzaldehyds über, was vollkommen den bei Nitrosoarylhydroxylaminen gemachten Erfahrungen entspricht:



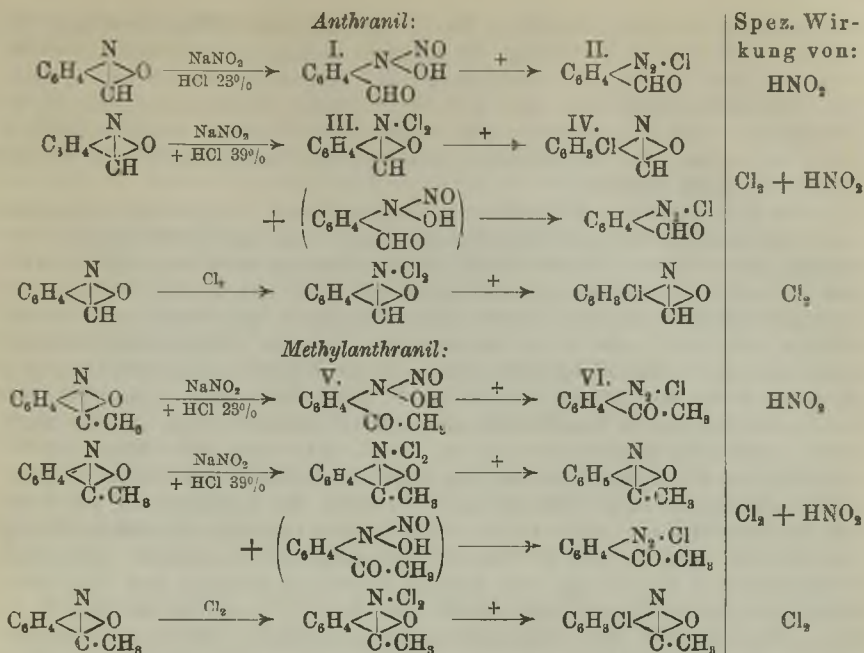
Der hierbei vermutlich entstehende *o*-Nitrosobenzaldehyd ist nicht isolierbar; er dürfte bei der unter gewissen Umständen beobachteten B. von *o,o'*-Azoxybenzaldehyd als Zwischenprod. anzunehmen sein.

Als Prodd. der Rk. zwischen Anthranil, HCl u. HNO_2 wurden aufgefunden: 1. *o*-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin (I); 2. *o*-Aldehydophenyl diazoniumchlorid, bezw. -nitrat (II); 3. ein zweites, noch nicht untersuchtes Diazoniumsalz, das mit β -Naphthol einen gut krystallisierenden, beständigen Farbstoff liefert; 4. *o,o'*-Azoxybenzaldehyd (nur in einzelnen Fällen nachgewiesen); 5. Salicylaldehyd; 6. Br-Monochloranthranil (?); 7. Säuren noch unbekannter Natur. 2. und 4. sind sek., aus I. hervorgegangene Reaktionsprodd.; Salicylaldehyd entsteht offenbar aus Diazoniumsalz 2. und Chloranthranil vermutlich aus Anthranildichlorid (s. u.). 5. und 6. entstehen nur in winzigen Mengen.

Unter der Einw. von rauchender HCl und Nitril verwandelt sich Anthranil in Anthranildichlorid (III.), etwas Monochloranthranil (IV.), *o*-Aldehydophenyl diazoniumchlorid, das aus primär geb. *o*-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin entstanden ist, u. noch ein zweites Diazoniumsalz. Chlor liefert mit Anthranil das Dichlorid (III.) und wenig Monochloranthranil. — Methylantranil setzt sich mit Nitrit u. 23%ig. HCl in *o*-Acetonitrosophenylhydroxylamin (V.) und das Diazoniumsalz des Aminoacetophenons um.

Das Verhalten von Anthranil und Methylantranil sowohl gegen Cl als auch gegen Nitril u. 23- oder 39%ig. HCl ist also unter gleichen Versuchsbedingungen völlig analog, wie aus der Zusammenstellung auf S. 207 hervorgeht.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von *o*-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin = I. bringt man 3 g Anthranil in 37 g 23%ig. HCl in Lsg. und setzt bei -16 bis -17° im Laufe von 20—25 Minuten unter kräftigem Turbinieren 1,75 g reinstes, gebeuteltes NaNO_2 zu. Die Lsg. verwandelt sich in eine gelbliche Emulsion, später scheiden sich Nadeln ab, und schließlich besteht die Masse aus einem



dicken Krystallbrei; man saugt unter Kühlung ab u. wäscht mit 5–6 ccm 23%ig. HCl von -17° , dann mit Eiswasser. Zur Reinigung führt man das rohe, auf Ton unter Kühlung getrocknete Nitrosamin in das K-Salz über. Man durchfeuchtet es in einer gekühlten Reibschale mit etwas A., verreibt rasch und sorgfältig, nimmt in 20 ccm absol. A. von -15° auf, filtriert und läßt die Lsg. in 20 ccm stark gekühltes, 0,9 g KOH enthaltendes alkoh. KOH unter Umschwenken fließen; das Salz scheidet sich dann in weißen, glänzenden Nadelchen ab. Bei vorsichtigem Ansäuern der wss., nicht allzuverd. Lsg. des reinen K-Salzes mit Mineralsäuren oder besser Metaphosphorsäure krystallisiert das Aldehydonitrosophenylhydroxylamin in weißen, glänzenden Nadeln aus. F. $52,5^\circ$ (Vorbad 44°) unter Aufschäumen, nach vorheriger Bräunung u. Sinterung. Geruchlos; wl. in k., ll. in w. W. unter Zers. Mineralsäuren verwandeln es schon in der Kälte ziemlich rasch in o-Aldehydophenylidiazoniumsalz u. andere, noch zu untersuchenden Stoffe. Eine wss. oder schwach saure Lsg. des Nitrosamins gibt unmittelbar nach der Herst. mit alkal. α -Naphthol keine Kuppelung; wiederholt man den Vers., nachdem die Fl. 1 bis 2 Min. mit HCl oder H₂SO₄ in Berührung war, so tritt intensives, aber rasch zu schwach bräunlichem Gelb verblappendes Rot auf. Das farblose Umwandlungsprod. des Naphtholfarbstoffs ist nach WEILER u. KOBYLINSKI (Diss., Rostock 1901) sehr wahrscheinlich Oxynaphthyl-Iz-C-oxindazol. — Beim Stehen unter Lichtabschluß bei Zimmertemp. zers. sich das Nitrosamin unter schwacher Bräunlichfärbung.

Salze des o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamins. K·C₇H₅O₃N₂ (s. o.), weiße, seidenglänzende Nadeln (aus A.), ll. in sd., swl. in k. A.; sll. in W. Wird an der Luft äußerst schwach gelblich; färbt in feuchtem Zustand Epidermis und Nägel dunkelgrasgrün. Die S. selbst färbt viel schwächer. — Ag·C₇H₅O₃N₂, weiße, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), swl. in k., zll. in sd. W. unter teilweiser Zers. — Pb·(C₇H₅O₃N₂)₂, weiße, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), swl. in k., zll. in sd. W. Sil. in Bleinitratlsg., wohl unter B. eines Komplexsalzes. — Ni-Salz,

hellgrauer, in Ä. bräunlichgelb l. Nd.; Überschuß von Ni-Lsg. verhindert die Fällung. — Co-Salz, helle Fällung, die mit mehr Co-Lsg. ganz oder teilweise wieder mit roter Farbe in Lsg. geht; nach kurzer Zeit verwandelt sich die Lsg. in einen Brei strohgelber Nadelchen, unl. in Ä. — Cuprisalz, bläulichgrauer Nd., unl. im Überschuß. — Hg- und Ba-Salz, weiße, im Überschuß unl. Ndd. Erstes ist schwerer l. als das zweite; beide krystallisieren in glänzenden Nadeln aus W., das Ba-Salz in wavellitartigen Rosetten.

Das Filtrat vom o-Aldehydonitrosophenylhydrazon (s. o.) enthält, abgesehen vom Anthranil und vielleicht etwas Chloranthranil, wenig Salicylaldehyd, eine oder mehrere SS. und zwei Diazoniumsalze, deren Trennung dadurch ermöglicht wird, daß das eine (o-Aldehydophenyl-diazoniumchlorid) unter intermediärer Bildung von o-Aldehydophenylazonaphthol durch alkal. β -Naphthol sehr leicht, z. B. in Berührung mit NaOH oder Ä., in alkalilösliches, farbloses β -Oxy-naphthyl-Iz-C-oxy-indazol übergeht, während das andere Diazosalz mit β -Naphthol einen beständigen Azofarbstoff erzeugt. Dieser Farbstoff hat F. 340°, sintert schon gegen 280°; swl. in den üblichen Medien einschließlich Amylalkohol, Anisol, Pyridin, auch bei Siedehitze. Dunkelrote Kryställchen aus sd. A., F. nicht unter 360°. Wl. in sd. W. in kolloidaler Form; aus der roten Lsg. flockt der Farbstoff beim Stehen in grün-goldig glänzenden, roten Blättchen aus. SS. fällen ihn momentan aus wss. Lsg.; swl. in verd. Alkalien. Sil. in sd. Eg.; beim Erkalten krystallisieren hellrote Nadeln vom F. 268° aus. — Der F. des β -Oxy-naphthyl-Iz-C-oxyindazols, $C_{17}H_{15}O_2N_2$, (KOBYLINSKY, l. c.), ist sehr von äußeren Umständen abhängig (gef. 233—258°). Silberweiße, perlmutterglänzende Nadeln (aus Eg.); ll. in sd. A. und Eg., wl. in k. A., ferner Ä., Bzl., Chlf. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ olivbraun. — p-Nitrophenylhydrazon des o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamins, $C_{11}H_{11}O_4N_5$, in wss. Lsg. dargestellt; hellorangerote Flocken (aus Aceton-W.), F. 171° unter Dunkelfärbung und Aufblähen nach vorherigem Sintern. Der F. hängt sehr von den äußeren Bedingungen ab. Wl. in k. A., Ä., Bzl., ll. in Aceton; beim Kochen der Lsg. erfolgt Zers. In NaOH löst sich das Hydrazon mit fuchsroter Farbe und fällt beim Ansäuern als orangegelber Nd. wieder aus. Beim Schütteln der wss. Suspension mit Ä., Zusatz von etwas $FeCl_3$ und Schütteln geht die gelbe Farbe der Ätherschicht in Gelbbraun über.

Anthranil und Chlor. Man leitet durch eine Lsg. von 5 g Anthranil in 30 ccm konz. HCl von -18° während einer Viertelstunde mäßig rasch einen Chlorstrom in geringem Überschuß ein, wobei sich schließlich eine halb feste, klebrige, braune Masse abscheidet, und entfernt dann das überschüssige Cl durch rasches Durchblasen von CO_2 . Reindarst. des entstandenen Anthranildichlorids s. u. Durch kurzes Erhitzen mit W. unter Rückfluß und darauffolgende Wasserdampfdest. läßt sich das sehr leicht flüchtige Bz-Monochloranthranil, $C_7H_4ONCl = IV.$, erhalten. Seideglänzende, lange Nadeln (aus h. PAe. oder sd. W.), F. 79—79,5°; ll. in k. organischen Lösungsmitteln außer PAe., riecht nach Iz-Methylantranil. Gleich in seinen chemischen Eigenschaften dem Anthranil. Ll. in konz. HCl und beim Verdünnen wieder fällbar; gibt mit $HgCl_2$ eine in A. wl., durch wss. KCl leicht zerlegbare Verb., weiße Blättchen, F. 184,5°. Es ist ähnlich wie Anthranil diazotierbar und gibt anscheinend ebenfalls 2 Diazoniumsalze, von denen das eine in einen beständigen, das andere in einen leicht veränderlichen Naphtholfarbstoff überführbar ist. Beim Kochen der Diazoniumlsg. entsteht vermutlich Chlorsalicylaldehyd neben einem zweiten, gelben Körper.

Anthranil, rauchende Salzsäure und Natriumnitrit. Man trägt in eine Lsg. von 2,3 g Anthranil in 30 ccm konz. HCl unter kräftigem Rühren 1,4 g gebeuteltes $NaNO_2$ bei -16 bis -18° innerhalb 16—17 Minuten ein, verd., filtriert unter Kühlung und wäscht die ausgeschiedenen, gelblichen Kryställchen mit ge-

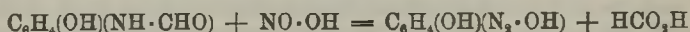
kühlem W. Sie bestehen aus *Anthrandidichlorid*, $C_7H_5ONCl_2 = III.$; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus sd. PAe.), erinnert im Geruch an Bz-Chloranthranil; II. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte, in PAe. in der Wärme. L. in sd. W. unter teilweiser Zers. in Bz-Monochloranthranil und HCl. Zur Überführung in Bz-Monochloranthranil kocht man mit W. und etwas Sodalg. $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß. Jodkaliumstärkelsg. wird durch Anthranidichlorid gebläut. — Anthranil und Brom. Anthranildibromid und Bz-Monobromanthranil. Man löst 1 g Anthranil in 3 g 66%ig. HBr (D. 1,78) von -10° und versetzt mit einer auf -10° abgekühlten Lsg. von 1,5 g Br in 1,5 g 66%ig. HBr ganz langsam unter Rühren. Die abgeschiedenen, glänzenden, hellen Krystalle gehen beim Trocknen nach kurzer Zeit in ein zähes, rotbraunes Harz über, das nach Umlösen in Ä. und Waschen mit W. sehr rasch mit w., langsamer mit k. W. HBr abspaltet und, in Eg. mit Jodkaliumstärke und etwas verd. H_2SO_4 erwärmt, bei Zusatz von viel W. intensive Jodrk. gibt. — Zur Isolierung von *Bz-Monobromanthranil* destilliert man mit Wasserdampf. Weiße, seidenglänzende Nadeln (aus w. PAe.), sintert bei 83 bis 84° , P. $88,5^\circ$; ist dem Bz-Monochloranthranil in allen Eigenschaften, auch im Geruch, ganz ähnlich.

Läßt man ca. 0,25 g o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin in A. nach Zusatz von wenig W. bei -8 bis -10° über Nacht stehen, so scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Nd. von o,o'-Azoxybenzaldehyd ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1676—1707. 22/5. [6/4.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Eugen Bamberger, *Diazotierbarkeit der Anthranile und Umlagerung von Arylanthranilen in Acridone*. (XIII. Mitteilung über Anthranile.) Bei der Diazotierbarkeit von Iz-Methylbenzisoaxazol, ferner von Anthranil und seinen im Benzolkern chlorierten u. bromierten Substitutionsprodd. (vgl. BAMBERGER, ELGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1615; C. 1903. II. 35 und die vorst. Ref.) handelt es sich um eine allen bekannten Vertretern der Benzisoaxalklasse gemeinsame Eigenschaft, welche sogar in das Nachbargebiet ähnlich gebauter, 5—6-gliedriger Ringsysteme übergreift. So wurden noch *Iz-Phenyl-*, *Iz-p-Tolylbenzisoaxazol*, *Iz-Aldehydobenzenisoaxazol* (*Anthroxanaldehyd*) und *Iz-Carboxybenzenisoaxazol* (*Anthroxansäure*) als diazotierbar erkannt. Bei der Diazotierung von Anthranil und Methylanthranil ist das entsprechende o-substituierte Nitrosophenylhydroxylamin als Zwischenprod. nachgewiesen; aus Analogiegründen ist derselbe Reaktionsverlauf auch für diejenigen Benzisoaxazole anzunehmen, bei denen der Nachweis dieser sehr zersetzlichen Zwischenstufe nicht direkt erbracht werden kann, z. B. bei Anthroxansäure. Die Diazoniumsalze wurden bei Anthranil, Iz-Methylanthranil und Iz-Tolylanthranil in Form der β Naphthol-farbstoffe abgeschieden, bei den übrigen durch Farbrkk. (Kuppelung) erkannt. Die Diazotierung des *Anthranils* erfolgt so leicht wie die des Anilins; die übliche Schlußfolgerung, daß eine diazotierbare Substanz eine Aminogruppe in Verb. mit einem Ringsystem enthält, ist also nur mit Vorsicht anzuwenden.

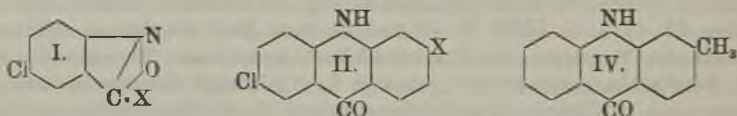
Versetzt man eine Lsg. von 4 Tropfen *Anthranil* in 2—3 ccm 23%ig. HCl bei -10° tropfenweise unter Schütteln mit 1%ig. $NaNO_2$ im Überschuß, so tritt beim Eingießen der mit Ä. extrahierten Lsg. in α -Naphthol kräftige Himbeerrotfärbung auf. — Zum Nachweis der Diazotierbarkeit von *Iz-Phenylbenzisoaxazol* suspendiert man einige Krystalsplittchen in 3 Tropfen 62%ig. H_2SO_4 von 0° , verreibt mit 3—4 Tropfen englischer S., bis eine fast klare, schwach gelbliche Lsg. entstanden ist, gibt unter Eiskühlung einen Tropfen 10%ig. $NaNO_2$ -Lsg. zu, wobei sich die Farbe zu intensivem Gelb vertieft, filtriert von den auf Zusatz von Eiswasser ausfallenden gelben Flocken von Acridon (s. u.) und gießt die schwach blau fluoreszierende Fl. in alkal. α -Naphthol, wobei ein intensives, nicht verblässendes Rot auftritt. Ähnlich verfährt man mit *Iz-p-Tolylbenzisoaxazol*. Die Menge des Di-

azoniumsalzes ist bei letzterem minimal. — *Anthroxanaldehyd* reizt beim Erwärmen mit W. stark zum Niesen u. entwickelt dabei einen intensiven, etwas penetranten, entfernt an Benzoxazol erinnernden Geruch. Die mit 23%ig. HCl von -12° und 10%ig. NaNO_2 hergestellte Diazolsg. gibt mit alkal. α -Naphthol ein intensives, nicht verblassendes, reines Rot. — *Anthroxansäure* diazotiert man in 75%ig. H_2SO_4 von -10° mit gebeuteltem NaNO_2 ; intensive Kupplungsrk. (intensiv und rein Rot) tritt erst nach mehrstdg. Stehen auf. — Benzisothiazol (Thioanthranil) ist diazotierbar, aber außerordentlich viel schwerer als Anthranil; die Kupplungsrk. tritt erst nach mehrwöchentlichem Stehen der mit englischer H_2SO_4 von -8° u. gebeuteltem NaNO_2 hergestellten Reaktionsmischung bei Zimmertemp. deutlich auf. — Benzimidazol und Indazol zeigten nach 120-tägiger Einw. von konz. H_2SO_4 und NaNO_2 auf Zusatz von Eiswasser keine Diazork., wohl aber *Benzoxazol*; letzteres liefert nach 24- oder 48-stdg. Stehen bei Zimmertemp. ein intensives, reines, nicht verblassendes Rot. Benzoxazol wird aber wahrscheinlich nicht über eine Nitrosophenylhydroxylaminverb., sondern zu o-Formylaminophenol \rightarrow o-Aminophenol \rightarrow o-Diazophenol diazotiert, oder es geht das als primäres Verseifungsprod. entstandene Formylaminophenol nach der Gleichung:



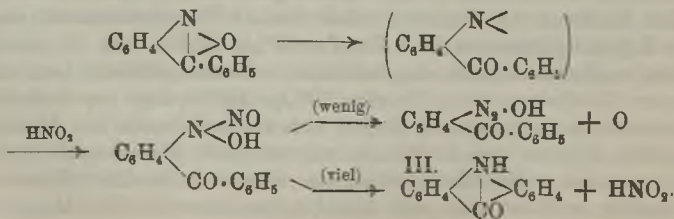
in Diazophenol über.

Über die Konstitution einiger von ZINCKE entdeckter Körper. Den aus o-Nitrobenzaldehyd bei Ggw. von HCl mit aromatischen Aminen oder Phenolen entstehenden Verb. kommt nach ZINCKE (ZINCKE, PRENTZELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4116; C. 1906. I. 362; ZINCKE, SIEBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1930; C. 1906. II. 113) eine der Formeln I. oder II., wahrscheinlich aber die erstere



zu. Nun ist die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$ (l. c.) in 23%ig. HCl bei 0° mit 10%ig. NaNO_2 diazotierbar und liefert dann mit α -Naphtholat ein intensives Carmoisin. Die in H_2SO_4 diazotierte Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$ gibt mit α -Naphthol ein intensives Rot, ebenso die Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$. Verb. aus o-Nitrobenzaldehyd, Anilin u. HCl liefert nach dem Diazotieren in 23%ig. HCl und Verdünnen mit α -Naphtholat eine starke, dunkelviolettrote Färbung, bezw. Flockenabscheidung. — Aus den Verss. geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die 4 fraglichen Körper in Übereinstimmung mit ZINCKES Auffassung Benzisoxazolderivate sind. 1,3-Methylacridon verändert sich bei 0° mit 62%ig. H_2SO_4 und NaNO_2 nicht.

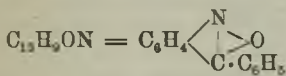
„Umlagerung“ von Arylanthranilen in Acridone. Arylanthranile werden durch HNO_3 in schwefelsaurer Lsg. nur zum geringen Teil in Diazoverbb. übergeführt; zum größten Teil lagern sie sich dabei infolge katalytischer Wrkg. der HNO_3 in Acridone um:



Die Rk. vollzieht sich bereits bei -12° innerhalb einiger Sekunden, bedarf keiner konz. H_2SO_4 (es genügt schon 60%ige) u. verläuft nur bei Ggw. von HNO_2 („Umlagerungskatalyse“). — Man verreibt 0,3 g feingepulvertes *Iz-p-Tolylbenzisoxazol* bei -10° in 4 ccm englischer H_2SO_4 mit 0,2 g gepulvertem $NaNO_2$; nach 20 Min. langem Stehen fällt Eiswasser hellgelbe Flocken von *1,3-Methylacridon*, $C_{14}H_{11}ON$ (IV.); citronengelbes, krystallinisches Pulver, u. Mk. glasglänzende Säulen, F. 344 bis $344,5^{\circ}$ (korr., Bad 300°) nach vorheriger Sinterung und Bräunung; ll. in h, swl. in k. A. mit auch in sehr starker Verdünnung intensiver, hellblauer Fluorescenz; wl. in h. Ä. u. Bzl., ll. in h, wl. in k. Chlf., swl. in PAe. Schon in ganz wenig k., alkoh. KOH mit orangefarbener Farbe und grünlichgelber Fluorescenz l.

Das Filtrat von 1,3-Methylacridon enthält *p-Methylbenzoyl-o-diazoniumsulfat* u. liefert mit alkal. β -Naphthol *p-Methylbenzoyl-o-phenylazo- β -naphthol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$; aus A. moosartig gruppierte, rote Nadeln mit goldgrünem Flächenschimmer, ll. in alkoh. KOH mit dunkelroter Farbe. — *Umlagerung von Iz-Phenylanthranil in Acridon* (III.): Man l. 0,11 g fein zerstäubtes *Iz-Phenylbenzisoxazol* in 3 ccm konz. H_2SO_4 von -18° unter Verreiben, versetzt mit 5 Tropfen 1%ig. $NaNO_2$ -Lsg. und gießt nach 2 Min. langem Rühren bei -15° in Eiswasser. Die Acridonausbeute ist fast quantitativ; es entstehen nur minimale Mengen Diazoniumsalz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1707—23. 22/5. [6/4.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Eug. Bamberger und Sven Lindberg, *Über Iz-Phenylbenzisoxazol (Iz-Phenylanthranil)*. (Vgl. die vorst. Reff.) *Iz-Phenylbenzisoxazol* (Formel nebenstehend)



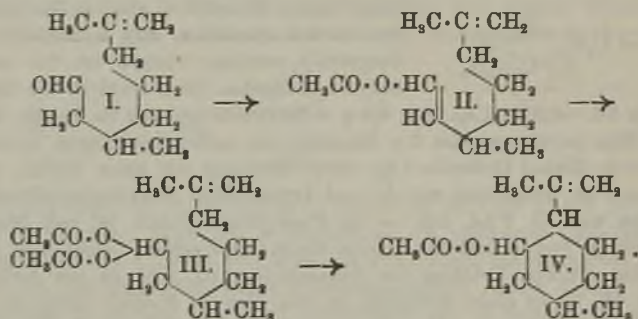
kann durch Reduktion von *o-Nitrobenzophenon* und durch Oxydation von *o-Aminobenzophenon* dargestellt werden; erstere ist die empfehlenswertere Methode. Man trägt in die unter Rück-

fluß fast zum Sd. erhitzte Lsg. von 4,4 g *o-Nitrobenzophenon* in 9 g Eg. im Verlauf von 15—20 Min. portionenweise 3 g Stanniol ein, neutralisiert nach Verbrauch des Metalls die sich dunkel färbende Lsg. unter Kühlung mit konz. NaOH, schließlich Sodalslg., saugt ab, extrahiert mit Ä. und krystallisiert den Abdampfrückstand des äth. Extraktes aus sd. PAe. um. — *Iz-Phenylbenzisoxazol* ist mit Wasserdampf langsam flüchtig und erteilt ihm einen charakteristischen, nicht sehr intensiven Geruch. Beim starken Erhitzen im Schmelzröhrchen gibt es ein Sublimat von Acridon. In W. ist es nicht merklich, in den übrigen Medien schon in der Kälte sehr leicht, in Lg. ll.; nur in PAe. bei gewöhnlicher Temp. wl. — Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. Pikrinsäure ein wl. Additionsprod. in gelben, seideglänzenden Nadeln; auch Anthranil, *Iz-p-Tolylbenzisoxazol* u. *Benzisothiazol* zeigen diese Erscheinung, während sie bei *Bz-Chlorbenzisoxazol*, *Anthroxansäure* und ihrem Aldehyd nicht zu beobachten ist. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz entsteht beim Mischen der alkoh. Lsgg. beider Komponenten in weißen, seideglänzenden Nadeln.

Zur Darst. des *Iz-Phenylbenzisoxazols* aus *o-Aminoacetophenon* übergießt man 1 g des letzteren mit 11,4 ccm schwefelsaurer Sulfomonopersäurelsg., zerlegt das sich sofort ausscheidende Sulfat durch Zusatz von 20 ccm W., schüttelt die suspendierte Base bei Zimmertemp. 7 Stdn., läßt 2 Tage bei derselben Temp. stehen, extrahiert mit Ä. u. krystallisiert den Rückstand aus h. PAe. um. — Mit neutraler Sulfomonopersäurelsg. konnte die Oxydation des *o-Aminoacetophenons* zu *Iz-Phenylbenzisoxazol* nicht bewerkstelligt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1723—25. 22/5. [6/4.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) HÖHN.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über enol-Isovaleraldehydacetat, über enol-Citronellalacetat und seine Umwandlung in die Iso-*

pulegolreihe.) Ganz analog wie *n*-Heptanal und *n*-Octanal (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1161; C. 1909. I. 1691) verhalten sich auch die beiden aliphatischen Aldehyde mit verzweigter Kette: *Isovaleral* und *Citronellal* gegen Essigsäureanhydrid wie *substituierte Vinylalkohole*: ihre Überführung in *enol*-Acetate gelingt durch Erhitzen mit Acetanhydrid + etwas Na-Acetat im Rohr auf höhere Temp. oder auch schon durch 1-stdg. Kochen des Gemisches am Rückflußkühler. — Der *Isovaleraldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ (Kp.₇₆₀ 92°; D.²⁰ 0,8089; $n_D = 1,39488$; F. des Semicarbazon 107°), lieferte bei 200° etwa 50% *enol-Isovaleraldehydacetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$, als Öl vom Kp.₇₆₀ 127—133°; D.²⁰ 0,8818; $n_D = 1,39488$. — Die höher sd. Fraktionen enthielten das *Isovaleraldehyddiacetat*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2$, für welches der Kp. 195° angegeben wird, während Vf. beobachtete, daß bei der Dest. fortwährend Essigsäure abgespalten wird unter B. von ungesättigtem Monoacetat. — Aus einem *Citronellal* (I.) vom Kp.₁₀ 83,5—87,5°, D.²⁰ 0,8627, $n_D = 1,45262$ und $[\alpha]_D$ im 100 mm-Rohr = +10° entstand durch 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat ein *enol-Acetat* (II.) vom Kp.₁₀ 110—115°, D.²⁰ 0,902, $n_D = 1,45762$ und $[\alpha]_D = -1^\circ$ (100 mm-Rohr). — Das in der Fraktion vom Kp.₁₀ 125—150° vorhandene *Citronellaldiacetat* (III.) spaltete beim Dest. ebenfalls (geringe Mengen) Essigsäure ab. — Als das *enol-Citronellalacetat* 20 Stdn. mit Essigsäureanhydrid und etwas Eg. gekocht wurde, lieferte es optisch-inaktives *Isopulegolacetat* (IV.) vom Kp.₁₀ 100—105°, D.²⁰ 0,925, $n_D = 1,459$, das bei der Verseifung *Isopulegol* ergab, während die Hydrolyse des Citronellalacetats lediglich verharzte Prodd. lieferte. — Die TIEMANN-SCHMIDTSCHE *Invertierung des Citronellals zum Isopulegolacetat* muß nunmehr durch folgende Formelreihe ausgedrückt werden:



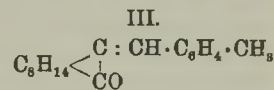
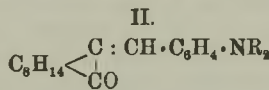
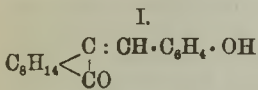
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2014—17. 12/6. [Ende Mai.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)
STELZNER.

Bouveault und Levallois, *Synthese der Derivate des racemischen Fenchons*. (Forts. von S. 126.) Das l. c. beschriebene, bis auf den zu niedrigen F. mit dem *rac.* Dihydrofencholenamid identische, durch Einw. von Na-Amid auf Benzoylmethylisopropylcyclopentan gewonnene Amid ist anscheinend ein untrennbares Gemisch der *cis*- u. *trans*-Modifikation. Vf. beweisen im folgenden, daß dieses synthetische Amid tatsächlich *rac.* Amid enthält. — Das vom natürlichen Fenchon stammende Dihydrofencholenamid (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 180; C. 1908. I. 1181) liefert bekanntlich bei der Einw. von NaOBr einen *s.* Harnstoff, den Diapofenchylharnstoff vom F. 168°. In analoger Weise liefert das durch Mischen der beiden aktiven Amide gewonnene *rac.* Amid 2 isomere *s.* Harnstoffe vom F. 175 u. 161°, das eingangs erwähnte synthetische Amid ebenfalls 2 isomere Harnstoffe vom F. 162—163 und 136°. Schließlich wurden die aus *d*- und *l*-Fenchon stammenden enantiomorphen Harnstoffe dargestellt, die beide bei 168° schm. Ein Gemisch aus

gleichen Teilen der beiden letzteren lieferte den rac. Harnstoff. Dieser, schwerer l. als die aktiven Harnstoffe, schm. bei 185°, gleich nach dem Wiedererstarren aber bei 175°. Wurde der rac. Harnstoff vom F. 185° 1 Stde. im Rohr auf 180—200° erhitzt, so veränderte er sich äußerlich nicht, ließ sich aber jetzt durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. in 2 Isomere vom F. 162—163 u. 148° trennen. Das aus dem rac. Amid stammende Harnstoffgemisch zerfiel bei der gleichen Behandlung ebenfalls in die beiden Isomeren vom F. 162—163 u. 148°. Diese beiden Isomeren veränderten sich, wenn sie getrennt auf 180—200° erhitzt wurden, nicht weiter.

Das Harnstoffisomere vom F. 162—163° ist identisch mit dem aus dem synthetischen Amid erhaltenen Prod. vom gleichen F. Dieses synthetische Amid enthält demnach das gesuchte rac. Amid, welches bei der Behandlung mit NaOBr den rac. Harnstoff vom F. 162—163° liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148, 1524—26. [7/6.*]) DÜSTERBEEN.

A. Haller und Ed. Bauer, *Darstellung der drei Oxy- und der p-Dimethylamino- und Diäthylaminobenzalcampher und der p- und m-Tolylalcampher*. Vff. studierten den Einfluß der Einführung einer Phenol- oder Dialkylaminogruppe in den Benzolkern des Benzalcamphers auf die Farbe und optischen Eigenschaften dieser Verb. — Darst. der drei Oxybenzalcampher. Um die Kondensation der drei Oxybenzaldehyde mit dem Natriumcampher ausführen zu können, verwandelten Vff. die Oxyaldehyde zunächst in ihre Acetylderivate, indem sie die trocknen, fein pulverisierten Na-Verbb. der Oxyaldehyde in äth. Suspension mit Essigsäureanhydrid in Rk. brachten. — *o-Oxybenzalcampher (Salicylalcampher)* (I.), stark lichtbrechende Krystalle aus A., F. 209—210°, l. in Alkalilauge mit dunkelgelber Farbe, $[\alpha]_D^{25} = +469^\circ$ (0,0845 g, gel. in 10 cem abs. A.), $= +820^\circ$ (0,0655 g, gel. in 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge). — *m-Oxybenzalcampher*, weiße Nadeln aus A., weiße Büschel aus Bzl. oder Toluol, F. 144—145°, zl. in A., weniger in Bzl.; die Lsg. in Alkalilaugen ist weniger intensiv gelb gefärbt, als die des o- und



p-Derivats, $[\alpha]_D^{25} = +423^\circ$ (0,0859 g, gel. in 10 cem abs. A.), $= +507^\circ$ (0,0973 g, gel. in 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge). — *p-Oxybenzalcampher*, weiße Krystalle, F. 207°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln; die Lsg. in Alkalilaugen ist weniger intensiv gelb gefärbt, als die des o-Derivats, $[\alpha]_D^{25} = +500^\circ$ (0,0852 g, gel. in 10 cem abs. A.), $= +770^\circ$ (0,0900 g, gel. in 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge).

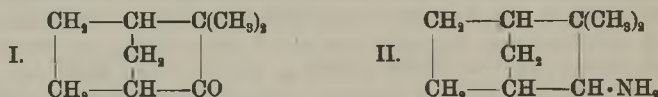
Dialkylaminobenzalcampher: Dargestellt aus Natriumcampher u. Dialkylaminobenzaldehyd in üblicher Weise. — *p-Dimethylaminobenzalcampher* (II.), dunkelgelbe Blättchen, F. 139°, ll. in A., Ä., Bzl., weniger in PAc., unl. in W., zll. in konz. SS., wl. in verd. SS., $[\alpha]_D^{24} = +758^\circ$ (0,0977 g, gel. in 10 cem abs. A.). Chlorhydrat, $C_{12}H_{16}ON \cdot HCl$, durch Einleiten von HCl-Gas in eine äth. Lsg. der Base, weißes, sehr hygroskopisches Pulver, $[\alpha]_D^{24} = +356^\circ$ (0,1186 g, gel. in 2 cem konz. HCl + 18 cem W.), l. in überschüssiger HCl zu einer farblosen Fl., wird durch W. sofort zers. — *p-Diäthylaminobenzalcampher*, gelbe Tafeln, F. 78—79°, l. in den meisten organ. Lösungsmitteln, unl. in W., l. in SS. wie die vorhergehende Verb., $[\alpha]_D^{19} = +740^\circ$ (0,0990 g, gel. in 10 cem abs. A.). Chlorhydrat, $C_{21}H_{29}ON \cdot HCl$, weißes Pulver, l. in HCl zu einer farblosen Fl., $[\alpha]_D^{23} = +321^\circ$ (0,0973 g, gel. in 1,5 cem konz. HCl + 18,5 cem W.).

Tolylalcampher: *p-Tolylalcampher* (III.), farblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 98°, $[\alpha]_D^{23} = +458^\circ$ (0,0815 g, gel. in 10 cem abs. A.), verbindet sich mit

HBr zu einem gegen W. und Alkalien unbeständigen Bromderivat. — *m-Tolylalcampher*, weiße Prismen aus A., F. 77,5°, $[\alpha]_D^{24} = +396^\circ$ (0,0858 g, gel. in 10 ccm absol. A.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1490—96. [7/6.*]) DÜSTERBEHN.

Gustav Komppa, *Studien in der Camphenilongruppe*. Erste Abhandlung. I. Beitrag zur Kenntnis des Camphenilons. Vf. hat einige, zur Reihe des *Camphenilons* gehörige, noch unbekannte Verbb. dargestellt und einige schon bekannte genauer untersucht; bezüglich der Formulierung des Camphenilons schließt er sich der von WAGNER vorgeschlagenen an.

Das Camphenilon I. selbst wurde aus den bei der Einw. von HNO_3 auf Camphen resultierenden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2747; C. 1908. II. 1436), mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxydationsprodd. nach Entfernung der Dehydrocamphenylsäure durch Kochen mit 40% ig. KOH und nachherige Dest. mit Wasserdampf erhalten. Durch Reduktion mit Na-Metall u. absol. A. geht es in das *Camphenilol*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, wasserklare Prismen (aus niedrigs. Lg.), F. 84°, sll. in Lg. u. A., über. — *Camphenylacetat*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; wasserklare Fl. mit intensivem Estergeruch, $K_{p,17}$ 95—97°, D_4^{20} 0,9974, $n_D^{20} = 1,4628$. Mol.-Refr. 50,24 (ber. für eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$, gesättigt und bicyclisch, 50,399). — *Camphenilylphenylurethan*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; feine Nadeln (aus A.), F. 99,5°. — *Saures Camphenilylphthalat*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. B. durch 3-stündiges Erhitzen von 1 g Camphenilol mit ebensoviel Phthalsäureanhydrid im Öbade auf 150—180°; Kryställchen (aus verd. A.), F. 148,5—149°.

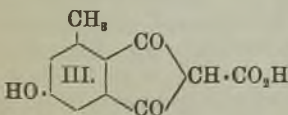
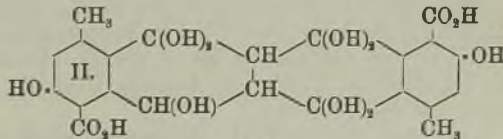
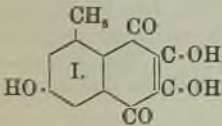


II. Über das Camphenilylamin. *Camphenilonoxim*, F. 105,5°, dargestellt aus Camphenilon nach dem AUWERSschen Oximierungsverf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 604) bei 18—20-stündigem Kochen, wird durch Na in absol. alkoh. Lsg. zum *Camphenilylamin*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\cdot\text{NH}_2$ (II.), reduziert; aus der salzsauren Lsg. des Reduktionsprod. kann, wenn die Reduktion nicht vollständig verlaufen ist, durch Wasserdampf etwas Camphocennitril abgetrieben werden; das Chlorhydrat des Camphenilylamins kristallisiert aus HCl-haltigem A. in durchscheinenden Nadeln mit schräg abgeschnittenen Enden, schm. noch nicht bei 200° u. ist II. in Ä. Die freie Base, K_p 185—185,5° im Wasserstoffstrom, erstarrt sofort zu einer campherähnlichen M., F. 90—92°, die intensiv u. zugleich etwas an Bornylamin erinnernd riecht und rasch CO_2 aus der Luft anzieht. Platinchloriddoppelsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$, hellgelbe, dünne Tetraeder mit abgeschnittenen Ecken, schwärzt sich bei 230—235°, ohne zu schm. Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_8$, gelbe Nadeln, F. 205—207°. — *Camphenilylharnstoff*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_9\text{H}_{15}$. B. aus Camphenilylaminchlorhydrat u. KCNO in wss. Lsg. beim Erwärmen; feine, glasglänzende Nadelchen (aus verd. A.), F. 167,5—168°. — *Camphenilylsulfoharnstoff*. B. aus der Base und Phenylsenföf in äth. Lsg.; quadratische Prismen (aus A.), F. 154°. (LIEBIGS Ann. 366. 71—78. 1/6. [7/1.] Lab. d. techn. Hochschule. Helsingfors, Finland.) HELLE.

C. Liebermann und Hans Liebermann, *Über die alkylierten Carminsäuren*. Beim Kochen mit A. + HCl, wird die *Carminsäure* — wohl aus sterischen Gründen — nicht verestert; mit Dimethylsulfat und Alkali erhält man, wie auch DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1611; C. 1909. I. 1877) gefunden hat, nur ein Dimethylderivat, und erst die Anwendung von Methyljodid + trockenem Silberoxyd (Verf. von LANDER) führt — wie bei der Cochenillesäure (LIEBERMANN, LANDAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2154; C. 1901. II. 423) — zu vollständigerer Vereste-

rung, in diesem Falle zu einem Gemisch von viel Hexa- mit wenig Pentamethyl-derivat. Äthyl- u. Propylgruppen lassen sich nur in geringerer Zahl einführen. — Die *alkylierten Carminsäuren* sind in W. viel schwerer l. und viel weniger intensiv gefärbt als das Ausgangsmaterial: Die in h. W. wl. Dimethylverb. ist zwar noch hochrot, die Tetramethylverb. leuchtend orange, die Pentamethylverb. orange, aber die Hexamethylverb. nur noch ledergelb gefärbt. In k. wss. Alkali l. sich die Dimethylverb. cochenerot, die Tetramethylverb. königsblau u. die Pentamethylverb. rotviolett, während das Hexamethylderivat in Alkalien unl. ist. Die gewöhnlichen Beizen werden von der Di- und Tetramethylverb. noch cochenerotähnlich, von der Penta- und Hexamethylverb. aber überhaupt nicht mehr angefärbt. — Ebenso schwierig wie die Alkylierung ist auch das Entalkalieren der Prodd.: Rauchende HCl, die bereits oberhalb 70° verharzend wirkt, verseift die Penta- u. Hexamethylverb. nur zur Tetramethylcarminsäure. *Bromwasserstoffsäure* der D. 1,49, die auch bei der *Entalkylierung* anderer schwer angreifbarer Stoffe gute Dienste leistet und z. B. das *Hydrocoerulignon* recht glatt in das bisher schwer zugängliche *Hexaoxydiphenyl* verwandelt, führte selbst bei mehrstünd. Einw. bei 95° keine Verharzung der hochalkylierten Carminsäuren herbei, verseifte aber einerseits nicht ganz vollständig u. spaltete andererseits gleichzeitig 3 Mol. H₂O ab, so daß das resultierende Prod. identisch war mit der *Anhydrocarminsäure*, C₂₂H₁₈O₁₀, die man auch durch Erhitzen der Carminsäure für sich auf 150–155° oder mit HBr auf 100° erhalten kann. Beim Behandeln mit CH₃J + Ag₂O ging die Anhydroverb. in ein Tetramethylderivat über. — Mit Thionylchlorid lieferte die Carminsäure ein ähnliches, hochrot gefärbtes, in W. und A. unl. Anhydroprod., das noch näher untersucht werden soll.

Die von DIMBOTH für das *Carminazarin* aufgestellte Formel I. halten Vff. zwar für wahrscheinlich, aber doch noch nicht für sicher bewiesen. Diese Substanz verhält sich in färberischer Hinsicht völlig abweichend von der Carminsäure: sie färbt die gewöhnlichen Beizen zwar kräftig an, erzeugt aber auf Eisenoxyd eine grüngraue bis tief schwarze Färbung und auf Tonerde ein gelbliches Oliv. Dies würde mit der DIMBOTHschen Annahme, daß ein in der Brenzcatechinstellung dihydroxyliertes Oxychinon vorliegt, gut übereinstimmen. — Die *Bisindonformel* der *Carminsäure*, die LIEBERMANN und VOSWINKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3344; C. 1904. II. 1057) aufgestellt haben, erscheint den Vff. noch nicht definitiv widerlegt, wenn sie es auch für wohl möglich halten, daß die Carminsäure im Sinne DIMBOTHs ein Naphthalinderivat ist; dagegen scheint ihnen die Formel II., die ebenfalls von LIEBERMANN u. VOSWINKEL zur Diskussion gestellt worden ist, jetzt an Wahrscheinlichkeit gewonnen zu haben. Für das labile erste Oxydationsprod. der Carminsäure bevorzugen Vff. die Formel III.; ebenso möchten sie auch die von LIEBERMANN und VOSWINKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1737; C. 97. II. 496) herrührenden Indonformeln für das α - u. β -Bromcarmin noch beibehalten.



Den *Carminsäuredimethyläther*, C₂₂H₂₀(CH₃)₂O₁₀, erhält man durch Kochen einer Lsg. von Carminsäure in 10%ig. NaOH, der man allmählich Dimethylsulfat zufügt; die tief violette Lösung scheidet beim Ansäuern einen schön roten, in k.

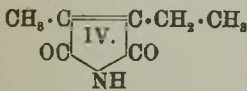
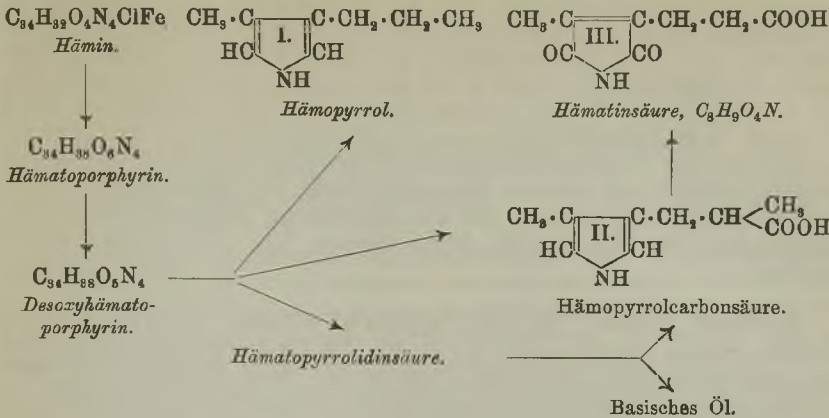
W. fast unl. Nd. ab, der aus Methylalkohol und W. umkrystallisiert werden kann.

— Beim Verreiben der Carminsäure mit Ag_2O muß man vorsichtig sein, da leicht Verpuffung eintritt; das Gemisch wird dann mit Ä. angefeuchtet und mit CH_3J 2—3 Stdn. erwärmt. Das Prod., das zu $\frac{1}{4}$ aus *Penta-* und zu $\frac{3}{4}$ aus *Hexamethylcarminsäure* besteht, wird in h. Bzl. gel. u. dann mit 1%ig. NaOH durchgeschüttelt, wobei nur die pentamethylierte Verb. in Lsg. geht. Diese hat die Zus. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_{13}$ und stellt ein orangefarbenes, in Alkalien rotviolett l. Pulver dar. — Das Hexamethylderivat, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$, ist gelb; es beginnt bei 90° zu schm.; unl. in W. , Alkalien, l. in Bzl., Aceton, Eg. , A. mit roter Farbe; wl. in Ä. — Beide Verbb. werden von rauchender HCl mit tief brauner Farbe gel.; nach 3-stünd. Erwärmen im Rohr auf 70° wird dann durch W. der *Tetramethyläther der Carminsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}(\text{CH}_3)_4\text{O}_{12}$, in braunen Flocken gefällt; das rote Pulver l. sich in Soda carminrot, in Ätzalkalien kornblumenblau; färbt Beizen ähnlich wie die Cochenille an; die schön carminrote Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt ein charakteristisches Spektrum. — Durch HBr der D. 1,49 werden die Penta- u. Hexamethylcarminsäure bei 90° hauptsächlich bis zur Tetramethylstufe abgebaut; erhält man die Temp. mehrere Stunden auf 95 — 100° , so entsteht die *Anhydrocarminsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$; rotes Pulver aus A. + Lg. ; unl. in W. ; Lsg. in Alkalien cochenillerot. — Ging bei mehrstünd. Kochen mit Ag_2O + CH_3J in *Tetramethylanhydrocarminsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}(\text{CH}_3)_4\text{O}_{10}$, über, die aus Bzl. durch Lg. als amorphes, braunrotes, in Alkali unl. Pulver gefällt wird, das auch aus alkoh. Beizen nicht anfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1922—30. 12/6. [17/5.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

O. Piloty, *Über den Farbstoff des Blutes.* (Erste vorläufige Mitteilung.) Vf. gibt zunächst eine Übersicht einschlägiger Arbeiten zur Aufklärung der *Hämoglobin*-konstitution. Bei der oxydativen Spaltung des Blutfarbstoffes hatte KÜSTER (LIEBIGS Ann. 315. 174; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2948; C. 1901. I. 745; 1902. II. 1051) die *Hämatinsäuren* erhalten, die er als Derivate der Maleinsäure erkannte. Die wichtigste derselben, die *Säure* $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$, hat vielleicht die Konstitution III. Über die Herkunft dieser Hämatinsäure bei der Oxydation war bisher nichts bekannt. Sie entsteht nicht aus dem *Hämopyrrol* (I.), das bei der Oxydation vielmehr das Imid der Methyläthylmaleinsäure liefert. Vf. hat nun ein neues Spaltungsprod. des *Hämatoporphyrins* in reinem, krystallisiertem Zustande isoliert, das die Zus. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$ hat, u. das bei der Oxydation die Hämatinsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$, liefert. Diese neue Prod. bezeichnet Vf. als *Hämopyrrolcarbonsäure*. Es entsteht bei der Reduktion des Hämatoporphyrins neben Hämopyrrol und hat wahrscheinlich die Konstitution II. Außerdem entsteht noch ein gelbroter Farbstoff, den Vf. *Desoxyhämatoporphyrin* nennt, und der wahrscheinlich die Zus. $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_4$ hat. Dieser Farbstoff liefert bei weiterer Reduktion nebeneinander Hämopyrrol, Hämopyrrolcarbonsäure und einen farblosen Körper, der als *Hämatopyrrolidinsäure* bezeichnet wird. Dieselbe ist sehr empfindlich und konnte noch nicht rein erhalten werden. [Ihr Pikrat hat wahrscheinlich die Zus. $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_8$ oder $(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)$.] Sie selbst liefert bei weiterer Spaltung ein piperidinartig riechendes, basisches Öl von unbekannter Zus. u. die Hämatinsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$. Den Zusammenhang der einzelnen Verbb. gibt folgende Übersicht, doch gelten die Konstitutionsformeln nur mit Vorbehalt.

Experimenteller Teil. *Hämopyrrol*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}$ (I.). Durch Erwärmen einer Lsg. von 50 g Hämatoporphyrin in 2,5 l rauchender Salzsäure mit 100 g Zinnchlorür und 250 g Stanniol. Farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Kp._{760} 86—87° (F. i. D.). Riecht skatolartig und fluoresciert schwach blau; ll. in verd. SS. , wl. in W. und Alkalien. Mischt sich mit fast allen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis. Wird an der Luft rasch dunkelbraunrot. Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$. Entsteht aus den Komponenten in äth. Lsg. Hellgelbe, rhombische Tafeln aus A. F. 108°

unter Zers.; ll. in h. A., zwl. in W. und Bzl., swl. in Ä. Krystallisiert aus Bzl. mit $\frac{1}{8}$ Mol. C_6H_6 . Mit salpetriger S. liefert des Hämopyrrol wahrscheinlich das



Imid der Methyläthylmaleinsäure (IV.) (gelbliche Krystalle aus Lg., F. 66°) und dessen *Monoxim*, $C_7H_{10}O_2N_2$ (fast farblose, prismatische Krystalle aus W. F. 206–207°).

Hämopyrrolcarbonsäure, C₈H₈O₄N (II.). Entsteht bei der vorher beschriebenen Reduktion des Hämatoporphyrins neben Hämopyrrol und findet sich in der alkal. Fl., aus der dieses abgetrieben worden ist. Weiße Nadelbüschel aus W. F. 125°. Sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft; zll. in W., Bzl., Ä., ll. in A., Alkalien und Säuren. Die Lsgg. färben sich an der Luft schnell dunkelrot. Die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit den meisten Schwermetallsalzen Ndd. — Pikrat, $C_{15}H_{18}O_9N_4$. Entsteht in äth. Lsg. Gelbe, prismatische Blättchen. Sintert bei 140°. F. 148°; zll. in h. W. u. A. — *Methyläther, C₁₀H₁₆O₂N*. Entsteht aus der S. mit Dimethylsulfat u. Natronlauge. Nadeln aus W. F. 56°. Sehr leicht zersetzlich. Die Hämopyrrolcarbonsäure liefert bei der Einw. des Luftsauerstoffs Farbstoffe. *Brauner Farbstoff C₁₈H₂₄O₄N₂ (?)*. Bei der Einw. trockner Luft auf die äth. Lsg. Braunrotes Pulver mit grünem Oberflächenglanz; unl. in W. und Ä.; ll. in A. und Alkalien. Die alkoh. Lsg. wird an der Luft allmählich rein grün und zeigt dann ein chlorophyllähnliches Spektrum. *Violetter Farbstoff C₁₈H₂₂O₄N₂ (?)*. Bei langem Stehen einer äth. Lsg. der Hämopyrrolcarbonsäure an der Luft. Der gemischte Nd. wird mit Methylalkohol gelöst u. die Lsg. mit Ä. gefällt. *Violettes Pulver*. Versetzt man eine Lsg. von Hämopyrrolcarbonsäure in verd. H_2SO_4 bei 30–50° mit Natriumnitritlsg., so erhält man eine *Verb. C₈H₁₀O₄N₂*, die wahrscheinlich das Oxim der Hämatinsäure, $C_8H_8O_4N$, ist. Farblose Krystalle. Bräunt sich bei 205°. Sintert bei 221°, schm. bei 242° unter Zers.; wl. in k. W. und A., unl. in Ä. Löst sich in Bicarbonat unter CO_2 -Entw. Daneben entsteht bei der Behandlung der Hämopyrrolcarbonsäure mit salpetriger S. die schön bekannte *Hämatinsäure, C₈H₈O₄N*, von KÜSTER (l. c.). Weiße Nadeln aus Essigester u. PAe. F. 113,5°; ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Lg.

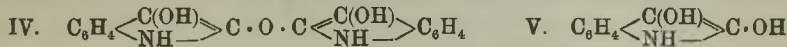
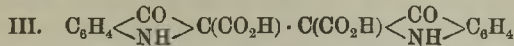
Desoxyhämatoporphyrin, C₃₄H₈₈O₅N₄. Aus 10 g Hämatoporphyrin in 500 ccm rauchender Salzsäure beim Kochen mit granuliertem Zink. Amorphes, braunrotes Pulver; ll. in Alkalien, unl. in verd. SS., l. in konz. Salzsäure und Eg. Ein *isomeres Desoxyhämatoporphyrin (?)*, $C_{34}H_{88}O_5N_4$, entsteht, wenn man Hämatoporphyrin mit Zinkstaub u. Eg. reduziert. Dunkelblaues Pulver; unl. in allen Lösungsmitteln.

Wenn man Desoxyhämatorporphyrin mit konz. Salzsäure und Zinkstaub behandelt, so entstehen drei Prodd.: *Hämopyrrol* (mit Wasserdampf aus der alkal. Lsg. abgetrieben), *Hämopyrrolcarbonsäure* (aus der neutralisierten Lsg. ausgeäthert) und *Hämopyrrolidinsäure* (als basische Zinkverb. gefällt). Zur Gewinnung der letzteren kann man auch direkt Hämatorporphyrin mit starker Salzsäure u. Zinkstaub reduzieren. Die Zinkverb. ist ll. in k. W., wird aber durch Kochsalz wieder abgeschieden. Die S. selbst konnte nicht rein erhalten werden. Die Lsg. verändert sich schnell. — Pikrat, $(C_{17}H_{23}O_9N_3)_2(C_6H_5N_3O_7)_3$ oder $(C_{14}H_{22}O_9N_3)(C_6H_5N_3O_7)$. Behandelt man die Zinkverb. der Hämatorporphyrinidinsäure mit Braunstein und verd. Schwefelsäure in der Hitze, so entsteht die schon bekannte (KÜSTER, l. c.) *Hämaminsäure*, $C_8H_8O_4N$ (III.) (durch Ausäthern isoliert), und ein piperidinartig riechendes, basisches Öl. (LIEBIGS Ann. 366. 237—76. 26/5. [20/3.] München. Lab. d. K. Akad. d. Wissenschaften.) POSNER.

Frederick Thomas, William Popplewell Bloxam und Arthur George Perkin, *Indican*. Teil III. (Teil II.: S. 30.) Die Hydrolyse des *Indicans* durch sein spezifisches Enzym, *Indimulsin* (HAZEWINKEL, Chem.-Ztg. 24. 409; C. 1900. I. 1294), und die Oxydation des so entstandenen *Indoxyls* mit Luft sind mit einem beträchtlichen Materialverlust verbunden. Dieser rührt zum Teil daher, daß die *Indoxylsg.* auch in einer H-Atmosphäre unbeständig ist und sich in Stoffe umwandelt, die nicht mehr in *Indigotin* übergeführt werden können. Durch Zusatz von etwas Schwefelsäure bei Beginn der Spaltung kann man dieses Schwinden des *Indoxyls* stark vermindern und gleichzeitig das Einschließen von *Indoxyl* durch das Enzympulver vermeiden. Aber auch unter dieser Bedingung erzielt man, entgegen der Angabe von BAUMANN und TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 414), nie quantitative Ausbeuten, weil neben der Oxydation des *Indoxyls* mit Luft eine zweite Rk. verläuft, welche durch anwesendes Kaliumacetat gefördert, durch kleine Mengen Ammoniak oder Kalkwasser getrennt wird, u. die wahrscheinlich zu *Indoxylbraun* und ähnlichen Körpern führt. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Rk. des tautomerer *Indoxyls*. Ferner entsteht auch *Indirubin*, das ja bekanntlich im natürlichen Indigo stets vorhanden ist, wenn man die Oxydation des gegorenen Extrakts in Ggw. von etwas Alkali verlaufen läßt. Da zu dessen B. Isatin erforderlich ist, das indessen wohl kaum durch weitergehende Oxydation des bereits gebildeten *Indigotins* entstehen kann, so muß man eine direkte B. aus *Indoxyl* annehmen, wofür bereits einige Beispiele bekannt sind (DRP. 107719; C. 1900. I. 1112) (vergl. auch folgendes Referat). Nach Laboratoriumsverss. erzielt man die besten Ausbeuten an *Indigotin*, gleichgültig, ob man mit reinem *Indican* oder mit Blätterextrakten arbeitet, wenn man mit Salzsäure bei gleichzeitiger Oxydation mit Luft hydrolysiert. — Das Enzym des Indigos ist in W. unl. (Journ. Chem. Soc. London 95. 824—47. Mai. Leeds. Univ. Clothworkers' Research Lab.) FRANZ.

Arthur George Perkin, *Indoxylsäure*. Proben technischer *Indoxylsäure* hatten sich im Laufe mehrerer Jahre, wohl unter dem Einfluß des in geringer Menge Zutritt findenden Luftsauerstoffs, in rötlichviolette Pulver verwandelt, die sich bei der Untersuchung als frei von *Indoxyl* oder *Indoxylsäure* erwiesen. Eine derselben löste sich zu 32,94% in sd. 1%ig. NaOH; aus der so erhaltenen braunen alkal. Lsg. fällt beim Ansäuern ein brauner Nd., der nach dem Reinigen mittels Pyridin eine dem *Indigobraun*, $C_{16}H_{12}O_8N_2$ (Journ. Chem. Soc. London 91. 279; C. 1907. I. 1272) ähnliche Zus. besitzt; seiner sauren Mutterlauge entzieht Ä. ein Körpergemisch, in dem sich *Isatin*, l. in Bzl., und eine in Bzl. unl. S., farblose Nadeln aus W., F. ca. 215° (Gasentw.), die möglicherweise *Phenylglycin-o-carbonsäure* ist, nachweisen lassen. Der in Alkali unl. Anteil der Umwandlungsprodd.

besteht aus *Indirubin* (42,37%) und *Indigotin* (17,30%). Dieses Mengenverhältnis der beiden Farbstoffe ist sehr auffallend, da aus Indoxyl fast nur Indigotin erhalten wird, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß das Indirubin direkt aus Indoxylsäure hervorgeht. Das trifft dann zu, wenn das erste Oxydationsprodukt der ψ -Indoxylsäure (I.) die 2-Oxy- ψ -indoxylsäure (II.) ist, aus welcher nie Indigotin,



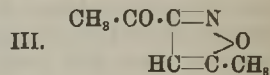
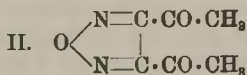
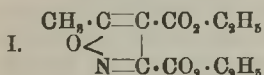
sondern nur Isatin entstehen kann, das dann Indirubin liefert. Ähnlich könnte man sich die B. des Indirubins als Nebenprod. des natürlichen Indigos erklären, indem man annimmt, daß ψ -Indoxyl zu ψ -Isatin oxydiert wird. Für die B. von Indigotin aus Indoxylsäure käme die Säure III. als Zwischenprod. in Betracht. Da aber Indoxylsäure bei der Oxydation mit Luft ausschließlich braune Prodd. und nur in Ggw. von etwas NH_3 Indigotin liefert, liegt die Vermutung nahe, daß die braunen Nebenprodd. des natürlichen Indigos aus Indoxylsäure stammen, die zwar in der Pflanze nicht vorhanden ist, aber während der Gärung aus Indoxyl gebildet werden kann, da im Laufe derselben reichlich CO_2 entwickelt wird. Aus 2 Mol. der S. II. könnte unter Austritt von H_2O und Abspaltung der Carboxyle die Verb. IV. hervorgehen, die die Zus. des Indigobrauns haben würde; allerdings kann eine solche Substanz auch aus Indoxyl entstehen, wenn dieses zuerst zu V. oxydiert wird. (Journ. Chem. Soc. London 95. 847—53. Mai. Leeds. Univ. Clothworkers' Research Lab.)

FRANZ.

Julius Schmidt und Karl Th. Widmann, Über eine neue Synthese von Isoxazolen. II. Mitteilung. Die synthetischen Verss. von SCHMIDT u. WIDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1252; C. 1908. I. 1847) werden fortgesetzt. — Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Darst. des α -Methylisoxazol- β, γ -dicarbonsäureesters aus Diacetbernsteinsäure u. konz. HNO_3 sollte der als Zwischenprodukt zu erwartende *Oximino- oder Isonitrosoacetylbernsteinsäureäthylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(: \text{NOH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, isoliert werden. Bei den diesbezüglichen Verss. wurde aus den alkoh. Mutterlaugen des Methylisoxazoldicarbonsäureesters eine Verb. erhalten, die wahrscheinlich als α, β -Diacetyl- β -oximinopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(: \text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ aufzufassen ist. — Der Isonitrosoacetylbernsteinsäureester konnte durch Einw. von gasförmiger salpetriger S. auf den β -Diacetbernsteinsäureester (s. folgendes Ref.) u. von roter rauchender HNO_3 auf Monoacetbernsteinsäureester dargestellt werden. — Das ölige Prod., das die Vff. bei der Dest. der α -Methylisoxazol- β, γ -dicarbonsäure im Vakuum erhalten haben, ist irrtümlich als α -Methylisoxazol (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 59; C. 1909. I. 763) aufgefaßt worden. Das früher dargestellte Präparat war beim Aufbewahren in eine feste M. von strahlig-kristallinischem Gefüge übergegangen, die sich als das feste Polymere des Cyanacetons, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN})_n$, erwies. Hiernach war in der ursprünglichen, als Methylisoxazol aufgefaßten Verb. ein niederes Polymeres des Cyanacetons zu vermuten. Diese Annahme erwies sich bei der Wiederholung des früheren Vers. als zutreffend. Das Destillationsprodukt ist als das dimolekulare Cyanaceton, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$, aufzufassen.

Die Einw. von konz. HNO_3 auf Monoacetbernsteinsäureester verläuft nach verschiedenen Richtungen. Einerseits werden bei dieser Reaktion die beiden Wasser-

stoffatome in der Methylengruppe des Esters durch den Oximinorest ersetzt. Der so entstehende *Oximinoacetylbernsteinsäureester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erleidet Kondensation zum Isoxalderivat (I.), das bei der Verseifung die α -Methylisoxazol- β, γ -dicarbonsäure gibt. Andererseits wird bei der Einw. von HNO_3 auf den Ester wahrscheinlich nach vorangegangener Enolisierung die Acetylgruppe abgespalten u. durch den Oximinorest ersetzt. Der entstehende Oximinobernsteinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, scheint bei der Einw. von HNO_3 leicht verseift zu werden; unter den Reaktionsprod. wurde *Oximinobernsteinsäure* aufgefunden. — Die Einw. von HNO_3 auf Acetylaceton verläuft nach zwei Richtungen. Einerseits tritt Ersatz von Wasserstoff der beiden Methylengruppen durch Oximinogruppen ein u. das entstandene Dioxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, geht sofort unter Wasserabspaltung in das *Diacetylfurazan* (II.) über. Andererseits führt die Rk. entsprechend dem bei der Diacetbernsteinsäure beobachteten Verlauf über das Zwischenprod. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ zu dem α -Methyl- γ -acetylisoxazol (III.).



Die früher als α -Methylisoxazol bezeichnete Verb. geht beim Aufbewahren in eine gelblichweiße, krystallinische M. über, die alle Eigenschaften des festen Polymeren des *Cyanacetons* (HOLTZWART, Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 239; C. 89. I. 623) zeigt. — Die α -Methylisoxazol- β, γ -dicarbonsäure wurde nach der früher gegebenen Vorschrift destilliert. Das erhaltene Öl zeigte die früher angegebenen Eigenschaften. Ihm kommt nach der Analyse die empirische Zus. $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}$ u. nach der Molekulargewichtsbest. die Formel $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ON})_2$ zu. In ihm liegt das *dimolekulare Cyanaceton* vor. Es ist in NaOH mit gelber Farbe l. und scheint sich beim Erhitzen unter B. eines dunklen, dickfl. Öles zu polymerisieren. — Aus den alkoh. Mutterlaugen, die bei der Reinigung des nach dem früheren Verf., dargestellten Methylisoxazol-dicarbonsäureesters erhalten wurden, schied sich ein Öl ab, das annähernd die Zus. der α, β -Diacetyl- β -oximinopropionsäure besaß. Die Darst. dieser S. erfolgt zweckmäßig durch Einw. von roter, rauchender HNO_3 auf Diacetbernsteinsäureester bei 25° . Die S. ist ein gelbes, scharf riechendes Öl von saurer Rk., zers. sich teilweise bei der Dest. im Vakuum, ist in Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Farbe l., in W. wl. und mit Wasserdampf flüchtig.

Bei der Einw. von roter, rauchender HNO_3 auf den Monoacetbernsteinsäureäthylester wurde ein gelbes Öl erhalten, das unter 15–20 mm Druck fraktioniert destilliert wurde. Aus der hierbei erhaltenen Fraktion I. (Kp. 65–100°) schied sich die α -Methylisoxazol- β, γ -dicarbonsäure krystallinisch ab. Aus dem Anteil dieser Fraktion, der fl. blieb, wurde durch nochmalige Dest. ein Öl von Kp.₃₅ 50 bis 60° isoliert, das bei längerem Stehen Krystalle (F. ca. 123° unter Zers.) abschied u. als *Oximinobernsteinsäure*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$, aufzufassen ist. Fraktion II. (Kp. 100–106°) liefert den *Oximinoacetylbernsteinsäurediäthylester*; Öl. Kp.₃₅ 100–105°. Aus der Fraktion III. (Kp. 130–160°) krystallisierte bei längerem Stehen der α -Oximinopropionsäureäthylester (F. 95–97°), $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, aus.

Trägt man vorsichtig Acetylaceton in rote, rauchende HNO_3 ein, sorgt dafür, daß die Temp. nicht über 10° steigt, und fällt die Reaktionsprodd. mit W., so scheidet sich das *Diacetylfurazan* (II.) krystallinisch neben einem Öl ab, das bei der fraktionierten Dest. das α -Methyl- γ -acetylisoxazol (III.) liefert. — *Diacetylfurazan*. Weiße Krystalle, F. 127 – 129° unter Zers., ll. in A. und Ä., weniger l. in Eg. u. Chlf., wl. in Lg. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — *Dioxim*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2(\text{:NOH})_2$, aus Diacetylfurazan in A. durch salzsaures Hydr-

oxylamin in W. in Ggw. von BaCO_3 . Schwach gelbgefärbte Krystalle, zers. sich bei 197° . — *Monophenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ ($:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Gelbe Prismen aus A., F. 170° unter Zers. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ ($:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$). Braune, säulenförmige Krystalle aus Egl., F. 145 – 147° unter Zers. — *Monosemicarbazon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ ($:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$). Gelbe, blätterige Krystalle, F. 185° unter Zers. — *α -Methyl- γ -acetylisoxazol*. Fl. Kp.₂₀ 65 – 70° . Erstarrt bei längerem Stehen in der Kälte zu farblosen Krystallen, die bei Handwärme schmelzen. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle, F. 166 – 168° . — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Gelbbrauner Nd., zers. sich gegen 230° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1869–86. 12/6. [28/4.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. a. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Julius Schmidt und K. Th. Widmann, *Über aliphatische wahre Nitrosocarbonsäureester*. Von SCHMIDT und WIDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 497; C. 1909. I. 736) ist bei der Einw. von nitrosen Gasen auf den Monoacetylbernsteinsäureester der Nitrosobernsteinsäureester erhalten worden. In analoger Weise geben der Methyl-, Äthyl- u. Butylacetessigester die entsprechenden Nitrosocarbonsäureester und der β -Diacetbernsteinsäureester den Nitrosoacetbernsteinsäureester. Im allgemeinen führt also die Einw. von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von As_2O_3 mit HNO_3 entstehen, auf acetylsubstituierte gesättigte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe bei Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Verdrängung der Acetyl- durch die NO-Gruppe zu wahren Nitrosoabkömmlingen der Carbonsäureester. Der Ausschluß von Lösungsmitteln scheint erforderlich, da bei Anwendung von diesen infolge der umlagernden Wrkg., die sie ausüben, die Isonitroso- und nicht die wahren Nitrosoverb. gewonnen werden (vgl. V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1293; C. **86**. 747).

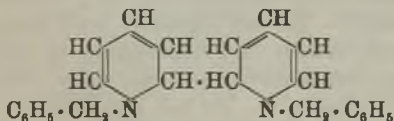
Die Nitrosoverb. sind blaue bis blaugrüne, ölige Fl. von stechendem Geruch. Bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Schütteln mit W. oder Alkalien tritt Entfärbung ein, die einerseits auf die B. von Isonitrosoverb., andererseits beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. auf Polymerisation zurückzuführen ist. Alle neuen Nitrosoderivate zeigen die LIEBERMANNsche Rk. und sind selbst bei starkem Minderdruck nicht unzers. destillierbar. Aus diesem Grunde mußten auch die rohen Öle durch Stehen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 von den überschüssigen Stickoxyden und anderen flüchtigen Verb. befreit werden. Bei der Einw. von Reduktionsmitteln geben die Nitrosoverb. die entsprechenden Aminocarbonsäureester, bei der von Oxydationsmitteln die Nitrocarbonsäureester. Letztere sind schwach gelbgefärbte Öle, die sich nicht unzers. destillieren lassen und bei raschem Erhitzen verpuffen.

Der *Methylnitrosoessigsäureäthylester* (α -Nitrosopropionsäureäthylester), $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, wird beim Einleiten von nitrosen Gasen in Methylacetessigester erhalten, der durch Eis gekühlt wird. Dunkelblaues, ziemlich beständiges Öl, D.₄¹⁴ 1,141; $n_D^{18} = 1,4207$. Der Ester löst sich in Sodalsg. mit gelber Farbe; die Lsg. gibt mit H_2SO_4 den α -Oximinopropionsäureester u. ein eigentümlich riechendes Öl. — Schüttelt man den Nitrosoester in schwach schwefelsaurer Lsg. mit 10% ig. H_2O_2 , so erhält man den *Methylnitroessigsäureester*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Gelbes Öl; zl. in W., all. in A., Ä., Bzl.; $n_D^{18} = 1,4595$. — Bei der Reduktion des Nitrosoesters mittels Zinkstaub und Essigsäure oder mittels Natriumamalgam in wss. Suspension wird der *Alaninäthylester* in wenig befriedigender Ausbeute neben einer in Nadeln von F. 95° krystallisierenden Verb. erhalten. — Der aus dem Äthylacetessigester gewonnene *Äthylnitroessigsäureäthylester* (α -Nitroso-n-buttersäureäthylester), $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{NO})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, ist ein blaues, leicht bewegliches Öl, das beim Schütteln mit Soda einen eigentümlichen, campherartigen Geruch entwickelt; D.₄¹⁸ 1,2075; $n_D^{18} =$

1,4384. — Die Nitrosoverb. gibt bei der Oxydation den *Äthylnitrosoessigester* (α -Nitrobuttersäureester), $C_2H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbes Öl, wl. in W., all. in A., Ä., Bzl., $n_D^{18} = 1,4535$. — Bei der Reduktion der Nitrosoverb. mittels Na-Amalgam in wss. Suspension entsteht neben einem bei ca. 120° sd. Öl der α -Aminobuttersäureäthylester. — Der aus dem Butylacetessigester dargestellte *Butylnitrosoessigsäureäthylester* (α -Nitroso-n-capronsäureäthylester), $C_4H_9 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ist eine dunkelblaue Fl. von scharfem Geruch, unl. in W., all. in A., Ä., Bzl., wird beim Schütteln mit W. sehr langsam umgelagert; $D_4^{18} 1,24$; $n_D^{18} = 1,6251$. — *Butylnitrosoessigsäureäthylester*, α -Nitro-n-capronsäureäthylester, $C_4H_9 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbes Öl von stechendem Geruch, zwl. in W., all. in Ä., A., Bzl. — Bei der Reduktion des Nitrosoesters mittels Natriumamalgam entsteht neben geringen Mengen eines bei 140 – 142° sd. Öles der *Leucinäthylester*, $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Die Polymerisation des blauen Nitrosoesters tritt allmählich ein, wenn man ihn bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überläßt. Das Fortschreiten dieser Umwandlung ist an der Farbeänderung: tiefblau, grünblau, hellgrün und schwach gelb zu erkennen. Das schließlich erhaltene gelbliche Öl liefert bei der Molekulargewichtsbest. die Werte der dimolekularen Form des Esters $(C_8H_{16}O_2N)_2$. In der gleichen Weise verläuft die Polymerisation des Nitrosobernsteinsäureesters.

Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf den β -Diaceternsteinsäureester wird der *Nitrosoacetylbernsteinsäureester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, als blaugrünes, stechend riechendes Öl erhalten. Er ist sehr flüchtig und lagert sich besonders unter dem Einfluß des Sonnenlichtes rasch unter B. der entsprechenden Isonitrosoverb. (s. vorstehendes Ref.) um, die sich auf diese Weise bequem darstellen läßt. Wegen der großen Neigung zur Umlagerung und der leichten Zersetzlichkeit konnte die Nitrosoverb. nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden. Der Nitrosoester entfärbt sich beim Schütteln mit W. sofort und gibt mit gesättigter Na-Bicarbonatlsg. den α -Methylisoxazol- β , γ -dicarbonsäureäthylester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1886—1902. 12/6. [28/4.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. an der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

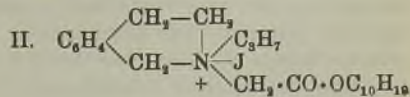
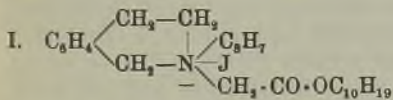
Bruno Emmert, *Über die Elektrolyse quaternärer Pyridinium- u. Chinoliniumsalze*. Bei der Elektrolyse quartärer Aniliniumsalze hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1507; C. 1909. I. 1927) verschieden substituierte tertiäre Amine erhalten; die Übertragung der Rk. auf Pyridinium- und Chinoliniumsalze ergab dagegen *N,N'*-dialkylierte *Dihydrodipyridyle*, bzw. *Dihydrodichinolyle*, von welchen es noch unentschieden ist, ob die Verknüpfung der beiden Ringe in o-, m- oder p-Stellung zum N-Atom eingetreten ist. — Die Elektrolyse wurde im TAFELSchen App. ausgeführt, in welchem die Bleikathode jedoch durch einen Platinzylinder von 1 cm Durchmesser ersetzt war. Der Anodenraum enthielt 10%ige Sodaslsg., der Kathodenraum 3 g Substanz in 30 ccm W. Elektrolysiert wurde mit 3 Amp., und zwar bei den Pyridiniumsalzen 100, bei den Chinoliniumsalzen 40 Min.; die Kathodenfl. wurde durch w. W. auf 50 – 60° erhalten. — Die Ausbeuten an Dihydrobasen betragen nur etwa 20%. — Die *Elektrolyse des N-Benzylpyridiniumchlorids*, $C_6H_5N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot Cl$, ergab einen mit dem HOFMANNschen o,o'(?)-*Dibenzylidihydrodipyridyl* nebenstehender Formel identischen Körper: Nadeln aus Ä + A., die bei längerem Liegen verharzen; reduziert schon in der Kälte $AgNO_3$; wird von HCl langsam gel., aus der Lsg. fällt NaOH ein amorphes Prod.



— Das *Diäthylidihydrodipyridin* aus *Äthylpyridiniumbromid* erwies sich so unbeständig, daß es nicht analysiert werden konnte. — Beständiger ist das *N,N'*-*Dimethylidihydrodichinolyl*, $C_{20}H_{20}N_2$, aus *N-Methyl-*

chinoliniumjodid, das krystallinische Flocken bildet u. AgNO_3 erst in der Wärme reduziert. — Ähnliche Eigenschaften hat auch das homologe *Diäthylderivat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$, aus *Äthylchinoliniumjodid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1907—99. 12/6. [22/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

E. Wedekind und F. Ney, Über einen weiteren Fall von Stereoisomerie von Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischem Kohlenstoff (37. Mitteilung über das asymm. Stickstoffatom). Im Anschluß an E. u. O. WEDKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 456; C. 1908. I. 1066) haben Vf. das *N-n-Propyltetrahydroisochinolin* mit *Jodessigsäure-l-menthylester* vereinigt; sie erhielten auch in diesem Fall zwei stereoisomere Jodide, aus welchem sie durch Verseifung mit Ag_2O unter Abspaltung des C-aktiven Restes zwei optisch verschiedene *Betaine* gewinnen konnten. Das stärker linksdrehende Jodid lieferte ein links-, das schwächer linksdrehende Jodid aber ein rechtsdrehendes Betain; die beiden, im übrigen recht beständigen Jodide müssen demnach die Formeln I. und II. haben.



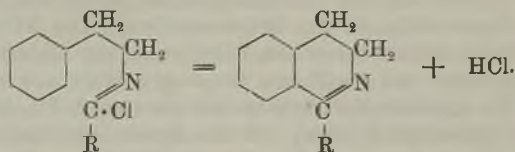
Ihr Drehungsvermögen ist in A. und Chlf. ungefähr gleich groß, während sich bei anderen optisch-aktiven Ammoniumverb. bisher stets eine Abhängigkeit des Grades der Aktivität vom Lösungsmittel erkennen ließ. Eine Umlagerung der Isomeren ineinander ist auch in diesem Fall nicht gelungen.

Isochinolin vereinigt sich mit *n-Propyljodid* innerhalb einiger Stunden zum *Jodpropylat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NJ}$; gelbe Krystalle aus wenig A., die sich zwischen $115-118^\circ$ zers. Ausbeute 85% der Theorie. — Durch 2-malige Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ wurden ca. 60% der Theorie an *N-n-Propyltetrahydroisochinolin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, gewonnen; Öl vom Kp._{749} $259-260^\circ$. — Addierte innerhalb einiger Stunden den *Jodessigsäure-l-menthylester* zu einer glasigen, zähfl. M., die sich durch fraktionierte Krystallisation aus wenig Aceton nur unvollkommen in die beiden stereoisomeren *N-n-Propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester* trennen ließ. Die schwerer l. Blättchen vom Zers.-Punkt 189° zeigten in Chlf. das $[\alpha]_D = -23,18^\circ$, in A. $-22,6^\circ$; das leichter l. Salz aus den Mutterlauge zers. sich bei 169° und hatte in Chlf. ein $[\alpha]_D = -31,69^\circ$, in A. $-31,86^\circ$. — Die aus den Jodiden mittels AgCl dargestellten *Chloride* krystallisierten schlecht, lieferten aber krystallinische Pt-Doppelsalze. — Beim Schütteln der isomeren Jodide mit Ag_2O in Methylalkohol trat vorübergehend schwach alkal. Rk. auf, während dies früher beim Äthylderivat nicht beobachtet werden konnte; mit zunehmender Größe des Alkyls verringert sich mithin die Geschwindigkeit der Selbstverseifung. Das Filtrat vom Silberschlamm wurde mittels Wasserdampf möglichst rasch von Holzgeist und Menthol befreit und die Lsg. dann auf ca. 20 ccm eingengt; aber auch unter diesen Bedingungen wurde die Aktivität der *Betaine* schon innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. = 0, u. es konnte nur noch festgestellt werden, daß das Betain aus dem Jodid vom Zers.-Punkt 189° in wss. Lsg. schwach nach rechts, das Betain aus dem isomeren Jodid dagegen schwach nach links dreht. Diese Erscheinung, die eine echte *Autocacemisation* in einem Solvens mit hoher Dielektrizitätskonstante darstellt, soll noch eingehender verfolgt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2138—42. 12/6. [6/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)
STELZNER.

E. Wedekind, Über ein Ammoniummodell. (38. Mitteilung über das asymm. Stickstoffatom.) Im Anschluß an die Betrachtungen WERNERS (Ztschr. Naturforsch.

Ges. Zürich 36. 1), der bestimmte Umwandlungen aktiver Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe eines Kugelmodells demonstrierte, hat Vf. einen ähnlichen Apparat für die Stereochemie des 5-wertigen Stickstoffs konstruiert. — Verlegt man das N-Atom der Ammoniumsalze in den Mittelpunkt einer Kugel u. verteilt auf deren Oberfläche die 5 Substituenten, so hat diese Anordnung den Nachteil, daß die exzeptionelle Stellung des Säurerestes, der elektrolytisch abdissozierbar ist u. nicht durch ein fünftes Alkyl ersetzt werden kann, nicht zum Ausdruck kommt. Dieser Übelstand wird bei dem neuen, vom Vf. im Original auch durch Zeichnungen erläuterten Modell vermieden. Der App., der zur *Demonstration des Bildungsmechanismus, der Spiegelbildnatur und der Isomerieverhältnisse der quartären asymm. Ammoniumsalze* dienen soll, besitzt als Achse eine senkrecht stehende Messingstange, welche zwei frei bewegliche Metallreifen trägt. Der eine dieser Kreise ist etwas kleiner als der andere, so daß es möglich wird, beide Reifen in eine Ebene zu bringen. Der eine Messingreifen trägt 2, der andere 3 bewegliche Schieber die an jeder beliebigen Stelle festgelegt werden können; die Achse weist etwas unter dem Mittelpunkt eine Wulst auf, welche das Anbringen einer Kugel im Zentrum des App. gestattet. Die Substituenten des Stickstoffs werden durch 5 verschieden gefärbte Kugeln markiert, von denen 4 nur eine einfache Bohrung haben, in welche die Stifte der Schieber hineinpassen; die 5. Kugel ist außerdem noch mit einem Schlitz versehen, so daß sie über die Achse geschoben werden kann, auf deren Wulst sie dann ruht. — Will man auch Kombinationen von asymm. Stickstoff mit asymm. Kohlenstoff demonstrieren, so ersetzt man eine der äußeren Kugeln durch ein Achsentetraeder mit drei verschiedenfarbigen Kugeln. — Bezüglich der Zeichnungen u. Verwendung des App., der von E. BUEHLER in Tübingen zu beziehen ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2142—47. 12/6. [April.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

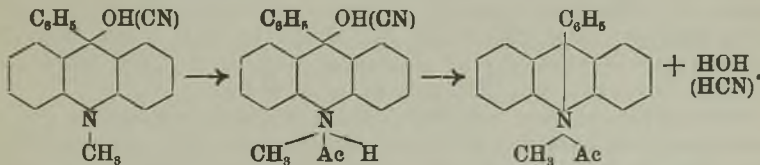
Hermann Decker und Walter Kropp, Über eine neue Synthese von Dihydroisochinolinderivaten. Durch die unter dem Einfluß von wasserabspaltenden Mitteln erfolgende Kondensation von ω -Phenyläthylamin zu den in 1-Stellung substituierten 3,4-Dihydroisochinolinderivaten bietet sich ein Weg, um zu Verbb. zu gelangen, die in nächster Beziehung zu Opiumalkaloiden, sowie anderen natürlichen Alkaloiden stehen. Indessen verläuft diese von BISCHLER, NAPIERALSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1903; C. 93. II. 453) aufgefundene Synthese erst bei höherer Temperatur; bisweilen scheint sie zu versagen. — Im Gegensatz zu den Resultaten der genannten Autoren stellten Vf. fest, daß man zu den gleichen Derivaten gelangt durch innere HCl-Abspaltung aus den entsprechenden Imidchloriden, und zwar unter 100°, wenn $AlCl_3$ als Kondensationsmittel angewendet wird:



1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin, $C_{15}H_{13}N$; man erwärmt Benzoylphenyläthylamin mit PCl_5 , behandelt das erhaltene Imidchlorid (Krystalle) in Lg. mit $AlCl_3$ und zers. mit Eiswasser, dann mit verd. HCl; schwach gefärbtes Öl; Kp_{23} 194—196° (korr.). In einem Präparat bildeten sich nach einiger Zeit Krystalle. — $(C_{15}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, orange, krystallinisch; zers. sich bei raschem Erhitzen gegen 230—233° (korr.) (nach BISCHLER, NAPIERALSKI liegt der F. bei 194 bis 195°); fast unl. in k. W. und A.; l. in w. konz. HCl. — Pikrat, $C_{15}H_{13}N$.

$C_6H_9O_7N_3$, rhombisch abgeschnittene, platte Nadeln; langgestreckte Blättchen aus Chlf. durch Ä.; schm. bei 175° (korr.) zu einer gelbbraunen Fl.; ll. in w. A., Bzl., Aceton; l. in k. Chlf. und in viel h. W. — *Phenylacetyl- ω -phenyläthylamin*, $C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus ω -Phenyläthylamin; Platten aus verd. A.; F. $94-95^\circ$; ll. in Chlf., A., Aceton, Essigester u. Bzl.; wl. in Ä. und Lg. — *Pikrat des ω -Phenyläthylamins*, $C_8H_{11}N \cdot C_6H_9O_7N_3$, aus den Komponenten in Bzl.; Tafeln; F. 171° (korr.); ll. in A. und Essigester; wl. in Bzl., Chlf. und Ä.; l. in w. W., aus welcher Lsg. es beim Erkalten krystallisiert; aus Essigester durch Ä. fällbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2075—78. 12/6. [24/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Kaufmann und A. Albertini, Über Cyancyclaminane. I. Mitteilung: Acridinreihe. (Literatur siehe Original.) Die von HANTZSCH und Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 288; C. **1900**. I. 595) angenommene Strukturidentität zwischen Cyclaminanolen und Cyancyclaminanen ist, wenigstens in der Acridinreihe von den Vff. nachgewiesen worden; 9-Cyan-N-methylacridin bildet bei der Oxydation quantitativ N-Methylacridon. *Cyanchinolane* oxydieren sich nicht in ähnlicher Weise zu 2-Chinolonen; man erhält vielmehr gut krystallisierende Oxydationsprodd., deren FF. ca. 100° höher liegen, als die der entsprechenden Chinolone, in denen aber die Cyangruppe nicht abgespalten ist und die an Stelle von 2 H-Atomen 1 O-Atom enthalten. — Bisher wurden bezüglich Cyancyclaminanbildung untersucht: 9-Phenylacridin, Acridylbenzoesäure, 9-Methylacridin, Acridin; α - und β -Naphthochinolin, Chinolin, 6-(8-)Toluechinolin, 5-(6- u. 8-)Nitrochinolin, 3-Bromchinolin, 8-Oxy-(Methoxy-)chinolin, 6-Amino-(Acetamino-)chinolin; Lepidin, Chinaldin, Isochinolin u. Pyridin; die erhaltenen Derivate unterscheiden sich stark in ihrer Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit. Hervorzuheben ist, daß die Cyanacridane basische Eigenschaften besitzen u. mit SS. beständige Salze bilden. Dagegen zeigt N-Methylacridan z. B. nach PICTET, PATRY keine basischen Eigenschaften mehr. — Nach Isolierung dieser Cyancyclaminansalze erscheint nun auch die intermediäre B. von Carbinolsalzen bei der Rückbildung der quartären Ammoniumsalze aus den Cyclaminanolen nicht mehr zweifelhaft:

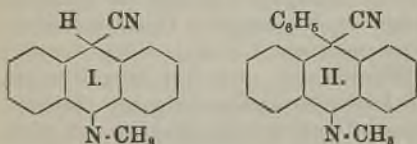


Ersetzung von OH durch CN zeigt, wie aus dem Cyancyclaminansalzen unter Abspaltung von HCN die quartären Salze zurückgewonnen werden.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **Max Holsboer**.) Zweckmäßig verwendet man statt der Jodalkylate die leicht zugänglichen Chloralkylate, weil sich mit diesem in sehr konz., k. wss. Lsgg. arbeiten läßt. — *Acridinchloromethylat*, $C_{13}H_9N(CH_2)Cl + 2H_2O$, durch Erhitzen von Acridin und Dimethylsulfat auf dem Wasserbade und Fällen mit NaCl; gelbe Nadeln durch Übersichten der Lsg. in A. mit Ä.; F. 177° unter Zers.; verliert das Krystallwasser bei $80-100^\circ$; all. in A. und Wasser; die Lösung in letzterem ist bräunlichgelb, grün fluoreszierend. — $[C_{13}H_9N(CH_2)Cl]_2PtCl_4$, hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver; wird bei 230° braun, dann schwarz und schm. bei $278-280^\circ$. — $C_{13}H_9N(CH_2)Cl \cdot HgCl_2$, gelbes Pulver; wl.; F. $242-244^\circ$ unter Gasentw. — Quartäres N-Methylacridiniumpikrat, hellgelbe Nadelchen aus A.; F. 193° ; wl. in A. — *N-Methyl-ms-cyanacridan* (I); man löst das Acridinchloromethylat in k. W., übersättigt mit Ä. und gibt KCN-Lsg. hinzu; feste, weiße Nadeln aus A.; F. 143° ; fast unl. in W.; wl. in Ä. u. Lg.;

leichter l. in A., Bzl., Toluol etc.; sl. in Eg.; die Lsgg. in indifferenten Mitteln sind farblos, die essigsäure Lsg. ist gelb, doch krystallisiert die Substanz daraus unverändert in dicken Spießen. Der Körper ist gegen Licht empfindlich; nach längerem Stehen wird er oberflächlich braun, später schwarz, und die Lsg. in A. zeigt dann durch ihre blaue Fluorescenz die Ggw. von N-Methylacridon an; die gleiche Oxydation erfolgt bei längerem Digerieren mit W. Auch bei der Darst. entsteht *N-Methylacridon*; hellrote, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Quantitativ erfolgt die Oxydation von Methylcyanacridan zu N-Methylacridon beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit Alkali, oder in der Kälte bei Zusatz von H_2O_2 . — Vermöge seiner basischen Eigenschaften vermag das N-Methylcyanacridan beständige Salze zu bilden; es ist wl. in verd. SS., etwas mehr in konz. Mineralsäuren; die salzsaure Lsg. ist gelbrot, die alkoh., salzsaure Lsg. rein gelb; aus den Lsgg. erhält man aber nicht das Chlorhydrat, sondern das unveränderte Cyanderivat. — *Pikrat*, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$, rote Nadeln; F. 189°; ll. in A., sl. in Bzl.; dissoziiert leicht. — $(C_{15}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, lange, rote Nadeln aus HCl; zers. sich über 200° allmählich, ist bei 280° noch nicht geschmolzen.

N-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan (II.) (HANTZSCH, KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3129; C. 1900. I. 112) wird am bequemsten erhalten, wenn man die w., gelbe,



grün fluorescierende Lösung von Phenylacridinchlormethylat (s. u.) mit KCN versetzt; lange, weiße Nadeln aus A.; Prismen aus Bzl. und Lg.; lange Spieße aus Eg.; schm. bei 182—183° zu einer hellgelben Fl.; sl. in Chlf. u. Eg.,

besonders beim Erwärmen; zl. in Ä. und Lg.; unl. in h. W.; besitzt schwach basische Eigenschaften. — Pt-Doppelsalz, goldgelbe Blättchen; F. 242—243°; liefert (viel leichter als das Chlorhydrat) schon bei kurzem Erhitzen mit HCl, unter Abspaltung von HCN, das Pt-Salz des Phenylacridinchlormethylats. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Cyanderivats erhält man *C-Methyl-9-phenylacridanol*. — *Äthyläther*, $C_{22}H_{21}ON$, Prismen aus absol. A.; F. 108—109°. — *N-Äthyl-9-phenyl-9-cyanacridan*, $C_{22}H_{19}N_3$, bildet sich analog dem Methylderivat aus Phenylacridinjodäthylat (dunkelrote Nadeln; F. 220°); weiße Nadeln; F. 140°; ll. in A., Bzl., Eg., Chlf. etc.; wl. in Ä. und Lg.

N-Methylcyanacridan u. vor allem N-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan sind gegen Mineralsäuren sehr beständig; sie liefern, fein gepulvert, nach längerem Stehen mit der k., konz. S. Salze, die mit W. sofort dissoziieren. Selbst in der Siedehitze spaltet sich nur nach längerer Einw. HCN ab. — Erhitzt man N-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan mit konz. HCl 4—5 Stdn. im Bohr auf 150—160°, so entsteht *Phenylacridinchlormethylat*, $C_{19}H_{13}N(CH_3)Cl + H_2O$; bildet sich auch aus dem Jodid und AgCl in W.; grüngelbes Pulver aus A.-Ä.; F. 225—226° unter Gasentw.; ll. in W. und A. — $(C_{20}H_{16}NCl)_2PtCl_4 + H_2O$, goldgelbe, glänzende Blättchen; schm. bei 230° zu einer roten Fl. — $C_{20}H_{16}NCl \cdot HgCl_2$, glitzernde, gelbe Nadeln; F. 231°. — Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 wird N-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan größtenteils in das quartäre Sulfat umgewandelt, das durch Fällen der verd., sauren Lsg. mit Alkali und Krystallisation aus absol. A. als Äthyläther des N-Methyl-9-phenylacridanols (F. 108—109°) identifiziert wurde. — Nicht so quantitativ (bis 60%) erfolgt die Rückbildung der Acridinhalogenmethylate aus N-Methylcyanacridan wegen dessen großer Oxydationsfähigkeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1999—2008. 12/6. [29/4.] Genf. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Physiologische Chemie.

J. Huerre, *Über die Maltase des Buchweizens*. Der Buchweizen enthält eine *Untermaltase* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 505; C. 1909. I. 1168), die zwischen $+3$ u. $+70^{\circ}$ wirkt; das Maximum der Wrkg. liegt bei 55° . Die Aktivität dieser Maltase nimmt bei teilweiser Neutralisation der alkal. Rk. des Mediums oder auf Zusatz einer Aminosäure oder von Acetamid zu. Diese l. Maltase existiert nur im trocknen Samen oder höchstens noch zu Beginn der Keimung u. verschwindet rasch im Laufe des Keimprozesses; sie ist von einer unl. Maltase begleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1526—28. [7/6.*]) DÜSTERBEHN.

Paul Becquerel, *Über die momentane Unterbrechung des Lebens bei einigen Samen*. Die Versuchsergebnisse stellen das Gesetz von der Kontinuität der Lebenserscheinungen in Frage. Verschiedenen Samen wurde nämlich durch mehrmonatliches Trocknen im Vakuum bei 40° , durch Aufbewahren im Vakuum von $\frac{1}{10000}$ mm Hg, in fl. Luft und in fl. H (-253°) alle Lebensbedingungen entzogen. Die Keimfähigkeit der Samen war durch diese Behandlung nicht verloren gegangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1052—54. [19/4.*]) GUGGENHEIM.

Armand Gautier, *Bemerkungen zur Mitteilung von Paul Becquerel über die momentane Unterbrechung des Lebens bei einigen Samen*. Vf. hält es für möglich, daß der allmähliche Übergang der amorphen Aleuronkörner in den kristallisierten Zustand eine Energiequelle für das scheinbar völlig erloschene Leben der Samen sein könnte. Erst nach vollendeter Krystallisation würde die Keimfähigkeit der Samen verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1054. [19/4.*]) GUGGENH.

Richard Goldschmidt und Ernst Pribram, *Studien über die hämolysierende Eigenschaft der Blutsera. I. Wirkung der Narkotica und der Alkaloide auf das Komplement*. Es gelingt den Vff., verschiedene Wrkkg. der Narkotica und der Alkaloide auf einheitliche physikalische Grundlagen zurückzuführen. Zunächst wurde das Verhalten der Narkotica (Chloralhydrat, Urethan) und der Alkaloide (Cocain, Atropin, Pilocarpin, Strychnin, Chinin, Morphin) gegen eine kolloidale Lecithinsuspension geprüft. Die Wrkg. besteht entweder in einer Ausflockung oder in einer Auflösung, und zwar derart, daß jede intensive Ausflockung von einer nachträglichen Lsg. der Flocken begleitet ist. Der Grund für die Ausflockung u. die Auflösung liegt in der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Mediums durch die untersuchten Substanzen. Mit dieser physikalischen Wirksamkeit gegen Kolloidsuspensionen steht die Giftigkeit der Alkaloide im Zusammenhang. In der Cocaingruppe zeigen sich z. B. die ungiftigen Vorstufen Tropin, Ekgonin, Benzoyl-ekgonin unwirksam gegen die kolloidale Suspension, welche durch die giftigen Glieder der Reihe Cocain, Eucain, Novocain, Orthoform ausgeflockt werden.

Jene Narkotica u. Alkaloide, welche Lecithinsuspensionen ausflocken, beeinträchtigen die kompletierende Eigenschaft von frischem Blutserum. Sie schwächen oder hemmen auch die Wrkg. der von Bakterien produzierten Blutkörperchen u. Gehirngifte (Hämotoxine u. Toxine: Tetanus-, Diphtherietoxin). Indifferente Stoffe, Harnstoff u. die ungiftigen Alkaloide zeigen keine derartige Wrkg. Dieses verschiedene Verhalten ist auch hier bedingt durch die Wrkg. der geprüften Stoffe auf die Oberflächenspannung des Mediums. Die Capillaraktivität, welche ein meßbarer Ausdruck für die Oberflächenspannung ist, wird in der Tat durch die auf die Lecithinsuspensionen u. das aktive Serum wirkenden Substanzen

erniedrigt. Die ungiftigen Alkaloide jedoch zeigen keine erhebliche Erniedrigung der Capillaritätskonstante.

Diese Befunde führen zu einer *physikalischen Erklärung der Komplementwirkung* (Reaktivierung inaktivierten Hämolytins). Danach handelt es sich dabei um die Wiederherstellung der durch Erwärmung oder andere Eingriffe geänderten physikalischen Beschaffenheit des Mediums, welche nötig ist für das Manifestwerden der hämolysierenden Wrkg. des Immuserums. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 211—34. 25/3. Wien. K. K. serotherapeutisches Inst.) GUGGENHEIM.

Lourdel, *Relative Unschädlichkeit der Kohlensäure bei der künstlichen Bebrütung*. Bei ungehindertem Zutritt der Verbrennungsgase des Brütofens zu den Eiern wurde kein schädlicher Einfluß der CO_2 konstatiert. 60—70% der Eier entwickelten sich in normaler Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1059—60. [19/4.*]) GUGGENHEIM.

A. F. Hellsten, *Der Einfluß des Trainierens auf die CO_2 -Abgabe bei isometrischer Muskelarbeit*. Die mittlere Maximalspannung und die Gesamtspannung der verschiedenen Verss. nehmen sukzessive zu. Die Trainingsdifferenz wird im Verlauf des Trainierens geringer und erreicht für dieselbe Versuchsperson bei genügender Versuchsdauer einen konstanten Wert. Unter dem Einfluß des Trainierens zeigt die CO_2 -Abgabe für dieselbe Gesamtspannung eine konstante Abnahme. Das allgemein beobachtete Verhalten, daß sich bei der Ausführung gleicher Muskelarbeit eine untrainierte Person mehr angestrengt fühlt als eine trainierte, würde demnach nicht bloß eine subjektive Empfindung sein, sondern sich aus einer größeren CO_2 -Abgabe, d. h. einem größeren Kraftverbrauch des Untrainierten erklären. (Skand. Arch. f. Physiol. 22. 1—22. 22/4. [10/1.] Helsingfors. Physiolog. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

I. Bondi und S. Bondi, *Über die Verfettung von Magen- und Darmepithel und ihren Zusammenhang mit Stoffwechselfvorgängen*. Die Vff. suchten, aus dem wechselnden Verhalten der Darmzelle bei variierten Stoffwechselfzuständen (Fettfütterung, Zuckerfütterung, Phloridzinvergiftung, Pankreasexstirpation, P-Vergiftung, Unterbindung des Ductus choledochus, Thyreoidectomie) Kenntnis über die Funktion der Darmzelle im Fettumsatz zu erlangen. Morphologisch zeigt sich bei Fettfütterung, Phloridzinvergiftung und Pankreasexstirpation in analoger Weise ein hoher Fettgehalt des Darmepithels. Bei Fettfütterung zeigt sich jedoch hauptsächlich eine Verfettung des Zottenepithels, während das Drüsenepithel fettarm ist. In den anderen beiden Verfettungszuständen ist das Verhältnis umgekehrt. Die Lymphgefäße und Capillaren sind in allen drei Fällen mit Fett angefüllt. Bei subcutaner Phosphorvergiftung zeigt sich trotz hochgradiger Organverfettung ein spärliches Auftreten der Verfettung im Magen- und Darmepithel. Auch nach Fütterung mit Zucker findet sich ein auffallender Fettmangel im Darmepithel. Bei der Phloridzinvergiftung und der Pankreasexstirpation scheint die Darmzelle die Fähigkeit zu erlangen, aus den vorüberfließenden Säften Fettteilchen zu gewinnen. Diese Fetteile wandern dann den gleichen Weg wie jenes Fett, das durch Fütterung der Darmzelle zugeführt werden kann. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 6. 254—71. 25/3. Wien. I. Med. Klinik u. Inst. f. allg. u. exper. Path.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Julius Grünwald, *Zur Bleigefahr in Gewerbe und Industrie*. Mit Rücksicht auf RAGG (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 62; C. 1909. I. 1255) erörtert Vf. die Entbehrlichkeit der Bleifarben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 146—48. 1/6. Lafeschotte.) JOST.

P. Vieth, *Die Leistungen von Kraftzentrifugen.* (Vgl. Vf. Milchwirtschafthl. Zentralblatt 4. 289; C. 1908. II. 547.) 199 zur Kontrolle des Zentrifugenbetriebes der Molkerei Hameln im Jahre 1908 untersuchte Magermilchproben ergaben im Jahresmittel einen Fettgehalt von 0,105%; 171 dieser Proben enthielten 0,10% Fett, 20 Proben 0,15%, 5 Proben 0,05% und 3 Proben 0,20%. Die Entrahmungswärme (30—55°) ist von derartig geringem Einflusse auf die Schärfe der Entrahmung, daß sie unbedenklich unberücksichtigt bleiben kann. Verss. über die Leistungsfähigkeit einzelner Zentrifugen ergaben, daß einige Milchzentrifugen bezüglich der Schärfe der Entrahmung an der Grenze des Erreichbaren angelangt sein dürften. (Milchwirtschafthl. Zentralblatt 5. 233—39. Juni. Hameln. Milchwirtschafthl. Inst.)

RÜHLE.

Klein, *Die Ermittlung der stündlichen Leistung bei Prüfung von Handzentrifugen.* Es wird gezeigt, daß die Ermittlung der stündlichen Leistung, namentlich bei Handzentrifugen mit kleiner stündlichen Leistung, richtiger geschieht, durch Feststellung der Milchmenge, die während eines bestimmten Zeitraums die in vollem Betriebe befindliche Zentrifuge verläßt, als wie bisher durch Best. der Zeit, die eine bekannte Milchmenge zum Einlaufen in die Zentrifuge gebraucht. (Milchwirtschafthl. Zentralblatt 5. 239—42. Juni. Proskau.)

RÜHLE.

Kenneth Somerville Caldwell und **William Holdsworth Hurtley**, *Die Destillation von Butterfett, Cocosnußöl und ihren Fettsäuren.* Bei der Dest. von Fetten und Fettsäuren im Vakuum des Kathodenlichtes wurden wesentlich andere „Siedepunkte“ beobachtet als KRAFFT (vgl. KRAFFT, LEHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 242; C. 1905. I. 493) bei seinen Verss. ermittelt hat. Diese Differenzen werden wohl so zu erklären sein, daß Fl. im hohen Vakuum überhaupt keinen Kp. haben, sondern wie eine Fl. unterhalb ihres Kp. verdampfen, wobei die Geschwindigkeit der Dampfbildung u. die zu messende Dampftemperatur außer von der Natur der Substanz noch von der Badtemperatur abhängig sind. Da nun Butterfett bei langsamer Dest. die erste Fraktion zwischen 187—210° (Badtemp. 250—270°) gibt, Tributyrin aber schon bei 107° (Bad: 127°) schnell destilliert, so kann letzteres nicht in der Butter vorhanden sein. Die Jodzahlen der verschiedenen Fraktionen des Butterfetts liegen weit unterhalb der des Trioieins, so daß auch dieses nicht in der Butter vorhanden ist; die Ölsäure scheint vielmehr auf verschiedene Glyceride verteilt zu sein u. hauptsächlich als Oleostearopalmitin vorzukommen. Das zur Verfälschung von Butter verwendete Dibutyrostearin würde die REICHERT-WOLLNYsche Zahl der ersten Butterfraktion erheblich vergrößern. Durch fraktionierte Dest. der mit Wasserdampf nicht flüchtigen SS. des Butterfettes kann man nach einmaligem Umkrystallisieren der Fraktionen zur Entfernung der Ölsäure aus Eg. Palmitinsäure u. Stearinsäure rein erhalten.

Das Fettsäuregemisch des Cocosnußöls enthält mindestens 60% Laurinsäure, die in der Butter gar nicht gefunden werden konnte. Da außer dieser noch Octyl-, Decyl- u. Myristinsäure vorhanden sind, ist eine völlige Isolierung nur durch viele Destillationen zu erzielen. Im Gegensatz zu ÜLZER (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6. 203; C. 99. II. 1142) wurden im Cocosfett auch geringe Mengen Palmitinsäure gefunden. Der Unterschied der unl. Fettsäuren der Butter u. des Cocosnußöls im Verhalten bei der Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes ist nun ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zum sicheren Nachweis selbst kleiner Mengen Cocosfett in der Butter. Denn während die SS. des Butterfettes bei 44° (Bad: 90—100°) nur einen sehr kleinen fl. Vorlauf geben, worauf die eigentliche Dest. erst bei 125—131° (Bad: 155—175°) beginnt, destilliert von den Cocosfettsäuren der größte Teil bei 92—92,5° (Bad 105—131°) u. 105—108° (Bad: 135°). Beispielsweise erhält man von den unl. Fettsäuren der Butter (100 g) bei einer Badtemp. von 141° überhaupt kein Destillat,

von den SS. des Cocosfettes (100 g) bei 131° (Bad) u. 92—92,5° (Dampf-temp.) 62 g Destillat; ein Gemisch von 90 g Butterfett und 10 g Cocosnußöl gibt ein Gemisch unl. SS., von dem 13 g bei 80—113,5° (Dampf) u. 141° (Bad) abdestillieren. (Journ. Chem. Soc. London 95. 853—61. Mai. London, E. C. St. Bartholomews Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

W. J. Baragiola und P. Huber, *Über eine bis dahin nicht beschriebene Trübung des Weines durch Ferriphosphat*. Vf. kommen auf Grund einer Reihe von Verss., die sie besonders mit einem beim Stehen an der Luft sich eigenartig trübenden Moselwein angestellt haben, zu folgenden Ergebnissen: 1. Weine können durch B. von Ferriphosphat sich trüben. 2. Die weißlichgraue Trübung tritt unter ähnlichen Bedingungen, wie das bekannte Schwarzwerden der Weine auf, nur daß hier, im Gegensatz zum Schwarzwerden, Gerbstoffmangel Voraussetzung ist. 3. Charakteristisch für die Trübung ist ihre starke Lichtempfindlichkeit, die zur Erkennung dienen kann. 4. Eine Behandlung solcher Weine ist ähnlich derjenigen schwarz werdender oder schwarz gewordener vorzunehmen, und besteht somit hauptsächlich in Gelatineschönung, eventuell unter Tanninzusatz, u. im Verschneiden mit säurereicherem Weine. (Landwirtsch. Jahrbuch d. Schweiz 1909. 319—24. Sep. v. d. Vf.)

HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Eduard Pfleger, *Experimentaluntersuchung über den Darmdiabetes*. Die Unters. führen zu dem sicheren Ergebnis, daß der peritoneale Überzug des Dünndarms, bzw. die oberflächlichen Schichten der Wand desselben eine Beziehung zum Kohlenhydratstoffwechsel haben, weil Verletzungen dieser Teile gewöhnlich Glucosurien veranlassen, die eine Reihe von Tagen anhalten können. Diese Glucosurien stehen zweifellos auf nervöser Basis. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 128. 125—35. 15/5. Bonn. Physiolog. Lab.)

RONA.

Theodor Brugsch, *Zur Stoffwechselfathologie der Gicht*. VIII. Mitteilung. *Die Harnsäure im Blute, bei der Gicht, ihre Bindungsweise, Gicht und Leukämie, die Absorption der Harnsäure durch den Knorpel und ihre Verhinderung*. Vf. wendet sich zunächst gegen die Annahme von SEO-MINKOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 75—92; C. 1908. I. 534), nach der die im Blute kreisende Harnsäure bei normalen, nicht gichtigen Individuen an Nucleinsäure gebunden wäre. Eine solche Verb. Nucleinsäure-Harnsäure besteht nicht. Im normalen Blut läßt sich durch Kochen mit 3%iger H_2SO_4 keine nachweisbare Harnsäure abspalten. Im Gichtblut sind nach gleicher Behandlung keine Purinbasen, somit auch keine Nucleinsäuren nachweisbar. Die im Gichtblut vorhandene Harnsäure kann deshalb nicht an Nucleinsäure gebunden sein. Bei der Leukämie handelt es sich aber gegenüber der Gichturikämie um eine gleichzeitig bestehende *Purinämie*. In einem Falle fanden sich auf 100 ccm Blut 10 mg Purinbasen, in einem anderen 21 mg. Die leukämische Hyperurikämie führt in der Regel nicht zu Uratablagerungen. Vf. hält es für möglich, daß die gleichzeitig bestehende Purinämie die Uratablagerung in den Knorpelgeweben hemmt. Diese Annahme konnte experimentell gestützt werden, indem gezeigt wurde, daß durch Zugabe von Aminopurinen (Adenin, Guanin) in vitro die Harnsäureabsorption im Knorpelgewebe hemmend beeinflußt wird. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 278—99. 25/3. Berlin. II. Med. Klinik der K. Charité.)

GUGGENHEIM.

Victor C. Myers, *Die Cerebrospinalflüssigkeit bei gewissen Formen von Geisteskrankheiten, mit besonderer Berücksichtigung des Kaligehaltes*. Vf. gibt einige Daten über die Zus. der Cerebrospinalflüssigkeit sowohl post mortem, als auch dem lebenden Patienten entnommen. Er konnte eine Veränderung des Salzgehaltes, besonders des Kaligehaltes, der besonders post mortem rasch anstieg, feststellen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 115—31. Mai. [6/2.] Connecticut. Hospital for the Insane-Lab.) BRAHM.

W. Roehl, *p-Aminophenylarsenoxyd contra Trypanotoxyl*. Es liegt kein Beweis vor, daß der Gesamtkomplex p-Aminophenylarsenoxyd-Eiweiß (Trypanotoxyl) von den Trypanosomen verankert wird, u. es ist daher die Annahme viel einfacher u. wahrscheinlicher, daß das p-Aminophenylarsenoxyd als solches ohne eine Eiweißkomponente von den Trypanosomen gebunden wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 496—500. 25/5. [30/4.] Frankfurt a. M. GEORG SPEYER-Haus.) PROSKAUER.

Moriz Biach, *Über „Luesnachweis durch Farbenreaktion“*. Vf. kommt bei seinen Nachprüfungen der SCHÜRMANNSchen Rk. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 616; C. 1909. I. 2008) zu denselben Resultaten wie SYMANSKI, HIRSCHBRUCH und GARDIEWSKI, Berl. klin. Wchschr. 46. 874; C. 1909. I. 2008); das Verf. gibt keine zuverlässigen Resultate. (Wien. klin. Wchschr. 22. 606. 29/4. Wien.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

F. Pilkington Sargeant, *Bäder für Schafe*. Vf. behandelt die Parasiten, welche auf Schafen, bezw. in ihrem Vließ vorkommen, die in England bestehenden Verordnungen für die Anwendung von Bädern zur Bekämpfung dieser Parasiten, sowie Zus., Konzentration und Brauchbarkeit der gebräuchlichsten, Chemikalien enthaltenden Bäder. Einzelheiten siehe Original. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 642—43. 15/5.) MACH.

Julius Stoklasa, *Die natürliche Lösung der Stickstofffrage durch Bodenimpfung*. Vf. berichtet über Verss., durch Impfung mit *Azotobacter* die Erträge der Kulturpflanzen zu steigern. Feldverss. mit Hafer, Futterrüben und Kartoffeln ergaben, daß auf den geimpften (durch mit *Azotobacter* angereicherte Impferde) Parzellen die Menge, wie die Beschaffenheit der Ernteprodd. gesteigert wurde. Nach der Ernte wurden in den geimpften Parzellen große Mengen von *Azotobacter chroococcum* gefunden. Auch bei Topfverss. mit Hafer wurde eine sehr erhebliche Ertragssteigerung an Stroh und Körnern festgestellt. Nach dem Vf. steht der Bodenimpfung wegen der billigen Anreicherung des Bodens mit Stickstoff eine große Zukunft bevor. Die Bakterien müssen im Boden hinreichende abbaufähige Kohlenhydrate und Luft vorfinden, der Boden muß gut gekalkt und ausreichend mit P_2O_5 und K_2O versorgt sein. Die Reinsache des *Azotobacter* besteht fast ganz aus P_2O_5 und K_2O . (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 128—30. 15/5. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat. der Techn. Hochschule.) MACH.

Hans Pringsheim, *Über die Verwendung von Cellulose als Energiequelle zur Assimilation des Luftstickstoffes*. Die mit *Clostridium americanum* angestellten Verss. zeigen, daß die Cellulose, oder vielmehr deren durch die Cellulosebakterien erschlossenen Abbauprodd. den N-bindenden Bakterien als Energiequelle dienen können. Die Menge des auf die Einheit der Energiequelle gebundenen „N“ übertrifft hier die bei verschiedenen Zuckerarten, Mannit u. Stärke erhaltenen Resultate.

(Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 300—4. 14/5. [Ende Januar.]
Charlottenburg. Chem. Inst. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

O. Lemmermann, H. Fischer und B. Husek, Über den Einfluß verschiedener Basen auf die Umwandlung von Ammoniakstickstoff und Nitratstickstoff. Die Vff. haben zu verfolgen gesucht, in welchem Maße die Gesamtheit der in einem Boden vorhandenen Mikroorganismen in Nährsgg. den N von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bezw. NaNO_3 , in Eiweiß zu verwandeln vermögen. Nach den Verss. wurden beide N-Formen in erheblichen Mengen in Eiweiß-N übergeführt, der NH_3 -N mehr als der Nitrat-N. Das so entstandene Eiweiß wurde bald wieder zers. Zur richtigen Beurteilung der Umwandlung der N-Verbb. muß der Vorgang möglichst schrittweise verfolgt werden. Durch Ggw. von CaCO_3 wurde die Eiweißbildung aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ deutlich, doch nicht sehr erheblich, die aus Nitrat-N, wenn überhaupt, in geringerem Grade gefördert. Durch Beigabe von BaCO_3 wurde die B. von Eiweiß aus Nitrat-N bedeutend gesteigert, die aus Nitrat-N beträchtlich verringert. Magnesiumcarbonat verringerte die Umwandlung des NH_3 -N in Eiweiß. Durch Ggw. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde die B. von Eiweiß bei beiden N-Formen herabgedrückt. Die beobachtete Minderwrkg. des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gegenüber dem Salpeter kann möglicherweise zum Teil ihre Ursache in einer vorübergehenden größeren Festlegung des NH_3 haben. Die Verss. sprechen nicht dafür, daß die Minderwrkg. des NH_3 -N durch die Annahme einer NH_3 -Verflüchtigung unter der Einw. von CaCO_3 in allen Fällen ausreichend erklärt wird, vielmehr können auch die übrigen hierbei in Betracht kommenden Faktoren eine Rolle spielen. (Landw. Vers.-Stat. 70. 317—34. 31/5. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat. u. Inst. f. Versuchsw. u. Bakteriolog. an d. Landw. Hochschule.) MACH.

H. Fischer, Über den Einfluß des Kalks auf die Bakterien eines Bodens. In Bodenproben, welche in lufttrockenem Zustande mit Aufschwemmungen des frischen Bodens durchknetet und nach einiger Zeit mit steigenden Mengen CaO , bezw. CaCO_3 versetzt wurden, wurde die Bakterienzahl durch schwache Gaben von CaO (0,1—0,3%) vorübergehend herabgedrückt, um bald ganz bedeutend zuzunehmen. Bei stärkeren CaO -Gaben verlängerte sich die störende Wrkg., bis dann in allen Fällen eine noch weit stärkere Bakterienvermehrung einsetzte. Die Düngungen mit CaCO_3 zeigten ein weit geringeres Anschwellen der Keimzahl, die auch im Beginn der Entw. nicht zurückging. Der Ätzkalk scheint daher nicht nur durch Säurebindung, wie auch das Carbonat, sondern noch in besonderer Weise, wohl als Reizmittel, auf das Bakterienleben einzuwirken. (Landw. Vers.-Stat. 70. 335—42. 31/5. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat. u. Inst. f. Versuchsw. u. Bakteriolog. an der Landw. Hochschule.) MACH.

J. M. Van Bemmelen, Die Verwitterung der Tonböden. II. Abhandlung. *Vulkanische Tonböden auf Java.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 221—36. 14/5. — C. 1909. I. 1436.) HENLE.

K. Andrlik und J. Urban, Über Düngung mit Natriumchlorid zur Zuckerrübe. Nach einer Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Tatsachen betreffs der Gültigkeit der PELLET-SAILLARDSchen Regel, daß mit steigendem Natrongehalt der Zuckergehalt der Rüben abnimmt, diskutieren die Vff. die Möglichkeit einer *Düngung von Zuckerrüben mit Kochsalz* und kommen zu dem Schluß, daß eine Kochsalzdüngung nicht unbedingt schädlich wirken müsse, solange sie keine Zunahme des Natrongehaltes in der Wurzel und in der ganzen Pflanze hervorruft. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 477—85. Mai. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

H. Briem, *Beitrag zur möglichen Erntepronose bei der Zuckerrübe*. Bei dem großen Einfluß, den die Witterung auf die Zuckerrübenenernte ausübt, dürfte es sich im Interesse der Zuckerfabriken empfehlen, genaue Beobachtungen über Niederschlagsmenge u. Sonnenscheindauer während der einzelnen Vegetationsperioden der Zuckerrüben anzustellen, um daraus schon vor der Ernte einen Schluß auf die Qualität des zu erwartenden Rübenetrages abzuleiten. v. RÜMKER (Mitteilungen der landw. Institute d. Univ. Breslau 4. Heft 5) hat in den letzten 5 Jahren in analoger Weise für Futterrüben aus den Witterungsbeobachtungen Prognosen gestellt, welche sehr gut mit den tatsächlichen Ernten übereinstimmen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 489—95. Mai. Rübenzuchtstation v. WOHANKA & Co.) MEISENHEIMER.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Görgey, *Eine neue Apatitvarietät aus Elba*. In der Grube Speranza bei San Piero in Campo findet sich in einem Turmalinpegmatit zusammen mit Zeolithen ein schön violetter Apatit, der nach einer Prismenfläche tafelig entwickelt ist und dadurch einen monoklinen Habitus erhält. Auch eigentümliche Zwillinge (scheinbar nach einer Pyramidenfläche) wurden beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 337. 1/6. Wien.) ETZOLD.

Rudolf Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate*. VII. *Zur Ihleit- und Janositfrage*. Vf. gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Wegen der ungleichen Löslichkeit der Ferrisulfate (auch der natürlichen) in A. ist derselbe ein vorzügliches Mittel zur Prüfung ihrer Reinheit. — 2. Neben dem Copiapit (empirische Formel $[\text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21} + 18\text{aq.}]$ oder $[(\text{HO})_2\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_5 + 17\text{aq.}]$) gibt es noch eine zweite copiapitähnliche Substanz von der stöchiometrischen Zus. $[(\text{HO})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4 + 13\text{aq.}]$, die Vf. als β -Copiapit von dem gewöhnlichen α -Copiapit unterscheidet, und die vielleicht mit dem *Misy* vom Ramelsberg identisch ist. — 3. Verss. mit Aceton machen es wahrscheinlich, daß alle Ferrisulfatleg. selbst im konz. Zustande hydrolytisch gespalten sind, u. zwar solche von Ferritetrasulfat $[\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{15}]$ in $[\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}]$ und H_2SO_4 , solche von Ferritrisulfat $[\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12}]$ in $[(\text{HO})\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4]$ und H_2SO_4 , endlich solche von β -Copiapit $[(\text{HO})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4]$ in $[(\text{HO})_2\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_5]$ und H_2SO_4 . — 4. Dieselben Verss. lassen vermuten, daß der Bestand der Moleküle der einzelnen Ferrisulfate in konz. Lsgg. von dem Mengenverhältnis der hydrolytisch abgespaltenen zu der im Ferrisulfatmolekül gebundenen Schwefelsäure abhängig sei. Es würde dann, wenn der Exponent dieses Verhältnisses gleich ist $\frac{1}{15}$, in der Lsg. nur α -Copiapit bestehen, ist er $\frac{1}{8}$, dann würde nur β -Copiapit, und ist er $\frac{1}{3}$, so würde nur Coquimbit bestehen. Nahe dem Werte 1 kann auch das Ferritetrasulfatmolekül in der Lsg. bestehen. — 5. Von ungleich größerem Einflusse auf die Natur des sich abscheidenden Salzes ist jedoch die Konzentration der ungebundenen Schwefelsäure, mit deren Zunahme immer schwefelsäurereichere Moleküle bestandfähig werden. Bis jetzt konnte nur festgestellt werden, daß sich aus einer Lsg. mit der durch die Formel $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6,35\text{aq.}$ ausdrückbaren Schwefelsäurekonzentration Ferritetrasulfat, dagegen aus einer Lsg. mit kleinerer Schwefelsäurekonzentration als $\text{H}_2\text{SO}_4 + 7,25\text{aq.}$ nur Copiapit ausscheidet. — 6. Wegen der hydrolytischen Zers. einerseits und wegen der geringen Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen Schwefelsäure andererseits scheidet sich aus einer Lsg. von der empirischen Zus. $\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + x\text{aq.}$ zuerst nur Copiapit ab. Erst wenn fast alles Eisen als Copiapit abgeschieden ist, erreicht die Konzentration der hydrolytisch abgeschiedenen Schwefelsäure eine solche Größe, daß nun die Umwandlung eines Teiles des Copiapitabsatzes in Coquimbit und Ferritetrasulfat

stattfinden kann. — 7. Die Unterss. ergaben keinen Anhaltspunkt für den Bestand einer janositähnlichen Verb. Ja es wird sogar wahrscheinlich, daß auch der Ihleit, worüber allerdings erst Unterss. an den natürlichen VV. endgültigen Aufschluß geben können, keine mineralogische Existenzberechtigung hat. (*Ztschr. f. Kystallogr.* 46. 427—53. 8/6. Czernowitz.) ETZOLD.

H. Backlund, *Über die Olivvingruppe*. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 515; C. 1909. I. 1942.) Da die Olivvingruppe als eine isomorphe Reihe von zwei bestimmten Komponenten betrachtet wird, hat Vf. versucht, aus der Veränderlichkeit optischer Konstanten auf die chemische Zus. zu schließen. Auf Grund einer größeren Anzahl von Analysen verschiedener Olivine und entsprechender Brechungskoeffizienten nach einer Hauptrichtung wurden Kurven gezeichnet, aus denen sich ergibt, daß einer Änderung des Brechungskoeffizienten um $\pm 0,001$ eine Änderung der chemischen Zus. um $\pm 1\%$ der anderen Komponente entspricht. Andere optische Konstanten, z. B. die Veränderlichkeit des Winkels zwischen den optischen Achsen, sowie der Doppelbrechung eignen sich weniger zu einer Best. der chemischen Zus. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 600—1. 15/5. [15/4.]) FRÖHLICH.

Chr. Mezger, *Die Entstehung des Grundwassers*. Die über die Herkunft des Grund- u. Quellwassers aufgestellten Theorien, die „Sickertheorie“ u. die „Kondensationstheorie“, entbehren beide einer strengen, überzeugenden Begründung. Messungen der Ausflußmengen einer größeren Anzahl von Quellen ergaben nun im Verein mit Aufzeichnungen über die tägliche Wasserförderung aus einer etwa 200 m tiefen Erzgrube u. in voller Übereinstimmung mit den Beobachtungen der meteorologischen Stationen in Bayern, daß bei dem Vorgang der Grundwasserbildung ein bisher nicht beachteter Faktor in überwiegenderem Maße beteiligt sein muß. Als solcher erwiesen sich die Spannungsunterschiede des atmosphärischen Wasserdampfes. Mit der Bodenwärme müssen auch die Spannungen des im Boden enthaltenen Wasserdampfes sich ändern, und es sind die Schwankungen der Grundwasserstände und der Quellenausflüsse unter normalen Verhältnissen als die unmittelbare Folge von Änderungen der Dampfspannungen im Boden oder in der äußeren Atmosphäre anzusehen. (*Journ. f. Gasbeleuchtung* 52. 476—79. 29/5. 497—500. 5/6. Metz.)

HENLE.

Analytische Chemie.

Peter Pooth, *Ein Beitrag zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Salpetersäure nach M. Busch mittels Nitrons*. Vf. bestätigt ebenso wie andere Autoren die Brauchbarkeit der Nitronmethode von BUSCH; er empfiehlt jedesmal nur geringe Menge Lsg. herzustellen u. diese vor Licht geschützt aufzubewahren. Ersetzt man die Schwefelsäure beim Ansäuern durch Salzsäure, was bei Unters. der Nitrate der alkal. Erden von Wichtigkeit ist, so war erst dann ein Verlust in der Analyse festzustellen, wenn auf 0,1 g des Nitrats mehr als 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl angewendet werden. (*Ztschr. f. anal. Ch.* 48. 375—76. Juni. Wiesbaden. Lab. FRESSENIUS.)

DITTRICH.

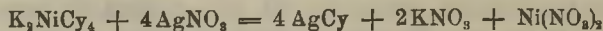
Vincenzo Borelli, *Bestimmung des Thoriums im Monazitsand*. Vf. bespricht zunächst kurz die bisher gemachten Vorschläge zur Thorbest. im Monazitsand. Die Analyse zerfällt in a) Zers. des Monazitsandes. Seine Widerstandsfähigkeit ist sehr verschieden. Die Zers. gelingt am leichtesten durch H_2SO_4 , mit oder ohne HF, besser als mit NaF und $KHSO_4$, wie es BENZ (*Ztschr. f. angew. Ch.* 1902. 297; C. 1902. I. 1132) empfiehlt. Denn man vermeidet bei Anwendung von H_2SO_4 (+ HF) einen Angriff des Platintiegels, weiter die Beimischung fremder Bestandteile und

vermag die Zersetzungsprodd. leichter in W. zu lösen und kann größere Substanzmengen zur Probe verwenden. b) Lösung des Zersetzungsprodukts. Die von METZGEB (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 901; C. 1902. II. 1391) und NEISH (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 780; C. 1904. II. 848) angegebenen Vorsichtsmaßregeln sind überflüssig. c) Fällung der Oxalate der seltenen Erden. Man folgt am besten den Angaben von BENZ. d) Umwandlung der Oxalate in Nitrate. Vf. hat zunächst die Oxydation der Oxalsäure mit KMnO_4 , HNO_3 , D. 1,4, Königswasser, Brom in saurer Lsg., H_2O_2 und durch Elektrolyse, sodann die der Oxalate der seltenen Erden studiert. e) Abscheidung des Thoriums von den anderen Elementen.

Auf Grund seiner Vorstudien empfiehlt Vf. folgenden Analysengang: Etwa 2 g feingepulverter Monazitsand werden im Platintiegel, der in einem geräumigen Porzellantiegel mittels eines Asbestringes befestigt ist, mit 5 ccm H_2SO_4 , D. 1,84, und zweckmäßig einigen Tropfen HF allmählich erhitzt derart, daß in 1—2 Stdn. die HF und in 4—5 Stdn. die H_2SO_4 verdampft ist. Nach dem Abkühlen löst man die M. zum größten Teile mittels eines Spatels, zerdrückt in etwa 10 ccm HCl 1:1, verd. mit W. auf 50—60 ccm und dekantiert nach einigem Stehen die klare Fl. Man füllt den Tiegel zur Hälfte mit konz. HCl (2:1), erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade, dekantiert, digeriert noch einmal mit HCl , wäscht sorgfältig und kocht dann die ganze Fl. $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem sd. Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit W. und Absetzen filtriert man, erhitzt von neuem mit konz. HCl , verd., filtriert und wiederholt diese Operation drei- bis viermal, bis in der Schale nur ein geringer weißgrauer Rückstand, unl. in angesäuertem W., bleibt. Man hat immer darauf zu achten, daß der Anschluß des Monazitsandes ein vollständiger ist, und daher unter Umständen den Rückstand einer neuen Behandlung mit H_2SO_4 und HF zu unterziehen. Die vereinigten Filtrate (etwa 300 ccm) werden zum Kochen erhitzt, die vorhandene freie S. wird zum größten Teile mit NH_3 neutralisiert, zur sd. Lsg. wird kryst. Ammoniumoxalat bis zur vollständigen Fällung der seltenen Erden gefügt, darauf wird nach mehrstündigem Stehen dekantiert und mit einer verd. Ammoniumnitratlg. gewaschen. Man behandelt sodann das Filtrat mit 15—20 ccm sd. HNO_3 , 1:1, wäscht wiederholt mit W., erhitzt bis fast zum Sieden und läßt eine fast n. KMnO_4 -Lsg. zutropfen. Die Oxydation der Oxalate ist beendet, wenn die völlig klare Fl. eine dauernde Rosafärbung annimmt. Nach kurzem Erhitzen fügt man verd. NH_3 bis zur schwach sauren oder neutralen Rk. und erhitzt nach Zusatz von 10 ccm einer 3%ig. reinen H_2O_2 -Lsg. einige Minuten auf 60—80°. Das Thorperoxyd scheidet sich als flockiger Nd. ab, wird dann filtriert und mit verd. Ammoniumnitratlg. gewaschen. Der Niederschlag wird von Cer und anderen Verunreinigungen durch eine nochmalige Behandlung mit H_2O_2 befreit. Schließlich wägt man nach dem Glühen als ThO_2 . Falls die Ggw. von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ störend wirken würde, benutzt man zur Oxydation der Oxalate statt KMnO_4 , H_2O_2 oder aber elektrolysiert in salpetersaurer Lsg. Eine in der angedeuteten Weise ausgeführte Th-Best. dauert nur 4—5 Stdn. (Gaz. chim. ital. 39. I. 425—48. 27/4. 1909. [16/11. 1908.] Turin. Elektrochem. Lab. d. Polytechn.) ROTH-Cöthen.

Jean A. Sanchez, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt*. Versetzt man eine konz., neutralisierte Lsg. von Ni- u. Co-Salzen mit einer KCN-Lsg., so erhält man bekanntlich nach vorübergehender B. eines Nd. eine Lsg. der Doppelcyanide. Dampft man diese Lsg. an der Luft zur Trockne, so oxydiert sich das Kobaltosokaliumcyanid, K_2CoCy_6 , zur Kobaltiverb., $\text{K}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{13}$, während das Nickelkaliumcyanid unverändert bleibt. Dieses Kobaltikaliumcyanid bildet mit AgNO_3 einen in h. W. und verd. SS. unl., kompakten, körnigen Nd. von

der Zus. $K_6Co_3Cy_{12} + 6KNO_3 + Ag_6Co_3Cy_{12}$, während das Nickelkaliumcyanid, K_2NiCy_4 , gemäß der Gleichung:



in Silbercyanid und Nickelnitrat gespalten wird. Das gesamte Ni geht in das Filtrat über. — Man löst das auf übliche Weise erhaltene Gemisch von Nickel- u. Kobaltsulfid in Königswasser, dampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand in möglichst wenig h. W. wieder auf, setzt so viel 10%ig. KCN-Lsg. zu, bis der anfangs entstandene Nd. wieder in Lsg. gegangen ist, u. dampft die Lsg. im Sandbade unter fortwährendem Rühren zur Trockne. Man löst die trockene M. darauf in 20 ccm h. W., gibt 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. im Überschuß (das Zehnfache der zugesetzten KCN-Lsg.) hinzu, erhitzt die Fl., wäscht den gelblichweißen, kompakten Nd. durch Dekantieren aus, fällt aus der das $Ni(NO_3)_2$ und überschüssige $AgNO_3$ enthaltenden Fl. das letztere durch eine genügende Menge 14%ig. KBr-Lsg. aus, entfernt das $AgBr$ durch Filtrieren und verdünnt das Filtrat mit h. W. auf 300 ccm.

Diese Nickelnitratlsg. macht man mit KOH oder NaOH alkal., erhitzt die Fl., oxydiert das $Ni(OH)_2$ durch Bromwasser zu $Ni_2(OH)_6$, kocht die Fl. 10–15 Min., filtriert den Nd. ab und bestimmt in ihm das Ni gravimetrisch oder volumetrisch. Im letzteren Falle erhitzt man den Nd. samt Filter mit 20 ccm W. auf 60–70°, setzt 5 ccm 20%ige KJ-Lsg. und 5 ccm 20%ig. H_2SO_4 zu und titriert das gemäß der Gleichung: $Ni_2O_3 + 2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NiO + H_2O + 2J$ freigemachte Jod; 1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlsg. = 0,000586 g Ni. — Um auch das Co zu bestimmen, fällt man vor dem obigen Verf. zur Best. des Ni die beide Metalle enthaltende Lsg. durch ein Alkali, oxydiert die Fl. durch Bromwasser, erhitzt zum Sieden, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn aus, trocknet, glüht und wägt. Man erhält so das Gewicht der beiden Sesquioxide $Ni_2O_3 + Co_2O_3$. Man löst dieses Gemisch in HCl, überführt es in die Cyanide u. verfährt weiter wie oben angegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 641–47. 5/6.) DÜSTERBEHN.

O. Kellner, *Zur Untersuchung des phosphorsauren Futterkalks*. Auf Grund von Unterss. des Vfs. und von gemeinsamen Unterss. der landwirtschaftlichen Versuchstationen Bonn, Braunschweig, Breslau, Hohenheim, Marburg, Möckern u. Pommitz kann zur Best. der citratlöslichen P_2O_5 in phosphorsauerm Futterkalk, bezw. zur Unterscheidung des gefällten phosphorsauren Futterkalks von Fabrikaten anderer Art folgendes Verf. zur Anwendung kommen: Von der fein zerriebenen Substanz bringt man 2,5 g in eine trockene Flasche von ca. 400 ccm Inhalt, übergießt mit 250 ccm PETERMANN'Scher Citratlsg. und schüttelt in genau gleicher Weise und unter denselben Verhältnissen wie die Thomasphosphatmehle $\frac{1}{3}$ Stde. im Rotierapp. Die Lsg. gießt man, ohne zu verdünnen, durch ein trockenes Filter, kocht 50 ccm = 0,5 g Substanz mit 20 ccm konz. HNO_3 und 50 ccm W. 10 Minuten lang und fällt die P_2O_5 in der üblichen Weise. (Landw. Vers.-Stat. 70. 471–80. 31/5.)

MACH.

S. Fokin, *Bestimmung der Wasserstoffzahl als Methode zur Bestimmung des ungesättigten Charakters organischer Verbindungen analog der Jodzahl nach v. Hübl und Wijs*. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 337–48. — C. 1908. II. 2039.) BLOCH.

G. Denigès, *Sehr empfindliche Reaktionen der Milchsäure und Glykolsäure*. Milchsäure zerfällt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 im Wasserbade in Acetaldehyd, CO u. W. Der gebildete Acetaldehyd läßt sich mit Hilfe von Guajacol oder Kodein leicht nachweisen. Man erhitzt 0,2 ccm der Milchsäurelsg., welche nicht mehr als 2% dieser S. enthalten darf, und 2 ccm H_2SO_4 , D. 1,84, 2 Minuten im sd. Wasser-

bade, läßt erkalten u. setzt 1—2 Tropfen einer 5%ig. alkoh. Guajacol- oder Kodeinlsg. hinzu. — Im ersteren Falle erhält man eine rosa bis fuchsinrote, im letzteren Falle eine gelbe bis dichromatrote Färbung. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt etwa 0,01 mg Milchsäure. — Unter den gleichen Bedingungen, aber bei höherer Temp., zerfällt die Glykolsäure in Formaldehyd, CO u. W. Zum Nachweis des Formaldehyds dienen Guajacol, Kodein oder p-Kresol in 5%ig. alkoh. Lsg. Man erhitzt 2—10 mg Glykolsäure mit 0,2 ccm W. und 2 ccm H_2SO_4 , D. 1,84, vorsichtig über freier Flamme bis zum Auftreten einer ziemlich raschen Entw. kleiner Gasblasen, läßt erkalten und setzt 1 Tropfen der Kodeinlsg. hinzu, worauf sofort eine gelbliche Färbung auftritt, die rasch in ein intensives Violett übergeht. Bei den beiden anderen Reagenzien setzt man dem Gemisch von Glykolsäure und H_2SO_4 vor dem Erhitzen 1—2 Tropfen der alkoh. Guajacol- oder p-Kresollsg. und 1 ccm Eg. hinzu und erhitzt dann über freier Flamme. p-Kresol liefert eine grüne bis braungüne, Guajacol eine violette Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 647—49. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Das Methylglyoxal, ein allgemeines Farbenreagens in der analytischen Chemie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 422; C. 1909. I. 1198.) Das Methylglyoxal kondensiert sich allein oder in Ggw. von naszierendem Brom mit einer großen Anzahl cyclischer Verbb. zu Farbstoffen. Zur Darst. des Methylglyoxalreagens erhitzt man eine Lsg. von 0,6 ccm Brom in 100 ccm W. u. 20 ccm einer 5%ig. wss. Glycerinlsg. 20 Min. im sd. Wasserbade, kocht die Fl. 5—6 Min., um das Brom völlig zu verjagen, u. das Volumen auf etwa 100 ccm zu reduzieren, läßt erkalten, setzt 20 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und destilliert 50 ccm ab. Man mischt 0,4 ccm dieses Reagens mit 2 ccm konz. H_2SO_4 , D. 1,84, trägt einige mg, bezw. 2 Tropfen der betreffenden Substanz ein und beobachtet die auftretende Färbung. In einigen Fällen empfiehlt es sich, nach 2 Min. langer Einw. 2—4 ccm Eg. zuzusetzen, bezw. nach 1—2 Min. 1 ccm Eg. zuzufügen und zum Sieden zu erhitzen. Bisweilen verfährt man derart, daß man die Substanz in 2 ccm Eg. löst, 1 ccm H_2SO_4 und 1 ccm Reagens zusetzt. — Dort wo die Rk. in Ggw. von naszierendem Brom ausgeführt wird, mischt man 0,1 ccm einer 4%ig. KBr-Lsg. mit 0,4, bezw. 0,2 ccm Reagens und 2 ccm H_2SO_4 , D. 1,84 und trägt in das Gemisch einige mg, bezw. 1—2 Tropfen der Substanz ein. So gibt z. B. *Thiophen* in Ggw. von naszierendem Brom eine rote, weiterhin eine violette, blaue bis grüne Färbung bei Mengen von 1—0,001 mg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 649—51. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

H. Lührig, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis. 1. Best. des Wassergehaltes der Butter.* Vf. benutzt zur Feststellung des Wassergehaltes der Butter den FUNKEschen App. „Perplex“ u. zwar werden 10 g der zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung des W. vorher emulgierten Butter über kleinen Spiritusflämmchen bis zur beginnenden Bräunung erhitzt und der Metallbecher nach völligem Erkalten gewogen. Darauf wird zur Kontrolle nochmals bis zum Auftreten von Fettdämpfen erhitzt u. wieder gewogen. Mit dieser Wasserbestimmung läßt sich die Best. von NaCl verbinden, indem man den erwärmten Becherrückstand 4—5 mal mit je 10 ccm Ä. aufnimmt u. filtriert. Das Filter wird mit Ä. nachgewaschen, dann der Rückstand mit w. W. ausgelaugt, die NaCl-Lsg. auf 200 ccm aufgefüllt u. in 50 ccm davon das Cl bestimmt.

2. *Zur Best. der Cadmiumzahl nach Paal und Amberger.* (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 17. 23; C. 1909. I. 588.) Vf. hat diese Methode nachgeprüft u. dabei einige Fehlerquellen entdeckt, folgende Punkte hebt er besonders hervor: Für die Erzielung gleicher Werte ist ein gleichmäßiger Gang der Dest. unbedingt erforderlich. Bei der Neutralisation der eingeengten und in die Zylinder

übergespülten alkal. Fl. scheint eine geringe alkal. Rk. weniger von Einfluß zu sein, als ein geringer Säureüberschuß, der zu niedrige Werte zeitigt. In bezug auf die Resultate möchte Vf. vorläufig eine Analysenlatitüde bis 10 mg zugestanden wissen; auch sind Doppelbest. unerläßlich. Zum Schluß teilt Vf. noch eine Reihe von Analysenresultaten mit und bestätigt die Erscheinung, daß durch Rübenblattfütterung erzeugte Milchfette erhöhte Cadmiumzahlen zeigen. (Pharm. Zentralhalle 50. 441—46. 3/5. [Mai.] Breslau.)

HEIDUSCHKA.

W. J. Baragiola, *Wein und Obstwein nach den Vollziehungsverordnungen zum neuen schweizerischen Lebensmittelgesetz*. Vf. gibt einige erläuternde Bemerkungen zu den am 1. Juli d. J. in Kraft tretenden Best. über den Verkehr mit Weinen u. Obstweinen, wie die Praktiker (Produzenten u. Händler) mit den neuen Gesetzeseinrichtungen sich abzufinden haben. (Schweiz. Ztschr. f. Obst- u. Weinbau 1909. Juni. Sep. v. Vf. 16 Seiten.)

HEIDUSCHKA.

H. Runne, *Zur Prüfung des Traganth*. Einen Zusatz an Stärke weist man am besten im Filtrerrückstand des mit W. verd. Traganthschleimes nach. Dann, nachdem sich gezeigt hat, daß sich die im Traganth natürlich vorkommende Stärke mit $\frac{1}{10}$ -n. J.-Lsg. nicht für das bloße Auge sichtbar blau färben läßt, kann eine blauschwarze Färbung, die durch dieses Reagens im Filtrerrückstand entsteht, nur auf Stärke- oder Stärkekleisterzusatz gehen, u. es läßt sich so ein Zusatz von 10% Stärke deutlich erkennen. — Dextrin läßt sich durch die Probe des D. A.-B. IV nicht nachweisen, dagegen ebenso wie Stärke, u. Mk. erkennen. — Zum Nachweise einer Verfälschung des Traganth mit Gummi arabicum mischte Vf. Traganthpulver mit 10% gepulvertem Gummi arabicum u. stellte hiervon einen Schleim (1:30) her. In diesem Schleim ließ sich die Oxydase mit Guajakharztinktur innerhalb 3 Stdn. durch Blaufärbung des Schleimes leicht nachweisen, diese Färbung trat auch schon bei einem 1%ig. Gummizusatz ein. Innerhalb 3 Stdn. blieb unverfälschter Traganth mit Guajakharzlg. rein weiß, eine Blaufärbung trat erst nach 10 Stdn. ein. Sobald die Oxydase im Gummi arabicum (bei 120°) zerstört ist, verhält sich dieses wie Traganth und ist unempfindlich gegen Guajakharzlg.. Der Nachweis des Gummi arabicum im Traganth läßt sich demnach nicht erbringen, wenn zur Fälschung Gummi verwandt wird, in dem die Oxydase durch Erhitzen zerstört ist. (Apoth.-Ztg. 24. 389—91. 29/5. Braunschweig. Pharmaz. Inst. d. techn. Hochschule.)

HEIDUSCHKA.

J. Habermann, *Über die Verwendung der Kopierpresse bei Ermittlung von Schriftfälschungen*. (Richtigstellung.) Vf. wendet sich gegen die in von DENNSTEDT und VOIGTLÄNDEE in BAUMERTS Lehrbuch der gerichtlichen Chemie (S. 96) irr-tümliche Auffassung seiner mit ÖSTERREICHER (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 725; C. 1902. I. 144) gemachten Verss. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 370—71. Juni. Brünn. Deutsche techn. Hochschule.)

DITTRICH.

O. Binder, *Zur Verkokungsprobe*. Vf. wandte die bisher nur bei *Unters. von Kohlen* benutzte Verkokungsprobe (Erhitzen von 1—2 g Kohle im geschlossenen Platintiegel über vollem Bunsenbrenner) auch auf andere organische Körper an u. erhielt auf diese Weise z. B. bei gleich zusammengesetzten Körpern wie Gummi, Stärke, Dextrin ganz verschiedene Werte an *Koks*, auch die Form des hinterbliebenen Koks-kuchens war eine verschiedene. Er hofft, durch weitere Verfolgung seiner Verss. Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, unter welchen Bedingungen fester Kohlenstoff abgeschieden wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 372—75. Juni. Wiesbaden. Lab. FRESENIUS.)

DITTRICH.

Technische Chemie.

G. Oesten, *Neuerung in der Konstruktion offener Sandfilter zur Wasserversorgung.*

Beschreibung eines Sandfilters, welches sich von den verbreiteten englischen Sandfiltern dadurch unterscheidet, daß sich an Stelle des Steinunterbaus ein Wasserkörper befindet, der einen vollkommen gleichmäßigen Abzug des filtrierten Wassers aus dem Filterkörper gewährleistet. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 453—54. 22/5. Berlin.)
HENLE.

L. Max Wohlgemuth, *Der gegenwärtige Stand der Stickstofffrage.* Überblick über den Stand der Arbeiten auf dem Gebiete der Gewinnung von Stickstoffverbb. aus atmosphärischer Luft. (Stahl u. Eisen 29. 729—32. 19/5. Essen.)
HENLE.

B. Tollens, *Über die behauptete Durchlässigkeit des Glases für Joddampf.* Wie STOCK, HEYNEMANN (S. 73) hat auch Vf. die Angabe von ZENGHELI (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 341; C. 1909. I. 614), daß Glas für Joddampf durchlässig sei, nicht bestätigt gefunden. Vf. schmolz ca. 1 g Jod in ein dünnwandiges Probierrohr und stellte dieses, zugleich mit einem polierten Silberblech, in eine Stöpselflasche. In Zwischenräumen von je 1—5 oder 7 Tagen wurde das Probierrohr gewogen; nach 2 Monaten war noch keine Abnahme festzustellen; das Ag-Blech hatte seinen Glanz nicht vermindert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2013. 12/6. [26/5.])
JOST.

H. Kappen, *Über die Veränderungen des Kalkstickstoffs und des Stickstoffkalkes beim Lagern und die Methode zu ihrer Bestimmung.* Nach den vom Vf. durchgeführten Verss. waren bei sachgemäßer Lagerung von Kalkstickstoff u. Stickstoffkalk in größeren Mengen keine N-Verluste nachzuweisen. Der beim Kalkstickstoff beim Lagern während wärmerer Witterung (August-Dezember) beobachtete geringe Rückgang des Gehaltes an Cyanamid-N trat bei der Lagerung in kälterer Jahreszeit (Dezember-April) nicht ein. Hervorgerufen wird diese Veränderung wahrscheinlich durch den Übergang des unter der Einw. von W. u. CO₂ abgespaltenen Cyanamids in Dicyandiamid; das Dicyandiamid ließ sich in längere Zeit gelagerten und stärker zersetzten Proben der Düngemittel leicht nachweisen. Das in etwas abgeänderter Form benutzte Titrationsverfahren PEROTTI (Gaz. chim. ital. 35. II. 228; C. 1905. II. 1053) zur Best. des Cyanamid-N ist bei reinen Verbb. quantitativ. Gute Übereinstimmung zwischen dem Cyanamid-N und dem Gesamt-N ergab sich auch bei einer älteren Probe von Kalkstickstoff u. Stickstoffkalk in Stücken; bei neuen Proben der Düngemittel in Stückform und ebenso bei allen Handelswaren wurde diese Übereinstimmung vermißt, ein Widerspruch, dessen Aufklärung noch weiterer Unterss. bedarf. (Landw. Vers.-Stat. 70. 445—69. 31/5. Jena. Agrik.-chem. Abt. d. landw. Vers.-Stat.)
MACH.

John A. Mathews, *Stahllegierungen für die Konstruktion von Automobilen.* Schilderung der Eigenschaften der wichtigsten Stahllegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Automobilindustrie. (Journ. Franklin Inst. 167. 379—97. Mai.)
HENLE.

E. Pannain, *Über die Strukturänderungen der silberhaltigen Münzlegierungen während der Bearbeitung.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 668; C. 1909. I. 696.) Die Vorbehandlung des Münzsilbers unterscheidet sich von der der Bronze hauptsächlich dadurch, daß man das Silber vor und nach der ersten Reihe von Walzungen langsam in Luft abkühlen läßt, statt das Metall in W. ab-

zuschrecken. Die mittlere Zus. ist 83,29% Ag, 16,53% Cu. Die polierten Metallstücke werden mit k. konz. HNO₃ stark geätzt. Die Komponenten, große, weiße Krystalle von fester Lsg. von Cu in Ag, umgeben von dunklem Eutektikum, heben sich deutlich ab; nur die Struktur wird im Laufe der Behandlung immer feiner und gleichmäßiger; jede Manipulation zeichnet sich deutlich ab. Jedes Walzen verlängert die Krystalle, jedes Erhitzen macht die Struktur regelmäßiger; das Prägen zerkleinert die Krystalle. Da eine geprägte und eine nur gegossene Legierung eine ganz verschiedene Struktur haben, läßt eine mikroskopische Unters. *Münzfälschungen* erkennen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 523—25. 16/5*.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Allner, *Zur Frage der Teerverwertung*. Der durch geringen Naphthalin Gehalt u. hohen Ölgehalt ausgezeichnete *Vertikalofenteer* stellt ein vorzügliches Mittel zur *Naphthalinentfernung* in solchen Gasanstalten dar, welche nicht mit Vertikalöfen ausgerüstet sind, also noch ein naphthalinreiches Gas produzieren. Ein weiteres Verwendungsgebiet des Vertikalofenteers u. anderer Teere ist die Ausnutzung ihres Heizwertes zur Feuerung von Dampfkesseln u. Retortenöfen; für den kohlenstoffarmen, leichtflüssigen u. leicht von Wasser zu befreienden Vertikalofenteer dürfte endlich noch seine Verwendung in Gasmotoren in Frage kommen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 490—93. 5/6. Dessau.)

HENLE.

Rud. Terhaerst und **H. Trautwein**, *Zur Mischgaserzeugung in der Steinkohlengasretorte*. Auf die Ausführungen von GEIPERT (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 365; C. 1909. I. 1732) ist zu erwidern, daß beim nassen Vertikalofenbetrieb der Aufwand an Unterfeuerung höher ist als bei trockenem Betriebe. Eine endgültige Klärung der zweifelhaften Fragen kann nur von weiteren praktischen Verss. erwartet werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 493—94. 5/6. Nürnberg.)

HENLE.

Thomas W. Rolph, *Theorie und Praxis der Beleuchtung*. Besprechung der bei Herst. von Beleuchtungsanlagen zu berücksichtigenden Gesichtspunkte. (Journ. Franklin Inst. 167. 362—78. Mai.)

HENLE.

E. Klebert, *Leuchtfener und Nebelsignale*. Durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Schilderung einer Reihe von Anlagen auf dem Gebiete des Seezeichenwesens. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 445—50. 22/5. 466—70. 29/5. Karlsruhorst b. Berlin.)

HENLE.

William Drory, *Abführung der Heizgase von Gasheizöfen*. Die Abführung der Heizgase von Gasöfen in besondere Schornsteine bringt eine erhöhte Explosionsgefahr mit sich, welche nicht besteht, wenn die Abgase durch die durch größeren Querschnitt u. demgemäß auch durch höheren Luftgehalt ausgezeichneten Küchenschornsteine abgeleitet werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 470—71. 29/5. Frankfurt a. M.)

HENLE.

J. Mayer, *Die Cereisen- und Explosivpillenzündung bei Sicherheitslampen*. Verss. mit der Cereisenzündvorrichtung Patent Dr. FILLUNGER u. mit Explosivzündpillen haben ergeben, daß beiden Zündarten noch eine gewisse Gefahr anhaftet, die darin besteht, daß bei Betätigung der Zündvorrichtung feine Teilchen von Cereisenstaub oder von den explosiblen Zündpillen abspringen können, sich in der Lampe oder in den Körben festsetzen und sich alsdann bei einer bestimmten Temp. entzünden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 219—25. 10/4. 242—44. 17/4. 261—65. 24/4. 279—82. 1/5. 300—3. 8/5.)

HENLE.

Patente.

Kl. 21b. Nr. 211073 vom 14/6. 1908. [8/6. 1909].

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., *Elektrolyt für galvanische Elemente, deren Depolarisationselektroden Quecksilberverbindungen enthalten.* Die bisher für die genannten Elemente als Elektrolyt benutzten Sulfate besitzen relativ geringe Leitfähigkeit, und ihre Lsgg. bilden außerdem *Klettersalze* u. krystallisieren leicht aus; gemäß vorliegender Erfindung werden daher die *Acetate der Metalle*, insbesondere *Kaliumacetat*, als Elektrolyt vorgeschlagen, bei denen, da sie hochhygroskopisch sind, diese Übelstände nicht eintreten. Sie greifen ferner das Zink ohne Stromabgabe nicht an, die Energie der Quecksilberverb., wie z. B. *basisches Quecksilbersulfat*, bleibt den Elementen lange Zeit erhalten, die EMK. der Elemente ist nicht niedriger als bei Anwendung von Sulfatlsgg., während die Stromleistung erheblich größer ist, so daß die mit Acetatlg. beschickten Elemente unter sonst gleichen Umständen wegen ihres niedrigeren inneren Widerstandes bis zum gleichen Spannungsabfall erheblich mehr leisten (etwa 30%) als mit Sulfatlösungen beschickte Elemente.

Kl. 21c. Nr. 210910 vom 31/3. 1907. [7/6. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der amer.

Anm. vom 6/4. 1906 gewährt.)

Wilbur Bedell Driver, East Orange, V. St. A., *Legierung aus Nickel und Mangan.* Diese zur Herst. elektrischer Widerstände dienenden, durch einen sehr hohen F. (z. B. 1370°) und sehr großen elektrischen Widerstand ausgezeichneten, sehr luftbeständigen Legierungen bestehen aus 70—95% *Nickel* u. 5—30% *Mangan*.

Kl. 21f. Nr. 211122 vom 13/10. 1907. [14/6. 1909].

Charles Pauli, Goldau, Schweiz, *Metallfadenglühlampe.* Man hat bereits die während der Glühhitze in den Metallfäden der Glühlampen auftretenden Spannungen durch zwischen die Träger der Fäden eingesetzte Spannfedern auszugleichen versucht; diese Federn verlieren aber bei der Herst. der Lampen infolge der Hitze, der sie dabei ausgesetzt werden, ihre Elastizität und damit ihre Wrkg. Um dies zu verhindern, werden die Federn gemäß vorliegender Erfindung von einer Schutzhülle (Glaszylinder) umschlossen.

Kl. 21f. Nr. 211165 vom 23/6. 1908. [11/6. 1909].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Elektrische Glühlampe mit Metallglühfäden. Die Glühfäden dieser Lampe sind aus einem Draht von Tantalmetall oder einem anderen Metall von hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit und einem Draht aus Wolframmetall oder einem anderen schwerer schmelzbaren Metall von geringerer mechanischer Widerstandsfähigkeit zusammengesetzt, was z. B. dadurch geschehen kann, daß ein *Tantaldraht* und ein *Wolframdraht* durch Verseilen in der Lampe miteinander verbunden sind. Dabei wird vorteilhaft der zusammengesetzte Glühfaden mit seinem einen mechanisch widerstandsfähigen Draht über die Traghaken geführt, während der weniger widerstandsfähige Draht ohne Berührung mit dem Traghaken an diesem vorbeigeführt wird.

Kl. 21g. Nr. 211344 vom 18/6. 1907. [18/6. 1909].

Fern-Schnell-Schreiber, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für lichtempfindliche (Selen-) Zellen.* Dieses Verf. zur Herst. von Elektroden für lichtempfindliche (Selen-) Zellen mit unterhalb der wirksamen Schicht

liegenden Leitern ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden auf einem Isolationsträger, wie Glas, Porzellan oder ähnlichem Material, als mkr. feine Linien erzeugt werden. Dies geschieht z. B. in der Weise, daß mkr. feine Rinnen des Isolationskörpers, welche in an sich bekannter Weise durch Einätzen, Einritzen auf dem Isolationskörper hergestellt werden, galvanoplastisch oder in geeigneter ähnlicher Weise mit passendem Metall ausgefüllt werden, welches dann mit dem Isolationsträger durch Brennen innig verbunden wird.

Kl. 21h. Nr. 210984 vom 22/4. 1906. [11/6. 1909].

Eugen Assar Alexis Grönwall, Axel Rudolf Lindblad und Otto Stalhane, Ludvika, Schweden, Elektrischer Induktionsofen. Bei den bekannten elektrischen Induktionsöfen entsteht leicht eine große Phasenverschiebung, welche um so größer wird, je größer der von dem Ofenring umschlossene Flächeninhalt ist, und ebenfalls um so größer, je kleiner die im Schmelzbade verwendete Spannung ist. Dieser Übelstand wird nun dadurch beseitigt, daß der Ofenrinne eine für den Zweck besonders geeignete Form, und zwar dadurch gegeben wird, daß sie sich aus einem den Eisenkern fast vollständig und möglichst eng umschließenden Kanal und aus einer ösenförmigen Rinnenausstülpung zusammensetzt, die von zwei dicht nebeneinander verlaufenden, von den Enden des ersteren Teiles ausgehenden und an ihren äußeren Enden miteinander verbundenen Kanälen gebildet wird. Man kann auch mehrere solcher Induktionsöfen zu einer Ofenanlage derart vereinigen, daß die ösenförmigen Rinnenausstülpungen der einzelnen Öfen an ihrem äußeren Ende miteinander in Verbindung stehen, und zwar entweder derart, daß eine sämtlichen Rinnen gemeinsame Wanne entsteht, oder derart, daß die Einzelrinnen sich zu einer einzigen Rinne zusammensetzen.

Kl. 22a. Nr. 210471 vom 9/7. 1908. [29/5. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von bordeauxrote bis violettrote Farblacke liefernden Monoazofarbstoffen. Diese bordeauxrote bis violettrote Farblacke von bisher nicht erreichter Echtheit liefernden Monoazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Diazoverbindung aus Benzoyl-p-phenylendiaminmonosulfosäure, $\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5:\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:3$, oder die im Benzoylrest substituierten Derivate derselben, z. B. die *m*-Nitrobenzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure, mit α -Naphtholsulfosäure-1,3, α -Naphtholdisulfosäure-1,3,6 und α -Naphtholtrisulfosäure-1,3,6,8 kombiniert, welche Sulfosäuren aus Salzen der p-Phenylendiaminsulfosäure durch Kondensation mit molekularen Mengen Benzoylchlorid in Ggw. Salzsäure bindender Mittel erhalten werden. Die Benzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure und ihre im Benzoylrest substituierten Derivate sind in W. schwer l. Pulver.

Kl. 22a. Nr. 210597 vom 20/2. 1908. [2/6. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man durch Kombination der Diazoverbb. von solchen Derivaten des o-Aminophenols, bezw. des o-Aminokresols, welche Nitrogruppen oder Halogen oder beides, aber keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, mit den Alkyl- oder Arylderivaten des *m*-Aminophenols oder *m*-Aminokresols zu wertvollen Beizenfarbstoffen gelangt, die Wolle in einem Bade unter Zusatz von Chrombeizen in sehr echten roten bis violetten bis schwarzen lichtechten Nuancen anfärben, ohne daß dabei durch die oxydierende Wrkg. der zugesetzten Chromsalze die Farbkraft der Prodd. während des Färbeprozesses zurückgeht oder die Nuance leidet. — Von den fraglichen Derivaten des o-Aminophenols, bezw. des o-Amino-

kresols werden genannt: *4-Nitro-2-aminophenol*, *4,6-Dinitro-2-aminophenol*, *5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol*, *6-Methyl-4-nitro-2-aminophenol*, *4-Chlor-2-aminophenol*, *4,6-Dichlor-2-aminophenol*, *6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol* und *Pikraminsäure*, von denen des *m-Aminophenols*, bezw. *m-Aminokresols*: *m-Oxydimethylaminlin*, *m-Oxydiphenylamin*, *2-Monomethylamino-4-kresol*, *2-Monoäthylamino-4-kresol*, *Dimethylamino-4-kresol*.

Kl. 22a. Nr. 210598 vom 1/4. 1908. [4/6. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffs*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich das von **ST. NIEMENTOWSKI** (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1902. 413—19) zuerst dargestellte *2',3-Dichlor-4-aminoazobenzol* sehr leicht in eine *Disulfosäure* überführen läßt, die im Gegensatz zu der *Disulfosäure* des *Aminoazobenzols*, des *Säuregelbes*, schwefel- und säureechte Färbungen liefert und auch an *Lichteinheit* das bekannte *Säuregelb* übertrifft. Getrocknet bildet der in Form kleiner Blättchen mit *Kochsalz* ausgesalzene Farbstoff ein gelbbraunes Pulver, das sich leicht mit gelber Farbe in *W.* löst.

Kl. 22a. Nr. 210964 vom 30/5. 1908. [16/6. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen*. Braune wertvolle *Chromierungsfarbstoffe* von hervorragender *Lichteinheit* und gutem *Egalisierungsvermögen* werden erhalten, wenn man die *Diazoverbb.* von *Derivaten des 4-Nitro-2-aminophenols*, die in *6-Stellung* Chlor oder eine Nitrogruppe enthalten, mit *p-Chlorphenol*, bezw. seinen *Homologen* kuppelt.

Die Patentschrift nennt folgende braun, bezw. rotbraun, olivbraun u. gelbbraun färbende Farbstoffe der geschützten Art: *Pikraminsäure + p-Chlorphenol*, *6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol + p-Chlorphenol*, *Pikraminsäure + 4-Chlor-2-kresol*, $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{Cl} = 1 : 2 : 5$, *6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol + 4-Chlor-2-kresol*, *Pikraminsäure + 4-Chlor-3-kresol*, $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{Cl} = 1 : 3 : 6$, *6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol + 4-Chlor-3-kresol*.

Kl. 22b. Nr. 210565 vom 17/1. 1908. [4/6. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198507 vom 19/4. 1907; vgl. C. 1908. I. 2071.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Benzanthronreihe*. Farbstoffe von gleichen Eigenschaften und *Rkk.* wie die nach dem Hauptpat. und dem Zusatzpat. 204905 (vgl. C. 1909. I. 482) werden erhalten, wenn man anstatt der *Metallsalze* die *Sauerstoffverb.* von *Metallen* verwendet. So können beispielsweise *Quecksilberoxyd*, *Kupferoxydul*, *Kupferoxyd*, *Braunstein*, *Chromsäure*, *Bleioxyd*, *Bleisuperoxyd* u. a. m. Anwendung finden. Statt eines einzelnen *Metalloxyds* kann man auch Gemische zweier oder mehrerer zur Anwendung bringen. — Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Farbstoffe aus *Monoaminobenzanthron*, *Diaminobenzanthron*, *Aminobenzanthronchinolin* u. *Triaminobenzanthron*, die identisch sind mit den entsprechenden *Prodd.* des Hauptpat.

Kl. 22b. Nr. 210863 vom 2/6. 1908. [18/6. 1909].

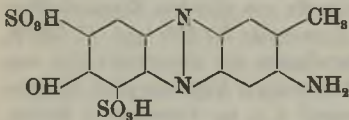
(Zus.-Pat. zu Nr. 202398 vom 6/5. 1903; vgl. C. 1908. II. 1476.)

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3,5- und 3,8-Alizarindisulfosäuren*. Das vorliegende Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim weiteren *Sulfieren* der gewöhnlichen *Alizarin-3-monosulfosäure* auf Zusatz von *Quecksilber* dieselben *Alizarindisulfosäuren* gebildet werden wie beim *Sulfieren* von *Alizarin* direkt auf Zusatz von *Quecksilber*. (Zusatzpatent 205965, vgl. C. 1909. I. 1058.) Damit ist die *Konstitution* dieser *Alizarindisulfosäuren* als *1,2-Di-*

oxyanthrachinon-3,5- u. 1,2-Dioxyanthrachinon-3,8-disulfosäuren erwiesen. Die Isolierung der intermediär gebildeten Alizarin-3-monosulfosäure ist nicht erforderlich. Nachdem beim gewöhnlichen Sulfieren von Alizarin die B. von 3-Monosulfosäure vollendet ist, setzt man zweckmäßig zur Sulfierung Quecksilber hinzu und erhitzt weiter, bis die gewöhnliche 3-Monosulfosäure ganz oder fast ganz verschwunden ist. Die Mengen von Quecksilber können hier in weiten Grenzen variiert werden. Die Alizarin-3,5-disulfosäure bildet viel schwerer lösliche Salze als die 3,8-Disulfosäure. Mit 60°ig. Schwefelsäure spalten die beiden Disulfosäuren die in Stellung 3 befindliche Sulfogruppe ab und gehen in die Alizarin-5- und Alizarin-8-monosulfosäuren über. Die freie Alizarin-5-sulfosäure läßt sich aus den b., mit Salzsäure versetzten Lsgg. ihres Natriumsalzes in prachtvollen, langen Nadeln erhalten. Die Identifizierung der aus den entsprechenden Alizarinmonosulfosäure in der Natronschmelze resultierenden Trioxyanthrachinone bildet keine Schwierigkeiten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des rohen 1,2,5-Trioxyanthrachinons aus Eg. schm. die Substanz bei 278°. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violett und wird durch Zusatz von Borsäure rein blau. Das daraus dargestellte Triacetat schmolz nach dem Waschen mit A. und einmaligem Umkrystallisieren aus Eg. konstant bei 228 bis 229°. Das rohe 1,2,8-Trioxyanthrachinon schm., aus 80%ig. Essigsäure, darauf aus A. umkrystallisiert, bei 239—240°. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist carmesinrot und wird auf Zusatz von Borsäure violett. Die Literaturangaben von F. 272 bis 274° für 1,2,5- und von 230° für 1,2,8-Trioxyanthrachinon sind wohl zu korrigieren.

Kl. 22c. Nr. 210702 vom 21/7. 1908. [14/6. 1909].

Carl Jäger, Düsseldorf-Derendorf, Verfahren zur Darstellung von roten Wollfarbstoffen. Rote Wollfarbstoffe von gutem Egalisierungsvermögen, welche sich auch in Schwefelfarbstoffe überführen lassen, werden erhalten, wenn man die 1,4-Aminophenol- α -disulfosäure des Pat. 65236 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. R. 118) mit Metadiaminen zu Indophenolen oxydiert und diese durch Verkochen bei Ggw. von Oxydationsmitteln in die entsprechenden Azine überführt. Die β -Säure bildet kein Azin. Die Oxydation der ersteren z. B. mit *m*-Toluyldiamin geschieht am besten in neutraler Lsg. mit Bichromat, wobei zunächst eine blaue Lsg. des Indophenols entsteht, die beim Stehenlassen einen dunklen Nd. eines Zwischenproduktes abscheidet, der durch Aufkochen bei Ggw. von Bichromat mit der roten Farbe des Azins in Lsg. geht. Derselben ist die nebenstehende Konstitution zuzuschreiben. Er ist in W. äußerst ll. mit blutroter Farbe, die durch Zusatz von Mineralsäuren etwas blauer wird; Sodalslg. färbt orange, Ätznatron goldgelb. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schwärzlichgrün gefärbt u. geht beim Verdünnen mit W. durch Dunkelviolett in Rot über. Ein ähnlicher Farbstoff entsteht aus *m*-Phenyldiamin u. *p*-Aminophenol- α -disulfosäure. Seine Lsg. in konz. Schwefelsäure ist etwas schwärzer gefärbt. An Stelle des Bichromats kann auch Braunstein zur Oxydation verwendet werden.



Verdünnen mit W. durch Dunkelviolett in Rot über. Ein ähnlicher Farbstoff entsteht aus *m*-Phenyldiamin u. *p*-Aminophenol- α -disulfosäure. Seine Lsg. in konz. Schwefelsäure ist etwas schwärzer gefärbt. An Stelle des Bichromats kann auch Braunstein zur Oxydation verwendet werden.

Kl. 22e. Nr. 210813 vom 21/6. 1907. [10/6. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205377 vom 17/1. 1907; vgl. C. 1909. I. 605.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffes. Das durch das Hauptpatent geschützte Verf. wird dahin abgeändert, daß einerseits das Acenaphthenchinon durch Dichloracenaphthenon, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CCl}_2 \end{matrix}$, u. andererseits das 3-Oxy-(1)-thionaphthen durch 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure ersetzt wird.

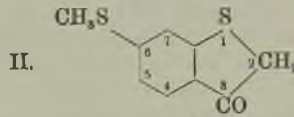
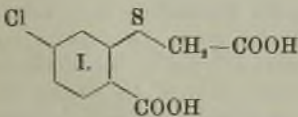
Kl. 22 e. Nr. 210828 vom 12/5. 1908. [10/6. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung von grünen Küpenfarbstoffen. Auf Baumwolle anstatt der bisherigen violetten und blauen intensiv grüne Färbungen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften erzeugende Küpenfarbstoffe (vgl. Patente 190292 u. 191098; C. 1907. II. 2094 u. 2096) werden erhalten, wenn man am α -Kohlenstoff substituierte *Derivate des β -Naphthisatins* der Formel $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ CO \end{smallmatrix} > C-X$, wie z. B. β -Naphthisatinnaphthalid, Monobrom- β -naphthisatinchlorid, Dibrom- β -naphthisatinchlorid statt mit Oxythionaphthen mit Indoxyl kondensiert und die entstehenden Kondensationsprodd., welche bereits ebenfalls grüne Küpenfarbstoffe sind, einer nachträglichen Halogenierung unterwirft. Die Farbstoffe können auch zur Wollfärberei gebraucht werden.

Kl. 22 e. Nr. 210905 vom 18/10. 1907. [14/6. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205377 vom 17/1. 1907; vgl. C. 1909. I. 605.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Bei Abänderung des Verf. des Hauptpat. in der Weise, daß *Acenaphthenchinon* anstatt mit Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen, bezw. dessen Carbonsäure hier mit im Benzolkern in *m*-Stellung zum Schwefelatom substituierten Derivaten der genannten Substanzen, mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels, sowie mit oder ohne Anwendung eines Kondensationsmittels zusammen erhitzt wird, werden Küpenfarbstoffe erhalten, bei denen eine erhebliche Nuancenverschiebung gegenüber dem nicht substituierten Farbstoff nach Orange eingetreten ist. Der Farbstoff z. B. aus 2-Phenylthioglykol-4-chlor-1-carbonsäure der Formel (I) ist ein gelbrotes bis bräunliches, krystallinisches



Pulver. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe u. wird auf Zusatz von W. wieder ausgefällt. In h. Bzl. ist er zwl. mit rotstichig orangener Farbe. In fein verteiltem Zustande gibt er beim Behandeln mit alkal. Natriumhydrosulfidlösung leicht eine violette Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle bei nachheriger Oxydation in gelbroten Tönen angefärbt wird. — Der Farbstoff aus 6-Methylthio-3-oxy(1)thionaphthen der Formel (II.) ist zwl. in h. Bzl. mit Orangefarbe; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit grünstichig blauer Farbe und wird auf Wasserzusatz wieder ausgefällt. Mit alkal. Natriumhydrosulfitlg. wird eine violette Küpe erhalten, mit welcher ungebeizte Baumwolle in orangen Tönen gefärbt werden kann.

Kl. 22 f. Nr. 210223 vom 3/4. 1908. [24/5. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Überführung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe in eine für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Form. Zur Überführung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe, insbesondere *Indanthren*, auch *Violanthrenfarbstoffen*, *Rufanthren* (Pat. 190656, vgl. C. 1907. II. 2010) etc., in eine für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Form, behandelt man die genannten Farbstoffe in der Wärme mit Reduktionsmitteln, zweckmäßig Kohlenhydraten und Alkali, wobei die Menge des Lösungsmittels so zu wählen ist, daß das Entstehen einer Farbstofflg. tunlichst vermieden wird. Sollte dies dennoch geschehen, so leitet man so lange Luft durch die Reaktionsmasse, bis das Filtrat einer entnommenen Probe farblos abläuft. Die

so erhaltenen Farbstoffe weisen als Pigmentfarbstoff eine wesentlich größere Farbstärke auf als das Ausgangsmaterial, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß sie eine feinere Verteilung besitzen oder eine Form angenommen haben, die besonders leicht kolloidale Lsgg. zu liefern vermag. Außerdem zeigt der z. B. aus Indanthren erhaltene Farbstoff als Pigment eine wesentlich leuchtendere und grünstichigere Nuance.

Kl. 22h. Nr. 210965 vom 26/5. 1908. [16/6. 1909].

Hermann Bergmeister und Ferdinand Schaar, Graz, Steiermark, *Verfahren zur Herstellung elastischen Siegelacks*. Zur Herst. dieses elastischen Siegelacks wird *Guttapercha* mit *Schellack* und *Kautschuk* bei einer Temp. von 100° durch Kneten innig vermischt. Der auf diese Weise erhaltene Siegelack ergibt ein Siegel von bisher unerreichter Klebkraft und dauernder Elastizität. Weder durch Druck, Bruch oder Biegen können derartige Siegel verletzt werden.

Kl. 23a. Nr. 210829 vom 25/4. 1908. [11/6. 1909].

Carl G. Schwalbe, Darmstadt, *Verfahren zur Geruchsverbesserung des bei der Sulfatzellstofffabrikation gewonnenen Terpentins*. Bei der Darst. von Holzstoff nach dem Sulfatverfahren wird Terpentinöl erhalten, das wegen seines fürchterlichen Geruches nicht marktfähig ist. Bei frischem Sulfatterpentinöl hat man eine teilweise Beseitigung des Geruches durch Überführung der Mercaptane in die Disulfide mittels mäßig konz. Schwefelsäure erreichen können. Die Abscheidung der Sulfide gelang jedoch bisher nur unvollkommen; man hat darum versucht, diese durch fraktionierte Dest. abzuscheiden und nur die verbleibenden, möglichst sulfidfreien Fraktionen mit Schwefelsäure zu reinigen.

Das vorliegende Verf. sucht die *übelriechenden Bestandteile des Sulfatterpentins* mittels der *Stickoxyde*, besonders dem *Dioxyd*, bezw. *Tetroxyd* zu beseitigen; zu dem Zweck werden durch das rohe Öl zwecks Oxydation der Mercaptane und dgl. gasförmige Stickoxyde hindurchgeleitet werden, worauf die weitere Reinigung in bekannter Weise mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure und Ätznatron vorgenommen werden kann.

Kl. 23b. Nr. 210830 vom 8/1. 1908. [12/6. 1909].

Edgar von Boyen, Altona-Ottensen, *Verfahren zur Darstellung von einheitlichem, viscosen Harzöl aus Harzen*. Die Überführung von Harz in ein einheitliches, viscoses Harzöl geschieht nach diesem Verfahren durch Erhitzen des Harzes mit sirupöser, dreibasischer Phosphorsäure auf 260° bis zur völligen Umsetzung, d. h. bis zum Aufhören der Blasenbildung. Das entstandene, von der Phosphorsäure getrennte Harzöl wird noch mit *Aluminiumhydroxid* oder dgl. entfärbt und in der Wärme filtriert und zeigt einen konst. Kp. von ca. 350°, während das durch Dest. in üblicher Weise erhaltene Prod. ein Gemenge von zwischen 60 und 350° sd., chemisch wie physikalisch durchaus verschiedenen Körpern ist.

Kl. 29a. Nr. 210280 vom 14/7. 1908. [26/5. 1909].

Pierre Follet und Godefroid Ditzler, Verviers, Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Seidenfäden aus Cellulose- oder anderen Textilstofflösungen*. Um während des Fällens eine stärkere Streckung des Fadens und gleichzeitig einen völlig ausgewaschenen Faden zu erhalten, werden die Fäden nach dem Austritt aus den Spindüsen unter fortgesetzter Ausstreckung der Einw. einer Anzahl an Stärke immer mehr abnehmender Fällungsbäder ausgesetzt u. an letzter Stelle mit reinem W. ausgewaschen.

Kl. 29 a. Nr. 210867 vom 14/7. 1908. [12/6. 1909].

Société Bouillier & Lafais, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Aceton- oder anderem Kollodium*. Um eine für das Verspinnen von Kunstfäden aus *Acetoncellulose*sgg., welchen eine geringe Menge *Essigester* zwecks Erhöhung der Fadenfestigkeit zugesetzt sein kann, möglichst günstige Temperatur (ca. 40°) zu erzielen, ohne eine Formveränderung der Fäden befürchten zu müssen, werden nach diesem Verf. die Fäden freihängend (nicht wie bisher auf Trommeln gespannt) an der Wärmequelle vorbei geleitet.

Kl. 29 b. Nr. 210778 vom 1/8. 1906. [8/6. 1909].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von geformten Cellulosegebilden*. Für die Herst. von Fäden aus den Estern der Cellulose wurden bisher die Nitro und Acetylexer benutzt. Es wurde nun gefunden, daß für diesen Zweck die im Pat. 179947 (vg). C. 1907. I. 433) beschriebenen, durch Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf die Nitroderivate der Cellulose erhaltenen *acetylierten Nitrocellulosen* sich besonders gut eignen und den Nitro- u. Acetylcellulosen wesentlich überlegen sind. Die aus diesen acetylierten Nitrocellulosen hergestellten Fäden haben hohen Glanz und große Festigkeit; sie brennen weit ruhiger ab als die aus Nitrocellulose gewonnenen Fäden u. lassen sich auch weit leichter denitrieren. Vor allem sind sie aber nach dem Denitrieren den aus Nitrocellulose oder aus Acetylcellulose hergestellten Fäden in ihrem Verhalten zu Farbstoffen sehr erheblich überlegen insofern, als sie ganz besonders leicht ohne jede Vorbehandlung Farbstoffe aufnehmen. Um Fäden aus *gemischten Celluloseestern* zu erzeugen, verfährt man in üblicher Weise, indem man ihre aus feiner Öffnung austretende Lsg. entweder in mit h. Luft erfüllte Räume oder in Fällungsmittel treten läßt. Die Fäden werden darauf behufs Denitrierung mit Schwefelalkalien, Kupferchlorür oder dgl. behandelt. Man kann die Prodd. endlich durch Behandeln mit Alkalien oder Schwefelsäure teilweise oder völlig entacetylieren; wobei man schließlich zu reiner Celluloseseide gelangt.

Kl. 39 b. Nr. 211043 vom 2/10. 1907. [18/6. 1909].

Konr. Wedemeyer, Bremen, *Verfahren zur Herstellung eines gummiartigen Körpers aus dem sogenannten Java-Olivenöl (dem fetten Öl einer Sterculiacee)*. Die Überführung dieses Öles im großen durch langsames Erhitzen auf ca. 240–250° in einen gummiartigen Körper bereitet Schwierigkeiten, da leicht schädliche Selbstüberhitzung eintritt. Dieser Übelstand läßt sich nun dadurch beseitigen, daß das Öl, sobald die Selbstüberhitzung eintritt, durch direkte Berührung mit k. W. gekühlt wird, so daß die Temp. nicht über 360° steigt. Man erhält dann, ohne nennenswerte Verluste durch Selbstüberhitzung zu erleiden, einen *gummiartigen Körper*, welcher direkt als *Gummisurrogat* mit Kautschuk versetzt werden kann.

Kl. 40 c. Nr. 210550 vom 6/9. 1907. [4/6. 1909].

Elektrostahl, G. m. b. H., Remscheid-Hasten, *Verfahren zur Herstellung von Neusilber oder anderen Kupfer und Nickel enthaltenden Legierungen aus einer eisenhaltigen Metallmischung*. Um aus den genannten Metallmischungen das Eisen und das Kobalt, welche bisher durch geraume Zeit erfordernde Verschlacken etc. entfernt wurden, in kurzer Zeit abzuscheiden, wird die eisenhaltige Legierung im elektrischen Ofen geschmolzen oder in geschmolzenem Zustande in ihn eingebracht und dann das Eisen oder das Eisen und das Kobalt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Schlackenbildungsmittels, durch Einblasen oxydierender Gase oxydiert, worauf die geschmolzene zurückbleibende Kupfer-Nickellegerung mit den nötigen Metallzusätzen versehen wird.

Kl. 48a. Nr. 210552 vom 31/12. 1905. [1/6. 1909].

Leopold Trunkhahn und **Albert Neurath**, Wien, *Verfahren zur Erzeugung festhaftender und glänzender Metallniederschläge im elektrolytischen Bade unter Verwendung eines Zusatzes von Zuckerarten*. Zur Erhöhung der Festigkeit und des Glanzes elektrolytischer Metallniederschläge werden, wie dies z. B. in Pat. 61 845 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. R. 521) erwähnt ist, den Bädern Zuckerarten oder zuckerhaltige Pflanzensäfte beigegeben; dabei wurde aber die Beobachtung gemacht, daß die günstige Einw. des Zuckerzusatzes nur kurze Zeit währt u. sich erst dann wieder in verstärktem Maße zeigt, wenn das Bad durch längere Zeit in Ruhe war. Verss. haben nun ergeben, daß der günstige Einfluß des Zusatzes von Zuckerarten oder zuckerhaltigen Pflanzensaftes wesentlich erhöht und konstant erhalten wird, wenn zu den letzteren ein Zusatz eines *Gärungserregers*, wie z. B. *Hefe*, erfolgt.

Kl. 53c. Nr. 210988 vom 30/10. 1907. [15/6. 1909].

Löloff & Mayer, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Rein- oder Mischkulturen von eine milchsaure Gärung hervorrufenden Bakterien in trockenem Zustande*. Das Verf. beruht im Wesentlichen auf der Abscheidung des Caseins aus der die Bakterien enthaltenden Milch und der Entfernung des Milchserums aus dem die Bakterien enthaltenden Casein. Zu dem Zwecke wäscht man nach Abscheidung des Caseins dieses zur möglichsten Entfernung noch vorhandener Milchserumreste mit bakterienfreiem W. aus, worauf die M. durch Pressen von Feuchtigkeit befreit und in bekannter Weise mit Milchzucker, Eiweißkörpern oder anderen geeigneten Zusatzkörpern vermischt wird.

Kl. 53i. Nr. 210130 vom 22/5. 1907. [25/5. 1909].

Johann A. Wülfig, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer reinen, wasserlöslichen, neutralen, salzartigen Verbindung von Natriumhydroxyd und Lactalbumin*. Zur Darst. dieses neuen *Lactalbuminsalzes* wird das getrocknete und entfettete Lactalbumin in überschüssigem Alkali aufgelöst, mit S. gefällt und der frisch gefällte Nd. in noch feuchtem Zustande in einer bestimmten Menge Natronlauge gel., so daß 1 kg trocknes Lactalbumin ungefähr 26 g Natriumhydroxyd entspricht, worauf die so hergestellte neutrale Lsg. bei mäßiger Wärme zur Trocknung gebracht wird.

Kl. 78c. Nr. 210990 vom 30/7. 1907. [16/6. 1909].

Conrad Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Dinitroglycerin*. Das *Dinitrat des Glycerins* (Dinitroglycerin) konnte bisher in krystallinischer Form nicht erhalten werden, trotzdem seine Mittelstellung zwischen Trinitroglycerin (F. 12,4°) u. Mononitroglycerin (F. 53°) das Bestehen einer solchen vermuten ließ. Die Unmöglichkeit, das Dinitroglycerin zum Krystallisieren zu bringen, führte zu dem Übelstand, daß man dasselbe bisher kaum in ganz reinem Zustande in Händen gehabt hat. Es wurde nun gefunden, daß Dinitroglycerin, welches nur kurze Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, starke Neigung zeigte, unter bestimmten Bedingungen zu einer festen, krystallinischen M. zu erstarren, die aus farblosen, prachtvoll ausgebildeten Prismen, F. 25°, besteht. Die Krystalle lassen sich mit Leichtigkeit aus W., A. und Bzl. umkrystallisieren und stellen ein Prod. dar, für welches die Zus. $3\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ermittelt wurde. Nach kurzem Erhitzen bei 40° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und gehen in fl. reines Dinitroglycerin über.