

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 7.

18. August.

Apparate.

W. Friese, Neuer Wägebock und verbesserte Allihn'sche Röhre. I. Der aus Aluminiumblech in den in der Fig. 12 angegebenen Größenverhältnissen ausgeführte Wägebock dient in der Stellung, wie sie die Abbildung (Fig. 12) zeigt, für ALLIHN'sche Zuckerröhren, Wägeschiffchen und ähnliche Apparate. Kehrt man den Bock um, so können in dem kreisrunden Ausschnitt halbkugelige Schalen eingesetzt werden. — II. Um zu vermeiden, daß bei der Tarierung der ALLIHN'schen Röhren, in welche nach SPAETH'S Angabe eine durchlöchernte Pt-Scheibe eingelegt ist, die Asbestfüllung aus dem Rohre fällt, hat Vf. in einer Entfernung von 3—5 mm über der eingelegten Pt-Scheibe vier kleine Wulsteindrücke in dem Rohr angebracht. — Die Herst. der beiden Gegenstände wird voraussichtlich an FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig gegeben werden. (Pharm. Zentralhalle 50. 506. 24/6. [12/6.] Dresden. K. Zentralstelle f. öffentl. Gesundheitspflege.)



Fig. 12.

HEIDUSCHKA.

Arden R. Johnson, Stereochemische Modelle. Zur Herstellung stereochemischer Modelle empfiehlt Vf., 2 Stücke von festem Messing- oder galvanisiertem Eisendraht zu Winkeln von $109^{\circ}28'$ zu biegen und deren Scheitel so zusammenzulöten, daß die Ebenen einen Winkel von 90° bilden. Um die beiden Drähte leicht in der richtigen Stellung zusammenlöten zu können, wird eine im Original abgebildete Holzform benutzt, auf der die Drähte während des Lötens befestigt werden. Für den Aufbau komplexer Formeln verbindet man die einzelnen Gruppen mittels Kautschukschlauch oder dünnwandige Metallröhren. Modelle dieser Art stellen die „Affinitätsrichtungen“ dar. Sie sind besonders für das Studium der sterischen Hinderung von Vorteil. Das Zusammensetzen einer größeren Anzahl von Tetraedern aus Pappe führt zu sehr unhandlichen Figuren. Zur Darst. anderer Atome als C werden gefärbte Korke oder Pappscheiben benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 603—4. Mai. Chicago. Ill. DE PAUL Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Guinchant, Galvanometer für Wechselströme. Der Vf. ersetzt bei Widerstandsmessungen nach KOHLBAUSCH oder Lord KELVIN das Telephon durch ein Galvanometer folgender Beschaffenheit: Eine Fe-Lamelle ist an einem Coconfaden in der Mitte zwischen zwei festen Spulen aufgehängt, deren Achsen senkrecht aufeinander stehen. Die eine der Spulen, mit dickem Draht, nimmt einen konstanten Wechselstrom auf; die andere, mit dünner Wicklung, ersetzt das Telephon. Die erstere steht senkrecht zum magnetischen Meridian, also senkrecht zu der vom Erdfeld gerichteten Fe-Lamelle. Ein äußerer Magnet sorgt dafür, daß fast nur das durch den Wechselstrom erzeugte Feld als Richtkraft wirkt. Jeder Wechselstrom gleicher Periode in der zweiten Spule erzeugt ein Feld, das senkrecht zum ersten steht,

und bewirkt eine Ablenkung des Fe-Blättchens. Man erhält also bei Brückenmessungen wie bei Gleichstrom eine Verschiebung, deren Sinn wechselt, wenn man durch die Gleichgewichtslage geht. Der App. ist auch zu Messungen mit Gleichstrom geeignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1674—75. [21/6.*])

BUGGE.

Ludwig Weiss, *Über einige Erfahrungen mit dem Transformatorschmelzofen von Hugo Helberger*. Vf. beschreibt den auf dem Prinzip der elektrischen Widerstandserhitzung beruhenden Ofen und empfiehlt ihn für Schmelzversuche. Einige Beispiele illustrieren den Wirkungsgrad des Ofens, der bei 290 Amp. und 88 Volt eine Temp. von 3000° überschreiten dürfte. (Elektrochem. Ztschr. 16. 65—67. Juni. München.)

LÖB.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Nordmeyer, *Theoretische und angewandte Physik*. Bericht über die Fortschritte von Oktober 1908 bis April 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 49—59. 1/5. [15/3.] Aachen.)

BLOCH.

Frank A. Healy, *Raumbeziehungen der Kräfte im Atom*. Zur Erklärung der Valenz nimmt Vf. elektrische Kraftfelder verschiedener Polarität an, die in verschiedener Anordnung ein Atom umgeben. (Chem. News 99. 302. 25/6. Chicago.)

HENLE.

B. Ehrenfeld, *Die experimentellen Stützen zur naturgesetzlichen Auffassung der Atomistik*. Der Vf. zeigt, wie die Atomistik durch die experimentellen Unterss. der letzten Zeit allmählich ihren ursprünglich rein hypothetischen Charakter verloren hat. Besprochen werden die besonders durch das Ultramikroskop erschlossenen Erscheinungen in kolloidalen Lsgg., die elektrischen Entladungen in Gasen, die „Keimwirkung“ der Ionen und die Brownsche Bewegung. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1346—49. 2/7. Brünn. Techn. Hochschule.)

BUGGE.

The Svedberg, *Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle*. Zweite Mitteilung. Im Anschluß an seine Verss. mit kolloiden Goldlsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 624; C. 1909. I. 1135) berichtet Vf. jetzt über zwei neue Versuchsreihen mit kolloiden *Eisensesquioxidlsgg.* und kolloiden *Arsensesquioxidlsgg.* und erweitert seine Beobachtungen über *kolloides Gold*. Auch bei der Hydrolyse von FeCl_3 steigt die Farbstärke mit steigender Verdünnung bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. Da die Hydrolyse sicher vollständig ist und bekanntlich die Teilchengröße mit steigender Verdünnung bei der Hydrolyse immer kleiner wird, so folgt, daß auch bei kolloiden Fe_2O_3 -Lsgg. die Absorption, die zuerst durch die rasche Zunahme der Anzahl Kolloidteilchen pro Volumeneinheit steigt, mit weiter abnehmender Teilchengröße abnimmt. Die Versuchsreihe kann in gleicher Weise wie beim Golde zur Grundlage eines Beweises für die körperliche Existenz der Moleküle benutzt werden. Dieselbe Form der Kurve: Farbstärke-Reaktionsverdünnung wie bei den Fe-Lsgg. werden auch erhalten für Lsgg. von As_2S_3 , die nach der Gleichung: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ durch Behandeln reinwss. Lsgg. von As_2O_3 mit H_2S erhalten worden waren.

Neue Verss. mit Goldlsgg. zeigen in Verbindung mit den früheren Beobachtungen, daß die Abhängigkeit der Farbstärke von der Teilchengröße ganz dieselbe ist, ob man die kolloiden Lsgg. bei gleichgroßen oder bei variierenden Reduktionsverdünnungen gewinnt. Schließlich aber zeigt Vf. noch, daß das BEERSche Gesetz: Konzentration \times Schichtdicke = Konst. bei seinen Verss. innerhalb der Fehler-

grenze gültig ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 752—58. 8/6. [März] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)
LEIMBACH.

H. W. Fischer und O. Bobertag, *Über das Ausfrieren von Gelen*. (Vgl. BOBERTAG, FEIST, FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3675; C. 1908. II. 1798.) Die Annahme von LOTTERMOSENER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3976; C. 1909. I. 3), daß die in einem reversiblen Gel auf die Fl. wirkenden Kräfte sehr groß sind, kann nicht zutreffen. W. müßte dann bei Ggw. von Kolloiden nicht scharf bei 0°, sondern bei stetig sinkender Temp. gefrieren. Ebenso würde sich auch die Schmelzwärme über das ganze Temperaturintervall, in dem das Gefrieren geschieht, verteilen. Vergleichende Abkühlungsverss. (Abkühlungskurven) ergaben, daß die bei Tannin in W. beobachteten Abweichungen zwar im Sinne der Theorie liegen, sich aber auch anders erklären lassen (die Löslichkeit von Tannin in W. nimmt wenige Grade über Null beträchtlich ab). Bei Myricylalkohol in Bzl. (cf. FISCHER, BOBERTAG, Jahresber. der Schles. Gesellsch. f. vaterländ. Kultur, naturw. Sektion 1908; C. 1909. I. 262) u. Stärke in W. ist ein Effekt nicht zu beobachten. Bei Gelatine in W. ist das Ergebnis umgekehrt, als nach der Theorie zu erwarten. Die Ggw. der Kolloide begünstigt das Auftreten von Unterkühlungen nicht wesentlich. Die Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit von Chloroform in stark gealtertem Chloroformgel des Myricylalkohols spricht in Übereinstimmung mit ähnlichen Verss. von PAULI ebenfalls dafür, daß die Kräfte, die in reversiblen Gelen zwischen dem Kolloid u. der absorbierten Fl. auftreten, nur klein sein können. (Biochem. Ztschr. 18. 58—94. 2/6. [30/3.])
GROSCHUFF.

J. Livingston R. Morgan, *Die Berechnung der kritischen Temperatur einer assoziierten Flüssigkeit aus Oberflächenspannungsergebnissen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 112—28. — C. 1909. I. 1736.)
BLOCH.

L. Houllevigne, *Über die Ionisation der Luft durch Hochspannungsleitungen*. Man hat angenommen, daß die Leitungsdrähte für hochgespannte Ströme Ionenströme aussenden, die aufsteigen und der Luft enorme elektrische Ladungen mitteilen. Der Vf. hat diese Hypothese experimentell geprüft und findet, daß sie nicht berechtigt ist. Die Anzahl der positiven und negativen Ionen in der Nähe einer Hochspannungsleitung betrug Null; sie war jedenfalls stets kleiner als in Gegenden ohne Leitungsdrähte. Es werden durch die letzteren also nicht nur keine Ionen erzeugt, sondern die schon in der Luft vorhandenen werden sogar noch weggefangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1668—70. [21/6.*])
BUGGE.

Richard Lorenz und A. Böhi, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen*. II. *Die elektrolytische Dissoziation des Wassers*. (Vgl. als I. Ztschr. f. physik. Ch. 60. 422; C. 1907. II. 1578.) In der vorliegenden Arbeit wurde die Dissoziation des W. u. ihre Abhängigkeit von der Temp. nach der von OSTWALD begründeten Methode der Säure-Alkalikette untersucht. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe wie sie von LORENZ und MOHR (l. c.) bei der Best. des Neutralpunktes der Wasserstoffelektrode angewendet wurde. Gemessen wurde die EMK. der Kette: Pt | H₂ | HCl | 0,1 KCl | KOH | H₂ | Pt, u. zwar bei den tiefen Temp. für die Konzentrationen 1,0 HCl, 0,1 HCl, 0,01 HCl, 1,0 KOH, 0,1 KOH, 0,01 KOH. Die größte Sorgfalt wurde auf die Messung der Kette: H₂ | 0,1 HCl | 0,1 KCl | 0,1 KOH | H₂ aufgewendet. Auch wurde nur diese Kette bei den höheren Temp. gemessen. Die Ionenkonzentration des W. ergab sich aus der Gleichung:

$$C = \sqrt{K}, \text{ wenn } \ln K = \frac{RT \ln \alpha_S C_S \alpha_A C_A - E}{RT}.$$

C_S und C_A sind die Konzentrationen der S. u. des Alkalis, α_S und α_A die entsprechenden Dissoziationsgrade. Dividiert man das Quadrat der Ionenkonzentration $C^2 = K$ durch die Konzentration des W. 55,55, so wird die Dissoziationskonstante K_{H_2O} des W. erhalten und dann die Dissoziationswärme nach folgender Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K_{H_2O}}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{Q}{1,991 T^2} \text{ Cal.}$$

Es wurde der Größenordnung nach die bekannte Dissoziationswärme des W. erhalten. Auch ist die Abnahme der Dissoziationswärme mit der Temp. ersichtlich. Immerhin schwanken die erhaltenen Zahlen recht beträchtlich, weil kleine Fehler in der Best. von K auf die Größe der berechneten Dissoziationswärme einen sehr großen Einfluß ausüben. Bei der Rückwärtsberechnung von K mittels der Reaktionsisochore bei gleichzeitiger Korrektur der für Q erhaltenen Rohwerte wurden gut stimmende Werte erhalten. Voraussetzung der Korrektur war die lineare Abnahme der Dissoziationswärme mit der Temp. und die Wahl der Dissoziationswärme zwischen 0 u. 18° als Ausgangswert. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 733—51. 8/6. 1909. [Sommer 1907 bis Sommer 1908.] Zürich. Lab. f. physik. Ch. u. Elektrochemie am eidgen. Polytechn.) LEIMBACH.

E. H. Riesenfeld und **B. Reinhold**, *Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit*. Es werden aus der Änderung der Überführungszahl u. aus der Ionenbeweglichkeit nahezu dieselben Hydratationswerte für eine ganze Anzahl Ionen berechnet. Annahme dabei ist nur, daß die Reibung zwischen Ionenhydraten und W. gleich der inneren Reibung des W. ist, u. für die meisten Ionen ihr Eigenvolumen gegenüber dem großen Volumen der vielen um das Ion gruppierten Wassermoleküle nicht in Betracht kommt. Für 1 Mol. Ion berechnen sich aus der Ionenbeweglichkeit (bezw. aus der Änderung der Überführungszahl) folgende Werte als Anzahl Mole W. Wasserstoff, H; 0 (—0,4 u. —1,0), Kalium, K; 22 (21—23), Silber, Ag; 37 (36), Cadmium, $\frac{1}{2}$ Cd; 55 (57), Kupfer, $\frac{1}{2}$ Cu; 56 (55), Natrium, Na; 71 (59), Lithium, Li; 158 (68—150), Hydroxylgruppe, OH; 11 (12), Schwefelsäurerest, $\frac{1}{2}$ SO₄; 18 (18), Brom, Br; 20 (21), Jod, J; 20 (21), Chlor, Cl; 21 (22 u. 23), Salpetersäurerest, NO₃; 25 (25—33), Chlorsäurerest, ClO₃; 35 (34). Auf Grund dieses Befundes müßte man annehmen, daß die Ionen in wss. Lsg. von einer großen Anzahl von Wassermolekülen umgeben sind u. unter dem Einfluß der elektrischen Kräfte mit diesen zusammen durch die Lsg. wandern. Die Ionen in wss. Lsg. würden dann also in ihrer Zus. und Größe den Gasionen gleichen. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 672—86. 8/6. [6/4.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Phil. Abtg.) LEIMBACH.

J. Franck und **W. Westphal**, *Über die Ladung von Gasionen*. (Vgl. Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 11. 146; C. 1909. I. 1454.) Die Vff. arbeiten mit α -, β - und γ -Strahlen und mit Spitzenentladung als Ionisatoren. Es haben sich keine doppelt geladenen Ionen nachweisen lassen; nur bei den γ -Strahlen ist die Entscheidung nicht sicher. Bei Spitzenentladung entstehen neben den einfach geladenen Ionen noch positive und negative, sogenannte langsame (LANGEVINsche) Ionen. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 11. 276—80. 15/7. [2/7.*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. H. Jeans, *Die Bewegung von Elektronen in festen Körpern*. Teil I. *Elektrisches Leitvermögen, Kirchhoffs Gesetz und die Strahlung von großer Wellenlänge*. Auf Grund theoretischer Überlegungen, die möglichst frei von Hypothesen sind,

kommt der Vf. zu dem Schlusse, daß die Temp. eines festen Körpers auf zwei Arten definiert werden kann. 1. Als mittlere Energie von Schwingungen großer Wellenlänge oder 2. als mittlere kinetische Energie der freien Elektronen. Beide Definitionen führen zu der gleichen Temp. Die translatorische Energie der Molekeln, die in Gasen die Temp. bestimmt, kann für die Temp. eines festen Körpers nicht maßgebend sein, denn sonst müßte die Atomwärme wesentlich größer sein, als sie vom DULONG-PETITSchen Gesetz gefordert wird. Wahrscheinlich wird die Atomwärme durch die Bewegung der freien Elektronen bestimmt. In schlechten Leitern, wie Kohle, ist die Anzahl der freien Elektronen gering und daher die Atomwärme klein. Mit wachsender Temp. nehmen beide Größen zu. Bei anderen Elementen wird das Steigen der Atomwärme dadurch bedingt, daß die Bewegungsenergie der Atome wächst und so einen erheblichen Anteil an der gesamten Wärmeenergie des Körpers nimmt. (Philos. Magazine [6] 17. 773—94. Juni. [7/1.]) SACKUR.

J. Elster und H. Geitel, *Über den Einfluß des Polarisationszustandes des erregenden Lichts auf die Elektronenemission an Alkalimetallflächen*. Als lichtelektrische Fläche wird wie früher die fl. K-Na-Legierung benutzt (mit geringem Na-Überschuß). Mit der Zeit wird auch der als Anode fungierende Pt-Draht lichtempfindlich; bei einem Kohlefaden ist die Störung geringer. Dämpfe von Kittmittel sind durch eine eingeschobene Alkalifläche von der lichtelektrischen Fläche abzuhalten. Um die letzten Luftreste aus dem Rohr zu entfernen, dient chlorfreies Calcium, aus CaJ_2 mit viel Na hergestellt und aus dem Na-Überschuß in Pulverform gewonnen. Wenige Zentigramme genügen. Nachdem der anfänglich beim Erhitzen entstehende Wasserstoff abgepumpt ist, erhitzt man das Ca, das sich in einem an die Zelle angesiegelten Quarzrohr befindet, bis eben unter sichtbare Rotglut. Das zu absorbierende Gas besteht fast ausschließlich aus Wasserstoff, der durch Ca erheblich besser gebunden wird als durch gekühlte Cocosnußkohle.

Auch im höchsten erreichten Vakuum hängt die Anzahl der von der Flächeneinheit der Alkalimetallfläche ausgesandten Elektronen von der Stellung der Polarisationsenebene des Lichts zur Einfallsebene ab. Wenn die Schwingungsebene des elektrischen Vektors in der Einfallsebene liegt, ist die Elektronenzahl ganz erheblich größer als bei der um 90° verschiedenen Stellung.

Messungen mit einem neu konstruierten, genauen Elektrometer von besonders kleiner Kapazität ergeben, daß die maximalen Geschwindigkeiten der Elektronen in beiden Lagen der Polarisationsenebene des erregenden Lichts unter sich etwa gleich sind. Dazu wird die Anode geerdet und die Aufladung der Alkalimetallfläche im Licht bestimmt. Die Zahl der Elektronen von einer unter der maximalen liegenden Geschwindigkeit ist, auf gleiche Gesamtzahl bezogen, größer, wenn das erregende Licht zur Einfallsebene senkrecht polarisiert ist, als bei der um 90° verschiedenen Lage. Das Verhalten des elektrischen Stromes bleibt im höchsten erreichbaren Vakuum und bei der Ggw. von Gasresten fast das gleiche. Die durch das Licht ausgelöste Zahl von negativen Elektronen ist der absorbierten Lichtmenge proportional. Vielleicht dringt das senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Licht tiefer in die Alkalioberfläche ein. Dann ist die Tatsache erklärt, daß zwar mehr, aber langsamere Ionen austreten. Die Ausstoßung der Elektronen ist, wie bei den radioaktiven Erscheinungen, ein intraatomarer, explosionsartiger Vorgang, der durch das Licht nur ausgelöst, nicht erzeugt wird. (Physikal. Ztschr. 10. 457—65. 15/7. [Juni.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Rudolf, *Die Edelgase und die Zustandsgleichung*. Der Vf. hat die in der Literatur vorliegenden Beobachtungen über die Dampfdrucke u. die Isothermen der Edelgase einer eingehenden Durchrechnung unterzogen u. kommt zu dem Resultat,

daß die einfache VAN DER WAALSsche Gleichung die Beobachtungen ebenso gut wiedergibt, wie die erweiterte Gleichung von HAPPEL (Ann. der Physik [4] 13. 340; C. 1904. I. 705). Doch sind die Beobachtungen nicht genau genug, um eine zuverlässige Entscheidung zwischen beiden Gleichungen zu gestatten. Die Rechnung ergibt ferner, daß einige Beobachtungen, die im Referat nicht näher ausgeführt werden können, unrichtig sein müssen und einer Nachprüfung bedürfen. Der Kp. des Neon, der bisher noch nicht bestimmt ist, wird zu 48° absolut berechnet. Die Verdampfungswärmen der Edelgase werden nach drei Methoden berechnet, u. zwar 1. aus dem Kp., 2. aus der Dampfdruckkurve und 3. aus der Oberflächenspannung. Die Übereinstimmung ist einigermaßen befriedigend. Ein Vers., die kritischen Konstanten aus den Werten a und b der VAN DER WAALSschen Gleichung zu berechnen, führte nur beim Xenon zum Ziel. (Ann. der Physik [4] 29. 751—79. 6/7; Philos. Magazine [6] 17. 795—813. Juni. [Januar.] London.) SACKUR.

W. H. Bragg und J. L. Glasson, *Über einen Mangel an Symmetrie bei den sekundären X-Strahlen*. Nach der J. J. THOMSONschen Theorie der Röntgenstrahlen entstehen die Sekundärstrahlen dadurch, daß die primären Pulse Elektronen, die sie bei ihrer Bewegung treffen, zu neuen Strahlungszentren machen. Demnach muß sich die Sekundärstrahlung gleichmäßig nach allen Richtungen ausbreiten und muß sich zu einer Ebene, die auf der Fortpflanzungsrichtung der primären Strahlung senkrecht steht, symmetrisch verhalten. Nun haben BRAGG und MADSEN kürzlich gezeigt (Chem. News 97. 162; C. 1908. I. 1760), daß die den Röntgenstrahlen ähnlichen γ -Strahlen eine Sekundärstrahlung erzeugen, die diese Forderung nicht erfüllt. Daher erschien es von Interesse, sie für die Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen zu prüfen. Auf die experimentelle Anordnung kann im Referat nicht eingegangen werden. Es ergab sich, daß entgegen der Theorie die Sekundärstrahlen, die sich in der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen ausbreiten, intensiver sind, als die nach der entgegengesetzten Richtung verlaufenden Strahlen. Das Verhältnis beider Intensitäten hängt von der Natur des Sekundärstrahles ab. Für die Absorption harter γ -Strahlen und harter X-Strahlen gilt das bekannte „Dichte“-gesetz. Bei weichen Strahlen dagegen ist bekanntlich ein Einfluß der chemischen Natur des absorbierenden Körpers zu bemerken. Während jedoch bei γ -Strahlen dieser Einfluß um so größer ist, je weicher die Strahlen sind, so zeigen sehr weiche X-Strahlen wieder die Tendenz, sich dem Verhalten der harten Strahlen zu nähern. (Philos. Magazine [6] 17. 855—64. Juni.) SACKUR.

Stefan Meyer, *Über das Verhalten von Kunzit unter Einwirkung von Becquerelstrahlung*. Kunzit fluoresciert unter dem Einfluß von β - und γ -Strahlen intensiv lachsfarben. Bei starker Bestrahlung ändert sich die violettrosa Farbe in Grün, ohne daß das Fluoreszenzvermögen geändert wird; das gleiche tritt mit Kunzit, der in der Hitze entfärbt ist, ein. Ein grün gewordenes Stück nimmt im Strahlenkegel einer Projektionslampe die ursprüngliche Farbe wieder an, wobei eine farblose Zwischenstufe passiert wird. Ist ein grün verfärbtes Mineralstück zur Hälfte regeneriert, so leuchtet bei ca. 40° nur die grüne Hälfte rot auf. (Physikal. Ztschr. 10. 483—84. 15/7. [Juni.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ladislav Natanson, *Ergänzung zu der Arbeit: Über die elliptische Polarisation des Lichts, das durch ein absorbierendes, natürlich-aktives Medium geschickt worden ist*. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 764; C. 1908. II. 1974.) Es werden: spezielle Fragen der l. c. abgeleiteten Theorie erörtert, die Ableitung einer Formel $\varphi = n\delta_1$ in W. VOIGTs Magneto- u. Elektrooptik wird angefochten u. eingehend

der Anteil COTTONS an der Entdeckung des zirkularen Dichroismus in natürlich aktiven Medien gewürdigt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 25—37. Jan. LEIMBACH.

A. R. Colley, *Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. Phys. Teil. 210; C. 1908. I. 206; ferner S. 86.) Die nach der früher beschriebenen Methode zwischen 15 u. 24° erhaltenen Zahlen für die „elektrischen Brechungsexponenten“ des Wassers werden nach der für kleine Wellen geltenden Formel $n_t = n_{17,0} - 0,022 (t - 17)$ auf 17,0° umgerechnet, tabelliert und graphisch dargestellt. Der beobachtete Verlauf der Dispersionskurven weist darauf hin, daß die Dispersionsbanden im elektrischen Spektrum tatsächlich durch Eigenperioden der Molekularschwingungen bedingt sind.

In dem Teil des Spektrums, wo Wasser keine Dispersion besitzt, ist $n_{17,0}^2 = 80,26$, während die Dielektrizitätskonstante zu 80,9—81,1 gefunden worden ist. Der Unterschied wird erklärlich, wenn man annimmt, daß auch für langsamere Schwingungen eine Reihe von Dispersionsbanden vorhanden ist, auf deren Existenz die Messungen des Vfs. auch hinweisen. (Physikal. Ztschr. 10. 471—80. 15/7. [16/5.] Moskau. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. W. Richardson, *Thermionische Erscheinungen.* (Thermionics.) Der Vf. führt für die Ionenemission seitens h. Körper und verwandte Erscheinungen das Wort „Thermionics“ und für die durch die hohe Temp. ausgelösten Ionen den Begriff „Thermionen“ ein und gibt eine eingehende mathematische Diskussion der Erscheinungen, die unter diesen Begriff fallen. Auf die Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 17. 813—33. Juni.) SACKUR.

K. E. F. Schmidt, *Über die Grenze der Leistungsfähigkeit der Thermolemente.* Bisher hat man mit 0,02 mm dicken Eisen-Konstantan-Drähten noch Stromstärken von 2×10^{-8} gemessen. Bei Verwendung noch dünnerer Drähte, noch kleinerer Lötstellen u. bester Evakuierung hat man mit Manganin-Konstantan-Drähten sogar noch 0,0001 Amp. messen können; das ist zur Zeit die Meßgrenze für Arbeiten mit schnellen elektrischen Schwingungen. (Physikal. Ztschr. 10. 438—39. 1/7. [Mai.] Halle a/S.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. Knopp, *Untersuchungen an Thermolementen.* Einzelheiten zu dem vorsteh. Ref., die aber vorwiegend physikalisches Interesse haben. Direkte kreuzweise Lötung der Drähte ist praktischer als die bisher übliche kreuzweis verschlungene, weil weniger Lötzinn gebraucht wird. Ein elektrolytischer Kontakt ist unsicher. Eine große Zahl von Materialien wird untersucht. Kruppin und Manganin gegen Konstantan sind erheblich empfindlicher als Eisen-Konstantan. Manganin ist von beiden haltbarer und leichter als feinster Draht zu erhalten. Die Thermokraft von Kupfer-Nickel-Legierungen gegen Manganin ist eine einfache Funktion der Zus., während die Funktion bei Eisen-Nickel-Legierungen starke Sprünge zeigt. Neben dem inneren Widerstand der Lötstelle spielt der Peltiereffekt bei der thermoelektrischen Empfindlichkeit eine große Rolle. Die Empfindlichkeit des Elements Manganin-Konstantan ist eine fast lineare Funktion der Drahtdicke; sie nimmt mit steigender Temp. nicht unerheblich u. in gesteigertem Maße ab. (Physikal. Ztschr. 10. 439—44. 1/7. [Mai.] Halle a. S.) W. A. ROTH-Greifswald.

Robert Kremann, *Über die katalytischen Erscheinungen.* Zusammenfassende Betrachtung. (Mitteilungen des Naturw. Ver. f. Steiermark 45. 333—46. Juli 1909. [14/3.* 1908.] Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

F. Emich, *Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in Knallgasen*. Der hierzu dienende, im Original abgebildete App. ist folgendermaßen eingerichtet. Die mit Hähnen versehenen, senkrecht nebeneinander stehenden Enden eines spiralförmig aufgewundenen Eisenrohres von 10 m Länge und 10 mm lichter Weite befinden sich etwa 1 cm unterhalb einer horizontal (mittels Elektromotor) drehbaren Scheibe aus etwa $\frac{1}{2}$ mm starkem Filtrierpapier von 28 cm Durchmesser. In unmittelbarer Nähe des einen Hahnes ist eine elektrische Zündvorrichtung angebracht. Für den Vers. beschlägt man die Innenwand der Hähne und angrenzenden Rohrteile mit Ruß (durch kurzes Einsaugen eines Terpentinölfämmchens), füllt die Röhre mit dem zu untersuchenden Knallgas und schließt die Hähne. Wird hierauf die Scheibe in Rotation versetzt und, kurz nach Öffnen der Hähne, Zündung bewirkt, so markieren die augenscheinlich gleichzeitig aus den Hähnen herausschlagenden Flammen auf der Scheibe zwei um einen bestimmten Winkel voneinander verschobene Rußmarken. Aus diesem Winkel, der Tourenzahl der Scheibe und der Rohrlänge läßt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion berechnen. Vf. fand für *Leuchtgas* + O_2 (ca. 4:5) 2700 m, für Wasserstoffknallgas 2800 m und für *Methanknallgas* 2300 m in der Sekunde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 2462–64. 10/7. [7/6.] Graz. Lab. f. allgem. Chem. d. Techn. Hochschule.) JOST.

W. P. Jorissen und H. Filippo Jzn., *Einige Vorlesungsversuche*. Erhitzt man ein spiralförmig aufgerolltes und mit Hilfe von Alkohol reduziertes Stück *Kupferdrahtnetz* in einem Glasrohr, durch welches man gleichzeitig ein abgemessenes Volumen Luft zirkulieren läßt, so kann man beobachten, wie sich zunächst CuO bildet, bis der Sauerstoff aus der zirkulierenden Luft verbraucht ist. Steigt die Temp. weiter, so entsteht Cu_2O , während sich der freiwerdende O mit einem Teil des übriggebliebenen Kupfers gleichfalls zu Cu_2O verbindet. — Wird reines CuO in einem Porzellanrohr unter Durchleiten von trockener Luft stark erhitzt, u. die entweichende Luft in einer HEMPELSchen Bürette aufgefangen und analysiert, so findet man, daß sie dem CuO merkliche Mengen O entzogen hat. (Chemisch Weekblad 6. 377–80. 29/5. Leiden.) HENLE.

Anorganische Chemie.

Mathias Pier, *Spezifische Wärme von Salzsäuregas aus Explosionsversuchen*. Ergänzung zu: „Spezifische Wärme und Dissoziationsverhältnisse von Chlor“. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 62. 385; C. 1908. I. 2127.) Die Ergebnisse von Explosionsvers. mit *Chlorknallgas* sowohl mit einem Wasserstoff- als auch mit einem Chlorüberschuß zeigen, daß die Mol.-Wärme der Salzsäure mit derjenigen der zweiatomigen Gase auch bis 1900° identisch ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 759–62. 8/6. Berlin. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

J. C. Thomlinson, *Die Affinitäten des Stickstoffatoms*. (Vgl. Chem. News 95. 50; C. 1907. I. 690.) Der Vf. schrieb auf Grund thermochemischer Berechnungen

den drei Stickoxyden die Strukturformeln: $\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, $N \equiv O$, $N \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ zu. — *Stickoxyd* ist

das beständigste von diesen, *Stickoxydul* das weniger beständige, *Stickstoffperoxyd* das mittlere in der Beständigkeit. Diese Formeln stimmen mit ARMSTRONGS Ansichten überein, daß die größte Beständigkeit dort herrscht, wo die Winkel zwischen den Affinitäten der Atome so reduziert sind, daß diese Affinitäten nahezu parallel

gehen. — *Gips*, Calciumsulfhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kann in Lag. ausgedrückt werden durch die Formel $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. So können die Gipskristalle, wenn sie bei 107° in ihrem eigenen Krystallwasser schm., 2 Mol. CaSO_4 und 1 Mol. Hydrat in fl. Trihydrat fließend enthalten. (Chem. News 99. 290. 18/6.) BLOCH.

H. Le Chatelier und Wologdine, *Über den gewöhnlichen Kohlenstoff*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 49; C. 1908. I. 1027.) Es ist eine allgemein verbreitete Ansicht, daß der gewöhnliche Kohlenstoff in mehreren Modifikationen von verschiedener D. u. Verbrennungswärme existiert. Vf. weisen zunächst nach, daß das *Acetylschwarz* und die *Retortenkohle*, welche gewöhnlich beide als amorpher Kohlenstoff gelten, mehr oder weniger große Mengen von Graphit enthalten. Andererseits erhielten Vf. bei der Best. der D. von 4 graphitfreien Kohlenstoffsorten, nämlich von *Ruß*, *Zuckerkohle*, *Holzkohle* u. *Glühlampenfäden*, nachdem dieselben bei heller Rotglut mit Chlor behandelt u. darauf abwechselnd einem starken Druck u. Vakuum ausgesetzt worden waren, Werte, welche sämtlich zwischen 1,70 und 1,80 lagen. Diese Ergebnisse scheinen darauf hinzuweisen, daß nur eine einzige Art von amorphem Kohlenstoff von der D. ca. 1,8 existiert, u. daß niedrigere D.D. durch Gaseinschlüsse hervorgerufen werden. Jedenfalls ist ein experimenteller Beweis für die Existenz von mehreren Arten von amorphem Kohlenstoff bisher nicht erbracht worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1715—18. [28/6.*]) DÜSTERBEHN.

A. Dufour, *Das sekundäre Spektrum von Wasserstoff*. HOGLEY hat kürzlich (Philos. Magazine [6] 17. 581; C. 1909. I. 1795) wahrscheinlich gemacht, daß das sogenannte sekundäre Spektrum des Wasserstoffes diesem selbst und nicht einer Beimengung zukommt, da bei wiederholter Abkühlung der Vakuumröhre durch fl. Luft die Intensität dieses Spektrums nicht abnahm. Der Vf. hat früher ganz ähnliche Verss. angestellt, die zu dem gleichen Ergebnis führten (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 361; C. 1907. I. 323). (Philos. Magazine [6] 17. 854—55. Juni.) SACKUR.

Eduard Riecke, *Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes*. Der Vf. entwickelt ausführlich die *Elektronentheorie der Metalle*, d. h. die von ihm, DRUDE u. LOBENTZ begründete Anschauung, daß sich in den Metallen positive Metallionen und freie negative Elektronen befinden, deren Energie gleich der Energie einer Gasmolekel bei derselben Temp. ist. Die freie Weglänge der Elektronen ist der Wurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Mittels dieser Hypothese lassen sich die Gesetze der Wärme- und Elektrizitätsleitung u. der Thermoelektrizität in Übereinstimmung mit der Erfahrung ableiten; ferner läßt sich der Halbmesser der als kugelförmig gedachten Metallatome berechnen. Die erhaltenen Werte, die zwischen Al und Bi sich von $0,42 \cdot 10^{-8}$ bis $2,78 \cdot 10^{-8}$ erstrecken, stimmen der Größenordnung nach mit den Werten überein, die man aus der Annahme berechnet hat, daß die Atome bei den Schmelzpunkten der Metalle sich unmittelbar berühren. Nach beiden Rechnungsarten ergibt sich eine periodische Abhängigkeit des Atomhalbmessers vom Atomgewicht. Die Dichte der freien Elektronen kann aus den optischen Eigenschaften der Metalle berechnet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 473—84. 15/7.; Physikal. Ztschr. 10. 508—18. 1/8. Vortrag Hauptversamml. d. Deutschen Bunsengesellschaft [24/5.*] Aachen. Göttingen.) SACKUR.

de Forcrand, *Über die Hydratation des Kaliumcarbonats*. In der Literatur sind 6 verschiedene Hydrate des K_2CO_3 , nämlich mit 0,5, 1, 1,5, 2, 3 u. 4 Mol. W., beschrieben, von denen nur dasjenige mit 1,5 Mol. W. leicht erhältlich ist. Die Hydrate mit 3 u. 4 Mol. W. konnte Vf. bisher nicht darstellen, dagegen gelang es ihm einmal, das Hydrat $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, wobei er konstatierte, daß die

Entwässerung dieses Hydrats zum Hemihydrat, $K_2CO_3 \cdot 0,5H_2O$, führt. — Das Hydrat $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ bildet sich dagegen innerhalb der Temp. von $+10$ bis $+75^\circ$ u. scheidet sich selbst beim Abkühlen einer gesättigten Lsg. von 130 auf 75° ab. Die Ggw. von etwas KOH oder $KHCO_3$ in den Lsgg. beeinflußt die Abscheidung dieses Hydrats nicht. Die resultierenden Krystalle enthalten indessen stets etwas mehr W. als der Formel $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ entspricht, u. zwar zwischen $1,62$ u. $1,99$ Mol., wenn sie auch oberflächlich völlig trocken sind. Zerreibt man sie nämlich rasch, so liefern sie ein feuchtes Pulver, welches auf porösen Platten oder in einem indifferenten Gasstrom bei 30° etwas W. verliert, trocken wird u. alsdann der Zus. $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ entspricht. Auch besitzen alle diese Prodd. die gleiche Lösungswärme. Die von diesen Krystallen eingeschlossene Mutterlauge besitzt bei 15° die Zus. $K_2CO_3 \cdot 7,2H_2O$ u. die D. $1,57$. Werden diese pulverisierten Krystalle in einem indifferenten Gasstrom bei 100° getrocknet, so gehen sie ohne weiteres langsam in das wasserfreie Salz über.

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes beträgt bei 15° $+6,382$ Cal., diejenige des Hydrats, $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, $-0,654$ Cal., diejenige der gesättigten Lsg., $K_2CO_3 \cdot 7,2H_2O$, $-0,020$ Cal. Die Fixierung von fl. W. durch K_2CO_3 entw. also pro Mol. W. $4,691$ Cal.; der Kp. des Hydrats $+1,5H_2O$ wird $205,4^\circ$ sein. — Das Hydrat $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, welches sich übrigens auch beim Schütteln von K_2CO_3 mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge W. bildet, ist demnach kein Trockenmittel, um so mehr aber das wasserfreie Kaliumcarbonat. Bei der Anwendung des letzteren ist jedoch zu bedenken, daß es pro Mol. eine ganz verschiedene Wärmemenge entw., je nachdem ob sich das Hydrat $+1,5H_2O$, die gesättigte oder die verd. wss. Lsg. bildet. Die Existenz von Hydraten mit 3 u. 4 Mol. W. ist nach den obigen Resultaten wohl möglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1731—34. [28/6.*])

DÜSTERBEHN.

Harry C. Jones und Edward G. Mahin, *Die Leitfähigkeit von Lösungen von Lithiumnitrat in ternären Mischungen von Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser, zusammen mit der Viscosität und Fluidität dieser Mischungen*. Die Ergebnisse der Messungen sind in 15 Tabellen zusammengestellt und scheinen zu zeigen, daß die Werte der Viscosität und Leitfähigkeit in ternären Systemen ungefähr so ist, wie man sie nach dem Verhalten der Lsgg. in binären Lösungsgemischen erwarten kann. (Amer. Chem. Journ. **41**. 433—42. Mai 1909. [Mai 1908.]

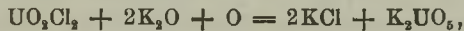
JOHNS HOPKINS Univ. Physik.-Chem. Lab.)

LEIMBACH.

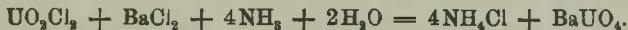
Barre, *Über einige Doppelsulfate des Calciums. I. Sulfate des Calciums und Ammoniums*. Schüttelt man $CaSO_4$ mit einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$, so entsteht die schon bekannte Verb. $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$. Der Vf. untersuchte, in welchem Temp.- und Konzentrationsbereich dieses Doppelsalz beständig ist. In 100 g Lsg. befinden sich bei einem Überschuß von $(NH_4)_2SO_4$ bei 6° $0,1529$ g $CaSO_4$ und $41,82$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei $40,5^\circ$ $0,1569$ g $CaSO_4$ u. $44,55$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 58° $0,1662$ g $CaSO_4$ und $46,07$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 78° $0,1968$ g $CaSO_4$ und $47,51$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 100° $0,2546$ g $CaSO_4$ u. $49,45$ g $(NH_4)_2SO_4$; bei einem Überschuß von $CaSO_4$ bei 3° $0,3782$ g $CaSO_4$ und $36,62$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 31° $0,4070$ g $CaSO_4$ und $35,50$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 60° $0,5083$ g $CaSO_4$ und $34,97$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 75° $0,5898$ g $CaSO_4$ und $34,86$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 80° $0,6108$ g $CaSO_4$ und $34,88$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 84° $0,5725$ g $CaSO_4$ und $32,40$ g $(NH_4)_2SO_4$, bei 100° $0,4895$ g $CaSO_4$ und $25,97$ g $(NH_4)_2SO_4$. Es zeigt sich also, daß die Löslichkeit des $CaSO_4$ beträchtlich erhöht wird durch die Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$, daß das Doppelsalz $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ stabil ist zwischen 0 und 100° bei einem Überschuß von $(NH_4)_2SO_4$, daß eine Konzentration von etwa 35% nötig ist, damit sich dieses Doppelsalz bildet, daß bei

einem Überschuß von CaSO_4 sich von 80° ab ein zweites, durch W. ebenfalls zersetzliches Doppelsalz bildet von der Zus. $2\text{CaSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (vgl. D'ANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 192; C. 1907. I. 611), sehr voluminöse Krystalle. — II. *Sulfate des Calciums und Kaliums*. Die Zahlen für das Doppelsalz $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ sind bei einem Überschuß von CaSO_4 bei 0° 0,1296 g CaSO_4 und 2,00 g K_2SO_4 , bei 18° 0,1531 g CaSO_4 u. 2,79 g K_2SO_4 , bei 51° 0,1754 g CaSO_4 u. 4,21 g K_2SO_4 , bei 80° 0,1922 g CaSO_4 und 5,00 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bei 99° 0,1980 g CaSO_4 und 5,39 g K_2SO_4 , bei einem Überschuß von K_2SO_4 bei den entsprechenden Temp. 0,0229 g CaSO_4 und 6,99 g K_2SO_4 , bezw. 0,0271 g CaSO_4 und 9,81 g K_2SO_4 , bezw. 0,030 g CaSO_4 und 14,18 g K_2SO_4 , bezw. 0,0349 g CaSO_4 u. 17,55 g K_2SO_4 , bezw. 0,0371 g CaSO_4 u. 19,70 g K_2SO_4 . Es ist also CaSO_4 in K_2SO_4 -haltigem W. weniger l. als in reinem; das Doppelsalz $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ ist beständig zwischen 0 und 99° bei einem Überschuß von K_2SO_4 oder CaSO_4 ; es entsteht in diesem Temperaturintervall nicht die von DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences 34. 86) beschriebene Verb. $2\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1604—6. [14/6.*]) BLOCH.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Uranylchlorids*. Versetzt man eine konz. wss., frisch bereitete Lsg. von Uransulfat tropfenweise bis zur völligen Ausfällung der H_2SO_4 mit BaCl_2 -Lsg., filtriert und engt das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade ein, so erhält man *Uranylchlorid*, UO_2Cl_2 , als gelbliche, schwach grünlich reflektierende, zerfällige, in W. völlig l. M. Beim langsamen Verdunsten dieser Lsg. über H_2SO_4 bilden sich Krystalle von der Zus. $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wird die Verb. in der Hitze durch H reduziert, so hinterbleibt schwarzes *Uranoxyd*, UO_2 . Schmilzt man einige Krystalle des $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit überschüssigem KOH zusammen, so entsteht zunächst rotes Peruranat:



welches weiterhin allmählich O verliert und in gelbes Uranat, K_2UO_4 , übergeht. Wird die Lsg. des UO_2Cl_2 mit etwas BaCl_2 versetzt u. die Fl. mit überschüssigem NH_3 behandelt, so fällt sogleich dunkelgelbes Bariumuranat, BaUO_4 , aus:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1769—70. [28/6.*])

DÜSTERBEHN.

Loutchinsky, *Magnetische Umwandlung des Bleis*. Das durch Schmelzen krystallinisch gewordene Blei besitzt eine etwa zehnmal größere magnetische Empfindlichkeit, als das durch Hämmern oder Ziehen deformierte Blei. Setzt man zum Vergleich die spezifische magnetische Empfindlichkeit des W. = $0,79 \cdot 10^{-6}$, so findet man für das krystallinische Blei den Wert $2,4 \cdot 10^{-6}$, für das deformierte Blei den Wert $0,2 \cdot 10^{-6}$. Analoge Resultate wurden bei einer *Zinn-Blei-Legierung* mit 30% Sn beobachtet. Auch die *Legierung Zn_3Fe* , welche im gewöhnlichen Zustande nicht magnetisch ist, wird nach dem Schmelzen sehr stark magnetisch, freilich unter gleichzeitiger teilweiser Abscheidung von Fe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1759—60. [28/6.*])

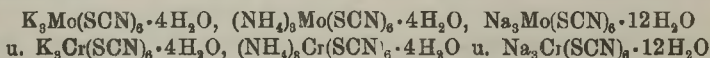
DÜSTERBEHN.

William Duane, *Die Wärme des Poloniums*. Der Vf. beschreibt eingehend die Anwendung der von ihm ausgearbeiteten Methode (vgl. S. 336) auf die Best. der *Wärmeentw.* des *Poloniums*. Das benutzte Poloniumsalz wog 0,2 g. Die entwickelte Wärme wurde kompensiert durch einen elektrischen Strom von 0,00143 Ampère (Thermoelement Fe-Ni, Peltiereffekt). Daraus folgt, da im vorliegenden Fall pro Stde. u. Ampère 8,2 Grammc calorien absorbiert werden, für das Poloniumsalz eine *Wärmeentw.* von 0,0117 Grammc calorien pro Stde.

Es ist wichtig zu erfahren, ob die von einer radioaktiven Substanz entwickelte Wärme der Energie der ausgesandten Strahlen äquivalent ist. Dies läßt sich feststellen, wenn man die Wärme, die das Polonium entwickelt, vergleicht mit der Wärmeentw. des von Emanation und induzierter Aktivität befreiten Radiums. Polonium u. Ra geben nur α -Strahlen von ziemlich gleicher Reichweite. Der Poloniumgehalt des angewandten Präparates ist zwar nicht bekannt; man kann aber sein Ionisationsvermögen vergleichen mit dem eines Ra-Salzes von bestimmtem Ra-Gehalt unter gleichen Bedingungen. Diese Ionisationsmessungen wurden vor der Best. der Wärmeentw. ausgeführt. Damit die α -Strahlen nicht im Salz absorbiert werden, muß eine dünne Schicht der Substanz angewandt werden. Es ist ferner nötig, daß die Ionisationsströme leicht gesättigt sind. Das ganze, zur Messung der entwickelten Wärme verwendete Poloniumpräparat würde, in dünner Schicht ausgebreitet, einen Ionisationsstrom von $1,30 \times 10^{-7}$ Amp. erzeugen. Da nach RUTHERFORD 0,484 mg RaBr_2 , frei von Emanation und induzierter Aktivität, in dünner Schicht einen Ionisationsstrom von $8,4 \times 10^{-8}$ Amp. geben, so ruft das untersuchte Polonium dieselbe Ionisation hervor wie 0,749 mg RaBr_2 . Diese Ra-Menge produziert 0,011 Grammcaldorien pro Stunde; der für das Polonium gefundene Wert, 0,0117 Grammcaldorien, kommt dieser Zahl ziemlich nahe, so daß also Polonium u. Radium in Mengen, die gleiche Ionisationsströme geben, fast dieselbe Wärme entwickeln. Dies spricht zugunsten der Hypothese, daß die von diesen Körpern entwickelte Wärme auf die kinetische Energie der α -Strahlen zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1665—67. [21/6.*]) BUGGE.

H. Gaudechon, *Über das Dimercuriammoniumbromid, NH_2Br* . Bei der Darst. der Verb. $\text{NH}_2\text{ClH}_2\text{O}$ aus gel. HgCl_2 u. wss. NH_3 ist es gleichgültig, ob man überschüssiges NH_3 in die HgCl_2 -Lsg. gibt oder umgekehrt verfährt. Nach dem Auswaschen des Nd. erhält man stets die Verb. $\text{NH}_2\text{ClH}_2\text{O}$. Anders liegen die Verhältnisse bei der Bromverb. Gießt man eine 80° h. wss. Lsg. von HgBr_2 in überschüssiges, k., wss. NH_3 , so erhält man je nach der Konzentration einen weißen Nd. $\text{NH}_2\text{Br} \cdot 3\text{NH}_4\text{Br}$ oder einen gelben Nd. $\text{NH}_2\text{Br} \cdot \text{NH}_4\text{Br}$; beide Ndd. gehen beim Waschen mit W. in die Verb. $\text{NH}_2\text{BrH}_2\text{O}$ über. Verfährt man indessen umgekehrt, so erhält man einen gelblichweißen Nd., der nach dem Auswaschen mit h. W. eine dunkelgelbe Farbe u. die Zus. $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ annimmt. Wird der letztere Körper mit h. wss. NH_3 behandelt, so verliert er HgBr_2 und geht in die Verb. NH_2Br über. Citronengelbes, anscheinend mikrokrystallinisches Pulver, welches beim raschen Erhitzen auf Rotglut explodiert, beim vorsichtigen Erhitzen auf 400° unter Funkensprühen in ein Gemisch von Hg_2Br_2 u. Hg zerfällt. An feuchter Luft vermag die Verb. kein W. aufzunehmen. Andererseits gelingt es nicht, die Verb. NH_2Br aus dem Körper $\text{NH}_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ darzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1763—65. [28/6.*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Rosenheim, *Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 149; C. 1909. I. 631.) Auf Veranlassung von HINTZE wurden die *Molybdänhexarhodanide* u. die mit ihnen analogen *Chromrhodanide*, nämlich:



von CURT BLASS kristallographisch untersucht. Die Messungen ergaben, daß zwischen den Salzen derselben Reihe, also zwischen den Molybdänverb. oder den Chromverb. Isomorphismus nicht besteht, daß dagegen die analogen Molybdän- u. Chromsalze isomorph sind, die K-Salze pseudohexagonal, die NH_4 -Salze rhombisch und die Na-Salze asymmetrisch kristallisieren. Die Winkel der Krystalle sind im

Original angegeben. Die Bestst. an K- u. NH_4 -Salzen der Molybdänreihe stimmen mit den Resultaten von STEINMETZ bei den Präparaten von MAAS u. SAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3367; Ztschr. f. Krystallogr. 46. Heft 4; C. 1908. II. 1715) vollständig überein. Dagegen weichen die Bestst. an den Chromverb. von den Messungen von VON VOIT (LIEBIGS Ann. 141. 185) gänzlich ab. Dadurch, daß STEINMETZ u. MAAS u. SAND diese Messungen als richtig annahmen, blieb ihnen der Isomorphismus der beiden Reihen verschleiert. Diese Ergebnisse bilden eine weitere Stütze für die Ansicht des Vf., daß dem Molybdänkaliumhexarhodanid die Zus. $\text{K}_6[\text{Mo}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zukommt, nachdem dem Chromsalz die Formel $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu erteilen ist. Die Messungen zeigen auch, daß in der Reihe der Chromsalze trotz voller Analogie in der Zus. kein Isomorphismus zwischen dem K- u. NH_4 -Salz besteht, und es entfällt der Wahrscheinlichkeitsbeweis von MAAS u. SAND, welche für die Molybdänreihe in der Nichtexistenz dieser Isomerie eine Stütze für ihren Befund sehen, daß das NH_4 -Salz einen anderen Wassergehalt ($4\text{H}_2\text{O}$) hat, als das K-Salz ($5\text{H}_2\text{O}$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2295—96. 26/6. [14/6.] Wissenschaftl. chem. Lab. Berlin N) BLOCH.

Arrigo Mazzucchelli und Enrico Pantanelli, Anorganische Salze des Titanperoxyds. (Forts. von S. 420.) Das Salz $\text{O}_3 \cdot \text{Ti}(\text{KSO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn man zu 10 ccm einer schwefelsauren Lsg. von TiH_4O_4 , enthaltend 1,836 g TiO_2 , 3,34 g feingepulvertes K_2SO_4 zufügt, mit 3 ccm MERCK'schem Perhydrol löst und mit A. fällt. Sehr hygroskopisches, amorphes Pulver, l. in W. Analog wurden erhalten das entsprechende Na-Salz, $\text{O}_3 \cdot \text{Ti}(\text{NaSO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, noch hygroskopischer als das K-Salz, nur unter absol. A. erstarrend; das NH_4 -Salz, $\text{O}_3 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, unter A.-Ä. erstarrend, aber sich leicht zers., und Li-Salz, $\text{O}_3 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4 \cdot \text{Li})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, weniger hygroskopisch, unter absol. A. erstarrend. Vf. beschreiben noch ein Salz $\text{O}_3 \cdot \text{TiCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, bereitet aus einer salzsauren Lsg. von TiO_3 , enthaltend NaCl in etwas geringeren Mengen als dem Verhältnis $\text{TiO}_2 : 2\text{NaCl}$ entspricht, durch A., ohne daß die Existenz dieser sehr unbeständigen Verb. völlig sichergestellt wäre. Ozotitanonitrate konnten Vf. nicht gewinnen, ebenso wenig das von FABER neuerdings beschriebene Phosphat $\text{O}_3 \cdot \text{Ti} \cdot \text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei zahlreichen Verss., Ozotitanopyrophosphate darzustellen, erhielten Vf. ein hygroskopisches Salz annähernd der Zus. $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und eine Verb. $\text{O}(\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 608—13. 5/6.) ROTH-Göthen.

Organische Chemie.

Latham Clarke, Diisobutyl oder 2,5-Dimethylhexan. (Forts. der Unters. über Octane, vgl. S. 340). *Isobutyl (2,5-Dimethylhexan)*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, ist zuerst von KOLBE (LIEBIGS Ann. 69. 261) durch Elektrolyse von Kaliumisovalerianat und später von anderen Autoren nach verschiedenen Methoden dargestellt worden. Da die Angaben über die physikalischen Konstanten stark voneinander abweichen, hat Vf. dieses Octan nach der WÜRTZ'schen Methode (Einw. von Na auf Isobutyljodid) u. auf die folgende Weise dargestellt: Isobutylacetessigsäureäthylester wurde zum Methylisoamylketon (2-Methyl-5-hexanon) verseift, dieses durch Einw. von CH_3MgJ in 2,5-Dimethyl-2-hexanol übergeführt, aus diesem durch J und roten P 2,5-Dimethyl-2-jodhexan erhalten u. letzteres zum Octan reduziert. Das nach beiden Methoden dargestellte Octan stellt eine farblose, angenehm süßlich riechende Fl. dar. Kp_{760} 108,3—108,5°, D_{15}^{15} 0,6993, n_D bei 25° = 1,3935.

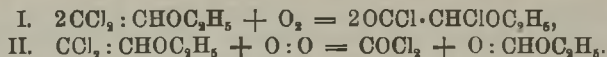
Experimentelles. 2-Methyl-5-hexanon, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, wurde erhalten aus Isobutylacetessigester durch 8-stdg. Kochen mit 4 Mol. 15%ig. KOH

(Kp.₇₆₀ 144°). Zur Überführung in 2,5-Dimethyl-2-hexanol, (CH₃)₂C(OH)CH₂CH₂CH(CH₃)₂, wurden auf 40 g des Hexanons GRIGNARDs Reagens aus 50 g CH₃J einwirken gelassen u. das Reaktionsprod. in der üblichen Weise durch W. u. HCl zers. Farblose Fl., die wie tertiäre Alkohole dieser Reihe, aber nicht besonders charakteristisch riecht, Kp.₇₆₀ 152—154°, mischbar mit den üblichen organ. Lösungsmitteln; nicht mischbar mit W. Zur Darst. von 2,5-Dimethyl-2-jodhexan, (CH₃)₂CJCH₂CH₂CH(CH₃)₂, wurden 64 g J auf ein Gemisch aus 65 g Hexanol u. 10 g roten P einwirken gelassen. Die Reduktion des Jodids wurde durch verkupfertes, fein granuliertes Zn, HCl u. Mg in derselben Weise bewirkt, wie bei den früher beschriebenen Octanen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 585—90. Mai. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Einwirkung der Metalloxyde auf Methylalkohol*. (Kurzes Ref. nach Chem.-Ztg., s. C. 1909. I. 634.) Nachzutragen ist folgendes. Eine Abspaltung von W. unter B. von Methyläther bewirkt Tonerde oberhalb 300°, etwas langsamer auch Tonerde u. Tintanoxyd bei 350°; eine gleichzeitige Abspaltung von H findet nur in sehr geringem Umfange statt. Chromoxyd und blaues Wolframoxyd liefern oberhalb 300° sowohl Methyläther, als auch Formaldehyd, bezw. CO u. H. Die Spaltung in Aldehyd u. H durch fein verteiltes Kupferoxyd oberhalb 200° verläuft beim Methylalkohol weniger leicht, als bei den anderen primären Alkoholen; von 280° ab beginnt der Formaldehyd sich bereits in CO u. H zu zers., bei 360° ist diese Zers. nahezu eine vollständige. — Die Wirksamkeit eines Metalloxydes hängt übrigens sehr von der Art seiner Darst. ab. So entw. ein durch Trocknen des Hydrats bei 350° gewonnenes Eisenoxyd bei dieser Temp. zu Beginn der Rk. 138 cem Gas pro Minute, während ein durch Glühen bei 500° dargestelltes Oxyd nur 36 cem Gas liefert, dafür aber seine Wirksamkeit auch um so länger unverändert beibehält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1734—36. [28/6.].)

DÜSTERBEHN.

William Foster, *Die langsame Oxydation von 2,2-Dichlorvinyläther*. Wie DEMOLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 316. 1307) gezeigt hat, werden Halogensubstitutionsprodd. des Äthylens, z. B. Dibromäthylen, an der Luft entsprechend der Gleichung: $2\text{CH}_2 : \text{CBr}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COBr}$, unter B. eines Säurebromids oxydiert. Vf. hat Verss. über die *Einw. von Sauerstoff auf halogenierte Vinyläthyläther* ausgeführt u. hat gefunden, daß bei der Einw. von O₂ auf 2,2-Dichlorvinyläthyläther, CCl₂:CHOC₂H₅, Phosgen, Äthylformat und Äthoxychloracetylchlorid, COCl·CHClOC₂H₅, ein bisher noch nicht beschriebenes Säurechlorid, gebildet werden. Diese Befunde können durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:

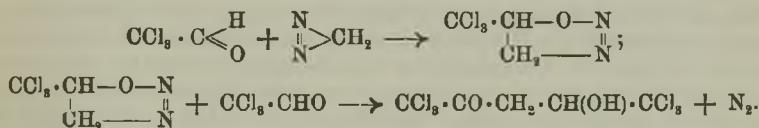


Entsprechend der ersten Gleichung tritt, wie es in Analogie mit den Halogensubstitutionsprodd. des Äthylens zu erwarten ist, eine direkte Absorption von O₂ ein, während entsprechend der zweiten Gleichung die doppelte Bindung des Dichlorvinyläthyläthers gesprengt u. an jedes Ende der Kette ein Atom O addiert wird. Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung der Verss. u. die angewandte Apparatur sei auf das Original u. dessen Abb. verwiesen.

Äthoxychloracetylchlorid, C₄H₅O₂Cl₂, stellt eine klare, farblose, rauchende Fl. dar, Kp.₁₁ 53—54°, Kp.₇₆₀ ca. 150°, D.₁₈ 1,2639. Reagiert, wie alle Säurechloride, leicht mit W., NH₃, Anilin, A. Daß dieses Säurechlorid die angegebene Struktur besitzt, geht daraus hervor, daß bei Einw. von NaOC₂H₅ Diäthoxyessigsäureäthylester, (C₂H₅O)₂CHCOOC₂H₅ (SCHREIBER, Ztschr. f. Chemie 1870. 167, PINNER, KLEIN,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1475) entsteht. Zur genauen Identifizierung wurde dieser Ester noch in *Diäthoxyacetamid*, $(C_2H_5O)_2CHCONH_2$, übergeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 596—602. Mai. [5/3.] Princeton Univ.) ALEXANDER.

Fritz Schlotterbeck, *Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan*. II. (I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 479; C. 1907. I. 796.) Vf. hat die Rk. auf eine Reihe negativ substituierter Aldehyde ausgedehnt; sie bildet eine sehr gute Darstellungsmethode speziell für solche chlorierte Ketone, die auf anderem Wege nicht oder schwer zugänglich sind. — Durch Vergleich des aus Chloral u. Diazomethan erhaltenen α -Trichloracetons (1,1,1) mit dem aus Aceton gewonnenen Prod. konnte die Ansicht von CLOEZ bestätigt werden, daß das bisher in der Literatur als *1,1,1-Trichloracetone* bezeichnete Keton im wesentlichen aus 1,3,3-Trichloracetone besteht. — Unter anderen Versuchsbedingungen gelangt man bei der Kondensation von Chloral und Diazomethan zum symmetrischen Trichlorchloralacetone, $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, das auf anderem Wege ebenfalls nicht zugänglich ist. Hierdurch wird des Vfs. Anschauung bestätigt, daß sich bei der Rk. intermediär *Furodiazole* bilden. Man erhält nämlich das Trichlorchloralacetone, wenn man auf ein Gemisch gleicher Mol. Chloral und Diazomethan direkt noch ein weiteres Mol. Chloral einwirken läßt. Da der Körper aus Chloral und fertigem Trichloracetone nicht entsteht, so muß man ein intermediäres Prod. annehmen, das mit Chloral reagiert:

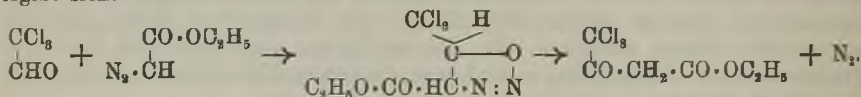


Ferner wurden gewonnen Methyl-1,2-dichloräthylketone und Methyl-1,2-dibromäthylketone; es besteht kein Zweifel, daß die Rk. auch auf andere α, β -substituierte Aldehyde auszudehnen ist. — Die α, β -Dihalogenketone können als Ausgangsmaterial für eine Reihe wenig zugänglicher Substanzen dienen; z. B. entsteht durch Herausnahme des Halogens Methylvinylketone. — α -(1,1,1)-Trichloracetone, $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Diazomethan in Ä., zu welcher Lsg. man unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz sehr reines, in Ä. gelöstes Chloral zutropfen läßt; die Rk. ist ziemlich heftig und erfolgt unter N_2 -Abgabe; der gebildete *Furodiazolring* scheint verhältnismäßig beständig zu sein. Im reinen Zustande bildet das α -Trichloracetone eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Fl. von nicht unangenehmem, etwas süßlichem Geruch; Kp.₁₁ 49°; Kp.₇₆₄ 149°. (Der in der Literatur angegebene Kp. ist 170—172°, während CLOETZ den Kp. des 1,3,3-Trichloracetons zu 172° fand.)

Symm. Trichlorchloralacetone, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_3$ (?); zur Darst. versetzt man unter guter Kühlung 3 g Chloral in Ä. mit 0,8 g Diazomethan in Ä. u. gibt alsdann noch 3 g Chloral tropfenweise hinzu. Das Rohprod., ein dickflüssiges Öl, erstarrt bald zu weißen, kernigen Krystallen, die nicht durch Umkrystallisieren, sondern durch Waschen mit Ä. zu reinigen sind; F. 88°; Kp. 280°; ll. in A. u. Ä.; zll. in h. W.; wl. in Lg., die alkoh. Lsg. wird durch W. ölig gefällt. Beim Verdunsten der äth. Lsg. hinterbleibt ein Öl, das erst allmählich erstarrt. — *1,2-Dibrompropionaldehyd*, aus Acrolein u. Brom (ARONSTEIN); schwach gelbliche Fl.; Kp._{0,3} 45°; läßt sich im reinen Zustande, vor Licht geschützt, mehrere Wochen unpolymerisiert aufbewahren. — Liefert mit Diazomethan *Methyl-1,2-dibromäthylketone*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$; ziemlich dickflüssiges Öl; Kp._{0,3} 53°; besitzt einen nicht unangenehmen, leise stechenden Geruch; wird selbst im Dunkeln gelb, schließlich braun; zers. sich beim Sieden unter 11 mm. — *1,2-Dichlorpropionaldehyd*; durch

Einleiten von Chlor in frisches, ganz trocknes Acrolein unter Kühlung; wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Fl.; riecht unangenehm stechend, die Schleimhäute angreifend; Kp._{0,3} 25°; bleibt selbst im Lichte wochenlang farblos, ohne sich zu polymerisieren (nach ARONSTEIN dicke Fl., die grün, schwarz u. immer dickflüssiger wird). — Mit Diazomethan entsteht *Methyl 1,2-dichloräthylketon*, CH₂Cl·CHCl·CO·CH₃; farblose, ziemlich leicht bewegliche Fl. von eigentümlichem, nicht unangenehm, aber nachträglich etwas stechendem Geruch; geht unter 0,2 mm bei 30–40° Badtemp. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2559–64. 10/5. [29/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Fritz Schlotterbeck, *Synthese von β-Ketosäureestern mittels Diazoessigester. II.* (I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3000; C. 1907. II. 685.) Durch Arbeiten mit anderen negativ substituierten Aldehyden konnte die Allgemeingültigkeit der „Ketoester-synthese“ bewiesen werden; die Annahme einer intermediären Furodiazolbildung (vgl. vorst. Ref.) erklärt das merkwürdige Verhalten des Diazoessigesters gegenüber den nicht substituierten Aldehyden. Bei Annahme des Zwischenprod. ergibt sich:



Das Carbäthoxyl bedingt eine sterische Hinderung, da das H-Atom der Aldehydgruppe bedeutend schwerer wandert, als in dem nicht substituierten Furodiazolringe, wie er durch die Anlagerung des Diazomethans an Aldehyde entstanden ist. Ein glatterer Verlauf ist erst zu erwarten, wenn dieses H-Atom durch eine benachbarte negative Gruppe eine gewisse Labilität erreicht. — Das Rk.-Prod. aus γ -Nitrobenzaldehyd u. Diazoessigester, der γ -Nitrobenzoylessigester, konnte nur durch ein kompliziertes Reinigungsverf. krystallinisch gewonnen werden. — Die Ketoester-synthese hat nur für negativ substituierte Aldehyde Geltung. — Es ist als sicher anzunehmen, daß Vf. die γ -Chloracetessigester zum ersten Male in reinem Zustande unter Händen hatte, während die von GENVRESSE durch direktes Chlorieren erhaltenen Prodd. unrein waren. — Neu dargestellt wurden ferner γ -Tri-bromessigester und 1,2-Dichlorpropionylessigester. — Durch Herausnahme des Halogens gelangt man zu einer ungesättigten S. (vermutlich eine Vinylketocarbonsäure); sicher werden sich auch Dioxyketone erhalten lassen.

γ -Trichloracetessigester, CCl₃·CO·CH₂·COOC₂H₅ (l. c.). Es ist möglich, daß MEWES (LIEBIGS Ann. 245. 70) reinen Ester unter Händen hatte; doch gibt er seiner Substanz die Formel CHCl₂·C(OH):CCl·COOC₂H₅. Dagegen war der Ester von GENVRESSE (Ann. Chim. et Phys. [6] 24. 77) vom Kp.₇₆₅ 217–219° sicher nicht rein; für das durch Erhitzen mit W. + HCl daraus erhaltene γ -Trichloraceton wird der Kp.₇₆₅ 180–182° angegeben, während Vf. für das synthetisch dargestellte Prod. den Kp.₇₆₄ 149° feststellte. Wahrscheinlich lag 1,3,3-Trichloraceton (Kp. 172°) vor, und der Trichloracetessigester von GENVRESSE ist CHCl₂·CO·CHCl·COOC₂H₅ zu formulieren. — γ -Dichloracetessigester, CHCl₂·CO·CH₂·COOC₂H₅, aus γ -Dichloracetaldehyd u. Diazoessigester; das Gemisch erwärmt sich unter N₂-Entw., so daß zeitweise gekühlt werden muß; Kp.₇₁₄ 120–121° unter schwacher, Kp.₇₆₀ 229° unter starker Zers. (GENVRESSE gibt für seinen γ -Dichloracetessigester Kp.₇₆₁ 203–205° an). — Der zur Darst. erforderliche γ -Dichloracetaldehyd wurde aus dem Dichloracetal nach WOHL gewonnen; Kp.₇₆₀ 88–90°. — γ -Chloracetessigester, CH₂Cl·CO·CH₂·COOC₂H₅, aus Chloracetaldehyd und Diazoessigester; es entsteht zunächst ein dickfl. Polymeres, aus dem unter 756 mm bei 220° unter starker Zers. die monomolekulare Form abdestilliert. Unter geringerer Zers. gelingt diese Um-

wandlung auch unter 14 mm beim Kp. 115°; farblose (schnell gelb werdende) Fl.; Kp._{0,8} 95°; riecht schwach obstartig, ähnlich dem Acetessigester, u. etwas süßlich, nicht stechend. Die Mol.-Gew.-Best. wurde in Bzl. ausgeführt. Während man durch direkte Bromierung einen γ -Bromacetessigester gewinnen kann, ist, wie HANTZSCH nachgewiesen hat, der γ -Chloracetessigester durch Chlorierung nicht zu erhalten; der Kp. des vom Vf. dargestellten Esters liegt um ca. 30° höher als der des Chlorkörpers von GENVRESSE. Auch LESPIEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 421) scheint kein reines Prod. gehabt zu haben, da er den Kp. zu 205° und den Geruch als stechend angibt. — *Chloracetaldehyd* (nach NATERER); Kp._{7,67} 84,5—85°.

γ -Tribromacetessigester, $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Bromal und Diazoessigester; farbloses Öl; Kp.₁₄ 158°; wird bald gelbstichig. — γ, δ -Dichlorpropionylessigester, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus α, β -Dichlorpropionaldehyd (durch Einleiten von Cl in Acrolein) u. Diazoessigester; wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Fl.; Kp._{0,3} 38°; wird allmählich gelb; der Geruch ist fade, etwas süßlich u. in der Verd. unangenehm; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 intensiv rot. — γ, γ, δ -Trichlorbutyrylessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Butylehloral und Diazoessigester; ziemlich bewegliche, schwach gelbe Fl. von süßlichem, an γ -Trichloroessigester erinnernden Geruch; Kp.₃₀ 149°. — *p*-Nitrobenzoylessigester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; bei der Rk. zwischen *p*-Nitrobenzaldehyd u. Diazoessigester (bei 60—80°) entstehen stets wesentliche Mengen von Nebenprodd., die infolge ihres öligen Charakters eine krystallinische Abscheidung des Esters verhindern. Aus dem Rk.-Prod. entfernte man zunächst den überschüssigen Diazoessigester, löste in Ä. und schüttelte mit einer konz. Lsg. von Baryt; die durch Ausziehen mit Ä. gereinigte Bariumverb. wird in Ä. suspendiert und mit verd. H_2SO_4 zers.; die abgeschiedenen gelben Nadeln wurden vom anhaftenden Öl durch Waschen mit wenig verd. A. befreit und aus wenig w., verd. A. umgelöst; derbe, gelbe Nadeln aus 1 Bzl. + 2 Lg.; F. 76°; ist identisch mit dem von PERKIN, BELLMOT aus Phenylpropionsäure dargestellten Ester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2565—73. 10/7. [29/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Paul Abelmann, *Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Acetpropionaldol (Methyl-3-butanolal-2,4)*. [Vorläufige Mitteilung.] (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4590; C. 1908. I. 115.) Durch Einw. von Methyl-, Äthyl-, bezw. Propylmagnesiumjodid (bezw. -bromid) auf Methyl-3-butanolal-2,4 gelangte Vf. zu den entsprechenden β -Glykolen: Methyl-3-pentandiol-2,4, Methyl-3-hexandiol-2,4 u. Methyl-3-heptandiol-2,4, die farblose, ölige, äußerst hygroskopische Fll. von schwachem Geruche darstellen u. in W., A. und Ä. l. sind. Nur durch wiederholte, sorgfältige Fraktionierung ließen sich die Substanzen in analysereiner Form gewinnen. Wegen B. hochsiedender Polymerisationsprodd. sowie wegen der Unbeständigkeit des Acetpropionaldols waren die Ausbeuten ziemlich gering.

Läßt man 1 Mol. Methyl-3-butanolal-2,4 zu 2 $\frac{1}{4}$ Mol. Methylmagnesiumjodid in Ä. unter Kühlung langsam hinzufießen, erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade u. läßt über Nacht stehen, so resultiert, nach Zers. mit Eiswasser und H_2SO_4 , aus dem Ä.-Rückstand durch mehrfaches Fraktionieren ein wasserhelles Öl vom Kp.₁₁ 105°. Aus der Analyse geht hervor, daß ein Gemisch des Methylpentandiols, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, mit der Verb. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (s. u.) vorliegt; auch über das durch Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat erhaltene Acetylderivat (Kp.₁₀ 92—94°) war eine Trennung nicht zu bewerkstelligen. — Aus der wss. Schicht ließ sich gleichfalls die genannte Verb. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ vom Kp.₉ 98—99° isolieren, die Vf. als das, wahr-scheinlich durch teilweise Reduktion des Aldols entstandene, Pentaglykol, $\text{CH}_3 \cdot$

$\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, das *Methyl-3-butandiol-2,4* SCHMALZHOFFERS, anspricht. Bekräftigt wird diese Auffassung durch die Tatsache, daß jene Substanz auch bei der Einw. des Aldols auf Äthyl-, bezw. Propylmagnesiumbromid entsteht, wenn auch in geringerer Menge.

Als man bei einem anderen Verf. das Methylmagnesiumjodid zur Lsg. des Aldols in Ä. fließen ließ u. im übrigen wie früher verfuhr, konnte man das *Methyl-3-pentandiol-2,4*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, in reiner Form isolieren; aus der wss. Schicht ließ sich in diesem Falle nichts extrahieren. Die Gesamtausbeute betrug bei der ersten Rk. ca. 50%, bei der zweiten nur 23% der Theorie. — *Diacetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, durch Erhitzen des Glykols mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf 150°; farbloses, dünnfl. Öl von schwachem Estergeruch; Kp.₁₉ 107—109°.

Auch bei der Rk. zwischen Acetpropionaldol und Äthylmagnesiumbromid gab man einmal das Aldol zur Mg-Verb., das andere Mal verfuhr man umgekehrt. Wie vorher, lieferte das erste Verf. zwar die bessere Ausbeute, doch hatte sich nebenbei wieder die Verb. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ gebildet. Das gewonnene *Methyl-3-hexandiol-2,4*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, ist ein farbloses, öliges Liquidum; Kp.₁₀ 112—113°; Kp.₁₈ 116—118°. — *Diacetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, dünnfl., farbloses Öl; Kp.₁₀ 103 bis 105°. — *Methyl-3-heptandiol-2,4*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, durch allmähliches Zugeben von Acetpropionaldol zu Propylmagnesiumbromid in Ä.; der gegen Ende der Rk. gebildete krystallinische Nd. ging trotz längerem Erhitzen nicht in Lag.; es wurde mit Eis u. H_2SO_4 zers. Das Methylheptandiol ist eine farblose, ölige Fl. von schwachem Geruch; Kp._{15.5} 122—123°. — Als Nebenprodd. traten auf Methyl-3-heptanol-2,4 und die gesättigten Alkohole Diäthylcarbinol und Äthylpropylcarbinol(?). — *Diacetat des Methylheptandiols*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$, wasserhelle, farblose Fl.; Kp.₁₀ 113—114°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2500—5. 10/7. [21/6.] Lyon. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Julius Tafel und Wilhelm Jürgens, *Darstellung von Kohlenwasserstoffen durch elektrolytische Reduktion von Acetessigestern*. Wie TAFEL und HAHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3312; C. 1907. II. 902) gezeigt haben, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion des Benzylacetessigesters 2-Benzylbutan. Das Verf. ist durch Anwendung hoher Stromdichte, hoher Stromkonzentration u. einer höheren Versuchstemperatur so ausgebildet worden, daß über 50% des Ausgangsmaterials in KW-stoff verwandelt werden. Das gleiche Verf. wurde auf den Acetessigester selbst und seine Substitutionsprodd. mit folgenden Substituenten: Propyl, Butyl, Isobutyl, Diäthyl, Benzyl, Methylbenzyl angewandt und folgende KW-stoffe erhalten: Butan, 3-Methylhexan, 3-Methylheptan, 2,4-Dimethylhexan, 3-Methyl-3-äthylpentan, 3-Benzylbutan u. 2-Methyl-2-benzylbutan. Von den genannten KW-stoffen war bis vor kurzem nur das Butan in reinem Zusande gewonnen und beschrieben. Das von JUST (LIEBIGS Ann. 220. 154) und von WELT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 1178; Ann. Chim. et Phys. [7] 6. 115; C. 95. II. 635) dargestellte und als Methyl-äthylpropylmethan, bezw. Äthylamyl (3-Methylhexan) beschriebene aktive Heptan, sowie das von WELT gewonnene aktive Octan, das wohl hauptsächlich aus 3-Methylheptan bestand, dürften keine einheitlichen Prodd. gewesen sein. Das von den Vf. dargestellte 2,4-Dimethylhexan zeigt einen um 8° höheren Kp. als die von CLARKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1144; C. 1908. II. 1014) unter gleichem Namen beschriebene Verb. — Bei der Reduktion des *Diacetbernsteinsäureesters* wurde kein KW-stoff, sondern in reichlichen Mengen *Diäthylbernsteinsäureester* erhalten.

Es wurde mit nicht präparierten Bleikathoden gearbeitet. Als Kathodenfl. diente eine Lsg. des betreffenden Esters in wss.-alkoh. H_2SO_4 , als Anodenfl. 30%ig. H_2SO_4 . Der App. wurde durch Einstellen in einen von Leitungswasser durchflossenen

Walter Brasch, *Über den bakteriellen Abbau primärer Eiweißspaltprodukte.* In Übereinstimmung mit früheren Befunden (vgl. BRASCH und NEUBERG, Biochem. Ztschr. 13. 299; C. 1908. II. 1503 u. BIENSTOCK, Arch. f. Hyg. 39. 390; C. 1901. I. 1208) fand Vf., daß bei der Zerlegung der Eiweißkörper durch Fäulnis der *Bac. putrificus* die Hauptrolle spielt, und er ist auch der am stärksten wirksame bei dem weiteren Abbau der primären Eiweißspaltprodd. Den bei der Fäulnis wirksamen aeroben Bakterien kommt wohl im wesentlichen nur eine unterstützende Rolle zu. Der *Bac. putrificus* baut die *Glutaminsäure* zu Buttersäure ab; diese scheint ihm gegenüber eine ziemliche Resistenz zu besitzen, denn es wurde das Auftreten von kohlenstoffärmeren SS. in der Regel vermißt. Die Wirkungsweise der aeroben Bakterien ist qualitativ und quantitativ eine wesentlich andere, wie die des *Bac. putrificus*, wenn durch sie Buttersäure gebildet worden ist, wurde sie zu niederen Fettsäuren wieder abgebaut. (Biochem. Ztschr. 18. 380—90. 17/6. [6/4.] München. I. Med. Klinik der Univ.) RONA.

Carl Neuberg und Cesare Cappezuoli, *Biochemische Umwandlung von Asparagin und Asparaginsäure in Propionsäure und Bernsteinsäure.* Für die natürlich vorkommende *Glutaminsäure* (*α -Aminoglutarinsäure*) zeigten BRASCH u. NEUBERG (Biochem. Ztschr. 13. 299; C. 1908. II. 1503), daß sie durch die gewöhnlichen Fäulniserreger hauptsächlich in die *n-Buttersäure* übergeführt wird, wobei NH_3 , Ameisensäure und Bernsteinsäure als Nebenprodd. auftreten. Neuere Fäulnisvers. mit *Asparaginsäure* zeigen denselben Reaktionsverlauf. Es konnten nachgewiesen werden: *Ameisensäure*, *Propionsäure* (aus 5,0 g l-Asparaginsäure 0,4864 g Silberpropionat), *Bernsteinsäure* (0,3366 g). Aus der Menge des durch Desamidierung entstandenen NH_3 ergibt sich, daß rund 52% Asparaginsäure zerlegt worden waren. Bei dem Fäulnisvers. mit *Asparagin* war Ameisensäure qualitativ ebenfalls nachweisbar; gewonnen wurden ferner (nach 32-tägiger Fäulnis) von 5,0 g Asparagin 0,9582 g propionsaures Silber und 1,1010 g Bernsteinsäure. Unter gleichen Bedingungen ist also beim Asparagin die Menge der Propionsäure rund doppelt, die der Bernsteinsäure ca. $3\frac{1}{2}$ -mal so groß wie bei der Asparaginsäure. (Biochem. Ztschr. 18. 424—30. 17/6. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Carl Neuberg, *Verhalten von racemischer Glutaminsäure bei der Fäulnis.* Der Abbau der *racemischen Glutaminsäure* durch die gewöhnlichen Fäulniserreger verläuft nicht merklich verschieden von der Zerlegung der natürlichen rechtsdrehenden Säure (vgl. vorsteh. Ref.). Das Auftreten einer optisch aktiven Form konnte bei dem Fäulnisvers. zu keiner Zeit nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 18. 431 bis 434. 17/6. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Carl Neuberg und Lazló Karczag, *Verhalten von d,l - α -Aminoisovaleriansäure (d,l -Valin) bei der Fäulnis.* Vf. verfolgten das Schicksal der *d,l - α -Aminoisovaleriansäure* bei der Fäulnis nach verschiedenen Richtungen. Neben *Ameisensäure* wurde isoliert *Valeriansäure*, *Butylamin* (wahrscheinlich *Isobutylamin*). Ferner ließ sich ein asymmetrischer Angriff der Bakterien nachweisen, da der zurückgewonnene Teil der Aminoisovaleriansäure in salzsaurem Lsg. linksdrehend war. (Biochem. Ztschr. 18. 435—39. 17/6. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

H. Killiani, *Über Digitoxonsäure und Digitalonsäure.* Aus dem von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 656; C. 1908. I. 1263) dargestellten Phenylhydrazid der *Digitoxonsäure* wird mit Hilfe des Ba-Salzes die reine Säure dargestellt. Der beim Einengen erhaltene Säuresirup besteht hauptsächlich aus dem Lacton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, das das ungefähre Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28,7^\circ$ ($c = 5,47$) zeigt und bisher

nicht kristallisiert erhalten werden konnte. — *K-Salz*. Tafeln. — *Pb-Salz*. Krystallwarzen. — *Ag-Salz*. Blätterige Rhomben, wl. in W., sehr zersetzlich. — Die aus dem Ag-Salz gewonnene Digitoxonsäure bildet einen nicht kristallisierenden Sirup. — Das Na- und Ba-Salz sind amorph. — Der Vf. ergänzt die für die Darst. der *Digitalonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2117; C. 92. II. 329) gegebene Vorschrift durch ein verbessertes Trennungsverfahren des *Digitalonsäurelactons* von der gleichzeitig gebildeten Gluconsäure. — *Phenylhydrazid der Digitalonsäure*. Aus dem Lacton u. Phenylhydrazin in absol. A. erhalten. Tafeln aus A, F. 174°; wl. in k. W., A. und Aceton, leichter l. in Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2610—11. 10/7. [1/7.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

H. Kiliani und F. Eisenlohr, *Über die Produkte aus Milchsucker und Calciumhydroxyd*. Bei der Oxydation der „Rest“-Stoffe, welche bei der in der Überschrift bezeichneten Rk. entstehen, hat KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2650; C. 1908. II. 770) unter anderem eine dreibasische S., $C_6H_8O_8$, u. eine zweibasische S., $C_6H_{10}O_7$, erhalten. Erstere Säure liefert zwei Dioxyglutarsäuren, die, wie nachträglich festgestellt worden ist, identisch mit den früher aus dem Oxydationsprod. des Isosaccharins gewonnenen Säuren (KILIANI, MATTHES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1238; C. 1907. I. 1317) sind. Die Identität der dreibasischen Säure, $C_6H_8O_8$, mit der entsprechenden S. aus Isosaccharin wurde jetzt nachgewiesen, da sich dieses Lacton aus dem „Auszug II“, der für die Gewinnung der S. als Ausgangsmaterial gedient hatte, isolieren ließ. — *Strontriumsals des Isosaccharins*. Derbe Säulchen aus W. + A. — Die oben erwähnte zweibasische Säure, $C_6H_{10}O_7$, besitzt das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 17,7^\circ$ ($c = 3,752$). Sie wird weder beim Kochen in 33%ig. wss. Lsg. verändert, noch beim Erwärmen mit verd. HNO_3 auf 45° oder beim Eindampfen ihrer salpetersauren Lsg. oxydiert. Hiernach muß in ihr aus theoretischen Gründen eine *n. Trioxyadipinsäure* vorliegen. Dies wird direkt dadurch bewiesen, daß die Säure beim Kochen mit HJ (D. 1,7) u. rotem P zu Adipinsäure reduziert wird. Die Salze der neuen *n. Trioxyadipinsäure* zeigen mehr Ähnlichkeit mit jenen der analogen S. aus Metasaccharin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 645) als mit den Salzen der S. aus Digitalonsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3621; C. 1905. II. 1724). Vermutlich enthält auch die neue S. das CH_2 in β -Stellung. Es ist anzunehmen, daß unter den Zersetzungsprodd. des Milchsuckers neben dem Metasaccharin noch eine weitere Saccharinsäure mit normaler Kohlenstoffkette vorhanden ist. — *Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin*. $[\alpha]_D = 22,6^\circ$ ($c = 4,405$).

Die Vff. haben, um nur die früher charakterisierten „labilen“ Stoffe aus den Säuregemischen zu entfernen, die verschiedenen Saccharine aber unverändert zu gewinnen, die als „Auszug II, III, IV“ bezeichneten Fraktionen mit H_2O_2 behandelt. Die tiefdunkel gefärbten Lsgg. werden hierbei goldgelb u. geben beim Eindampfen Sirupe, die bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten. — Die Vers. sollen fortgesetzt werden. — Es sind die *Phenylhydrazide* u. *Brucinsalze des Meta- und Parasaccharins* zum Vergleiche mit den Angaben von SANDA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1653) und von NEF (LIEBIGS Ann. 357. 304; C. 1908 I. 236; vgl. KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 162; C. 1908. I. 940) dargestellt worden. — *Phenylhydrazid des Metasaccharins*, $C_{13}H_{18}O_8N_2$. Aus dem Lacton und Phenylhydrazin in A. erhalten. Blätterige Krystalle aus Methylalkohol + Ä.; F. 145°; ll. in W., l. in Methylalkohol, weniger l. in A. — *Phenylhydrazid des Parasaccharins*. Sirup, aus dem sich in einem Falle vereinzelt Krystallrosetten abschieden. — *Brucinsals des Metasaccharins*, $C_{29}H_{38}O_{10}N_2 + 3H_2O$. Würfelähnliche Krystalle oder Tafeln aus 85%ig. A. + Ä. F. der vakuumtrocknen Verb. 136° ohne Verfärbung oder Blasenbildung; $[\alpha]_D = -12^\circ$ (0,5626 g lufttrockener Substanz in 13,6 cem W.) — *Brucinsals des Parasaccharins*, $C_{29}H_{38}O_{10}N_2 + 3H_2O$. Krystall-

warzen; gibt weder im Vakuum, noch bei 90° sein Krystallwasser ab; F. der wasserhaltigen Substanz 137° ohne Dunkelfärbung, aber unter Blasenbildung; $[\alpha]_D = -27^\circ$ (0,5913 g lufttrockene Substanz in 10 ccm W.). Dieses Salz ist völlig verschieden von der Verbindung, die NEF unter dieser Bezeichnung beschrieben hat. Die von KILIANI früher geäußerte Vermutung, daß das „Parasaccharin“ von NEF ein andersartiges Material ist, wird hierdurch bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2603—10. 10/7. [1/7.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Hermann Emde, *Spaltung quartärer Ammoniumsalze durch naszierenden Wasserstoff.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. EMMERT, S. 222, u. Vf., Arch. der Pharm. 244. 289; Journ. f. prakt. Ch. 76. 509; C. 1906. II. 1420; 1908. I. 460.) Trimethylstyrylammoniumchlorid, $N(CH_3)_3(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)Cl$, spaltet sich in wss. Lsg. durch Na-Amalgam in Trimethylamin und Phenylpropylen. Wird jedoch an die Doppelbindung des Styrylrestes z. B. unterchlorige S. oder W. angelagert, so sind die entstandenen Salze gegen Na-Amalgam beständig. Zur weiteren Prüfung dieser Beobachtung hat Vf. das Verhalten anderer quartärer Ammoniumverb. gegen naszierenden Wasserstoff untersucht:

Quartäre Ammoniumverb.	Spaltstücke	
	Tertiäres Amin	KW-stoff
<i>Trimethylstyrylammoniumchlorid</i> , $N(CH_3)_3(C_6H_5)Cl$,	<i>Trimethylamin</i>	<i>Phenylpropylen</i> , $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$,
<i>Triäthylstyrylammoniumchlorid</i> , $N(C_2H_5)_3(C_6H_5)Cl$,	<i>Triäthylamin</i>	„
<i>Tripropylstyrylammoniumchlorid</i> , $N(C_3H_7)_3(C_6H_5)Cl$,	<i>Tripropylamin</i>	„
<i>Dimethylphenylstyrylammoniumchlorid</i> , $N(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5)Cl$,	<i>Dimethylanilin</i>	„
<i>Dimethyldistyrylammoniumchlorid</i> , $N(CH_3)_2(C_6H_5)_2Cl$,	<i>Dimethylstyrylamin</i>	„
<i>Methylphenyldistyrylammoniumchlorid</i> , $N(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5)_2Cl$,	<i>Methylphenylstyrylamin</i>	„
<i>Äthyltristyrylammoniumchlorid</i> , $N(C_2H_5)(C_6H_5)_3Cl$,	<i>Äthyldistyrylamin</i>	„
<i>Trimethylbenzylammoniumchlorid und jodid</i> , $N(CH_3)_3(C_6H_7)Cl(J)$,	<i>Trimethylamin</i>	<i>Toluol</i>
<i>Dimethyldibenzylammoniumchlorid und jodid</i> , $N(CH_3)_2(C_6H_7)_2Cl(J)$,	<i>Dimethyldibenzylamin</i>	„

Styrylpyridiniumchlorid und *Styrylchinoliniumchlorid* zeigen keine analoge Spaltung; *Trimethylallylammoniumjodid*, $N(CH_3)_3(CH_2 \cdot CH : CH_2)J$, wird durch naszierenden Wasserstoff überhaupt nicht verändert, *Trimethylphenylammoniumjodid* u. *-hydroxyd* nur wenig. Schlüsse sollen erst nach abgeschlossener Unters. gezogen werden. — Einzelheiten sind in der Diss. von M. FRANKE u. in der Habilitationsschrift des Vf. (Braunschweig 1909) enthalten. — Bei den Spaltungsverss. wurde die quartäre Ammoniumverb. in W., bezw. verd. A. allmählich mit dem Achtfachen der berechneten Menge 5%ig. Na-Amalgams versetzt u. erwärmt. Besonders glatt verläuft die Spaltung des Dimethyldibenzyl- u. des Dimethylphenylstyrylammoniumchlorids; mit Hilfe der ersteren kann man Dimethylbenzylamin aus Benzylchlorid und Dimethylamin darstellen. Man läßt Benzylchlorid und Dimethylamin (in 33%ig. alkoh. Lsg.) aufeinander einwirken, destilliert etwa die Hälfte der Lsg. ab, füllt mit W. wieder auf und fügt etwa 5 mal soviel Amalgam zu, wie Benzylchlorid angewendet wurde. Das gewonnene Dimethylbenzylamin (etwa 80%

vom verwendeten Benzylchlorid) zeigt den Kp_{760} 177,8—178,2°. — Zur Gewinnung von Phenylpropylen aus *Zimtalkohol* führt man diesen durch Einleiten von HCl bei 0° in Styrylchlorid über, das dann mit Dimethylanilin Dimethylphenylstyrylammoniumchlorid liefert. Das Salz ist krystallinisch, zerfließlich. — $[N(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5)Cl]_2PtCl_4$, läßt sich aus alkoh. HCl (unter teilweiser Zers.) umkrystallisieren; F. 177°. — $(C_{17}H_{20}NCl)_2CdCl_2$, rosafarbene Nadeln aus W.; F. 141°. — Aus dem Chlorid erhält man durch Amalgam in fast theoretischer Ausbeute Phenylpropylen vom Kp. 167—170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2590 bis 2594. 10/7. [29/6.] Braunschweig. Chem.-pharm. Inst. d. techn. Hochsch.) JOST.

William Jacob Jones und Kennedy Joseph Previtè Orton, *Die Chlorierung des Acetanilids*. Die Chlorierung des *Acetanilids* durch Chlorkalk in essigsaurer Lsg. führt zu einem Gemisch von *o*- und *p*-Chloracetanilid, das ca. 45% der *o*-Verb. enthält, während früher (Journ. Chem. Soc. London 79. 469; C. 1901. I. 1002) nur 5—8% gefunden wurden, da auf die große Löslichkeit der *o*-Verb. in verd. Essigsäure keine Rücksicht genommen worden war. Sinkt die Konzentration der Essigsäure auf weniger als 2%, so entsteht auch etwas *Acetylchloraminobenzol*, das bei einer Verdünnung der Essigsäure auf 0,25% das Hauptprod. ist. Bei seiner Umwandlung in die isomeren Chloracetanilide entstehen diese in demselben Mengenverhältnis wie oben. Die Einw. von Chlor auf Acetanilid in Eg. liefert bei Anwesenheit von Natriumacetat ein Gemisch der beiden Chloracetanilide, in dem nur 30—32% *o*-Verb. enthalten sind. In allen Verss. wurden kleine Mengen Dichloracetanilid beobachtet. Zur Trennung der Prodd. wurden die aus den Acetylverb. freigemachten Aniline in 3%ig. H_2SO_4 mit Wasserdampf behandelt, wobei *o*-Chlor- und 2,4-Dichloranilin schnell übergehen, worauf diese bei 0° aus 3—5%ig. H_2SO_4 durch Titrieren mit 10%ig. NaOH gefällt wurden; hierbei fällt das weniger basische und schwerer l. Dichloranilin zuerst aus. — Die *Schmelzkurven* von Gemischen von *o*- und *p*-Chloracetanilid enthält für Gemische, welche kleinere Mengen der *o*-Verb. enthalten, zwei Schmelzpunkte. Kühlt man nämlich eine gegebene Schmelze schnell ab, so erhält man längliche Tafeln, welche 10—20° höher schm. als die bei langsamem Abkühlen entstehenden langen, feinen Nadeln. Diese Erscheinung könnte durch Dimorphie des *p*-Chloracetanilids erklärt werden, doch konnte dies stets nur in einer Form, F. 179°, beobachtet werden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1056—60. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Alice Emily Smith und Kennedy Joseph Previtè Orton, *Säuren als Beschleuniger bei der Acetylierung*. Teil II (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 93. 1242; C. 1908. II. 780). Durch Wägung des in bestimmten Zeiten gebildeten Acetylprod. wurde die *Geschwindigkeit der Acetylierung des s. Tribromphenols* durch Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 , $HClO_4$ und H_3PO_4 gemessen. Hierbei wurde gefunden, daß in Eg. oder Chlf. die Acetylierung in Ggw. von $HClO_4$ oder H_2SO_4 sehr schnell verläuft, während Essigsäureanhydrid allein bei gewöhnlicher Temp. keine merkliche Wrkg. hat. H_3PO_4 (oder P_2O_5) wirkt weit schwächer als die beiden anderen Säuren. Bei kleinen Säurekonzentrationen ist die Reaktionsgeschwindigkeit diesen proportional, was auf die B. gemischter Anhydride der Essigsäure und der beschleunigenden S. hinweist. $HClO_4$ hat bei gleicher molekularer Konzentration die $2\frac{1}{2}$ -fache Wrkg. der H_2SO_4 . In Chlf. hat die Acetylierung die größte Geschwindigkeit, die allerdings in Eg. nur wenig geringer ist. Dagegen sind Bzl. und Aceton ungeeignete Medien für eine Acetylierung. Vergleicht man Pyridin, SS. und Natriumacetat in ihrer beschleunigenden Wrkg. auf die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, so erweist sich Pyridin als fast ebenso wirksam

wie HClO_4 , während Natriumacetat den SS. weit nachsteht. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1060—64. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

K. Brand und Ed. Stohr, *Die elektrochemische Reduktion des p-Nitroacetanilids*. Wie die Vf. in einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4058; C. 1907. I. 466) gezeigt haben, gibt das o-Nitroacetanilid bei der elektrochemischen Reduktion in fast neutraler Lsg. das o-Hydroxylaminoacetanilid. Unter gleichen Bedingungen wird aus dem p-Nitroacetanilid das *p-Hydroxylaminoacetanilid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, erhalten. Diese Verb. konnte ebensowenig wie die entsprechende o-Verb. in fester Form erhalten werden. Sie ließ sich der Kathodenflüssigkeit als *Benzalverb.* (s. Formel) oder auch als *Nitrosoacetanilid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, entziehen. Bei der Reduktion des Anilids in mineral-saurer Lsg. nach dem Verfahren von BÖHRINGER (DRP. 116942, 117007; C. 1901. I. 150. 237; vgl. CHILESOTTI, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 768; C. 1901. II. 465) entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe in der Hauptsache p-Phenylendiamin, in essigsaurer Lsg. dagegen p-Aminoacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Die Reduktion des p-Nitroacetanilids in fast neutraler Lsg. wird nach den früher gegebenen Vorschriften ausgeführt. Als Anodenflüssigkeit dient verd. H_2SO_4 . Die Kathodenflüssigkeit hat die Zus.: 10g p-Nitroacetanilid, 3ccm Egr., 10g Na-Acetat; 270g A. u. 120g Essigester. Die Versuchstemp. soll 40° nicht übersteigen. Gießt man nach beendigter Reduktion die Kathodenflüssigkeit in eine eiskalte Lsg. von überschüssigem HgCl_2 , die zur Bindung der entstehenden HCl mit Na-Acetat versetzt ist, so erhält man das von CAIN (Journ. Chem. Soc. London 93. 681; C. 1908. I. 2027) auf anderem Wege dargestellte *p-Nitrosoacetanilid*. Grüne Prismen aus A., F. 174—175° unter Zers. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit NaOH braun und scheidet nach einiger Zeit das p-Azoxyacetanilid aus. — Die von CAIN beschriebene bimolekulare Form des p-Nitrosoacetanilids konnte nicht beobachtet werden. — Fügt man zu der bei der Reduktion erhaltenen Lsg. Benzaldehyd, so scheidet sich das *Benzal-p-hydroxylaminoacetanilid* (s. Formel) aus. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 215°; fast unl. in Bzl. Seine Lsg. reduziert in der Wärme ammoniakalische Ag-Lsg. Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH oder alkoh. HCl Azoanilin und p-Phenylendiamin; zersetzt sich mit wss. verd. SS. u. Laugen unter B. von p-Azoxyacetanilid etc. — Leitet man in die wie oben angegeben zusammengesetzte Kathodenflüssigkeit einen sehr großen Stromüberschuß ein, so entsteht das *p-Aminoacetanilid*, das sich aus der Lsg. auf Zusatz von Benzaldehyd als *Benzal-p-aminoacetanilid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ abscheidet. Die Benzalverb. krystallisiert aus A. in schwach gefärbten Blättchen; F. 165—166°; ll. in A. u. Bzl.; wird beim Kochen mit Basen oder SS. in Benzaldehyd und p-Aminoacetanilid gespalten. Sie entsteht auch beim Hinzufügen von Benzaldehyd zu einer wss.-alkoh. Lsg. von p-Aminoacetanilid. — Bei der Reduktion des p-Nitroacetamids in mineral-saurer Lsg. wird als Anodenflüssigkeit verd. H_2SO_4 angewandt. Die Kathodenflüssigkeit hat die Zus.: 5g Nitroacetanilid, 0,5g SnCl_2 , 50ccm A., 20ccm konz. HCl und 100ccm W. Erhalten wird neben wenig Azoxyacetanilid das p-Phenylendiamin. — Bei der Reduktion in stark essigsaurer Lsg. kommt eine Lsg. von der Zus.: 10g Nitroacetanilid, 10g Na-Acetat, 0,5g SnCl_2 , 50ccm Egr. und 100ccm 50%ig. A. zur Verwendung. Das *p-Aminoacetanilid* wird in Nadeln vom F. 160° erhalten, die sich allmählich rotbraun färben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2478—82. 10/7. [16/6.] Gießen. Physik.-chem. Inst.) SCHMIDT.

Alfred Einhorn, *Über ein neues Verfahren zur Alkylierung der Phenole*. (Vorläufige Mitteilung.) Die gemischten Kohlensäureester der Phenole, welche

eine Alkylgruppe enthalten, spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen nach der Gleichung $\text{Ar}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{Alkyl} = \text{CO}_2 + \text{Ar}\cdot\text{O}\cdot\text{Alkyl}$ in die *alkylierten Phenole* über; die Rk. verläuft verschieden, zuweilen unter Entstehung von Nebenprodd. Während z. B. bei den basischen Kohlensäureestern, die sich durch Einw. der Dialkylaminoäthanole auf die Kohlensäurechloride der Phenole darstellen lassen, häufig, z. B. beim *Guajacolkohensäurediäthylaminoäthylester* schon ein- oder höchstens zweimaliges Destillieren im Vakuum genügt, um die CO_2 vollständig abzuspalten und die Verb. in *Diäthylaminoäthylguajacol* überzuführen, ist bei anderen nichtbasischen Estern, z. B. dem *Guajacolkohensäuremethylester* 28-stdg., dem β -*Naphtholkohensäuremethylester* 36-stdg., bei anderen mehrtägiges Erhitzen zum Sieden unter Atmosphärendruck erforderlich, um die Rk., also die B. von *Guajacolumethyläther*, β -*Naphtholmethyläther* etc. zu bewirken. — Außer den genannten Verb. wurden noch der *Resorcinmono- und -dikohensäureäthylester*, die *gemischten Carbonate aus Diäthylaminoäthanol und Thymol, Eugenol, Isoeugenol, Salicylsäureester, p-Oxybenzoesäuremethylester* etc. untersucht und dabei in jedem Fall die Alkylierung des betreffenden Phenols bewerkstelligt.

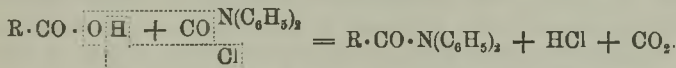
Da die Angabe im D.R.P. 99057; C. 98. II. 1190, nach welcher der Guajacolkohensäureäthylester beim Erhitzen in Guajacolcarbonat übergeht, zu diesen Beobachtungen im scheinbaren Widerspruch steht, hat Vf. die Angaben nachgeprüft u. gefunden, daß bei 7-tägigem Erhitzen von *Guajacolkohensäureäthylester*, Kp. 261°, unter Atmosphärendruck neben *Guajacol* und *Guajacolcarbonat* (aus A., F. 87°) als Hauptprod. *Äthylguajacol*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp. 207—209°, entsteht; ein nach TIEMANN u. HOPPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2017. [1882]) dargestelltes Prod. zeigte denselben Kp. — Über die in Gemeinschaft mit BOCKMÜHL, LADISCH u. ROTHLAUF angestellten Unterss. wird demnächst ausführlich berichtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2237—38. 26/6. [10/6.] München. Chem. Lab. der Kgl. Akademie der Wiss.)

BUSCH.

J. Herzog, *Eine neue Bildung von Estern durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Säuren*. Veranlaßt durch EINHORN (vgl. vorstehendes Ref.) macht Vf. vorläufige Mitteilung von einer ähnlich verlaufenden, ebenfalls mittels Chlorkohlensäureester bewirkten und unter Abspaltung von CO_2 erfolgenden B. von Estern. Nach H. ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 53. 45; 56. 7) wirkt Diphenylharnstoffchlorid auf Stoffe mit Hydroxylgruppen unter B. diphenylierter Urethane:



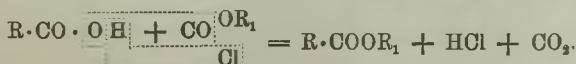
Auch mit SS. reagiert Diphenylharnstoffchlorid (HERZOG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 636; C. 1908. I. 1265), und zwar unter Abspaltung von CO_2 und B. diphenylierter Säureamide:



Die analog zusammengesetzten Chlorkohlensäureester liefern entsprechende Derivate. Mit Alkoholen oder Phenolen entstehen gemischte Kohlensäureester:



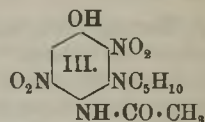
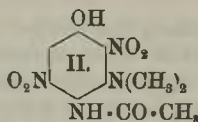
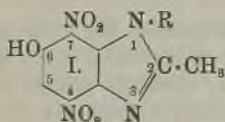
Mit SS. erfolgt die Rk. unter CO_2 -Abspaltung und B. von Estern:



Das Verf. liefert eine Ausbeute von etwa 10%; es bietet in erster Linie ein theoretisches Interesse, insofern es einen neuen Einblick in das Verhalten der Kohlensäureester gewährt. — Zur Darst. von Benzoesäuremethylester gibt man allmählich Chlorkohlensäuremethylester zu wasserfreiem Pyridin und erhitzt, nach Hinzufügen von Benzoesäure, 10 Min. auf dem Wasserbad; Kp. 199°. — *Zimtsäuremethylester*, in analoger Weise hergestellt; F. 36°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2557—59. 10/7. [30/6.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

Raphael Meldola und James Gordon Hay, *Synthesen mit Phenolderivaten, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten*. Teil II. *Die Reaktion zwischen 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol und Amininen* (Fortsetzung). Nach der im Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1659; C. 1908. II. 1921) beschriebenen Arbeitsweise wurden die Rkk. zwischen *2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol* und den Bromanilinen, Aminophenolen, Aminobenzoesäuren, Acetyl-p-phenylendiamin, Sulfanilsäure u. p-Aminoacetophenon studiert, wobei sich in allen Fällen ein hemmender Einfluß eines o-Substituenten feststellen ließ. Eine Oxy- oder Methoxygruppe wirkt aber auch in p-Stellung hemmend, da p-Aminophenol und p-Anisidin geringere Ausbeuten als die m-Verbb. liefern. Dagegen bleibt die Kondensation beim m- und p-Phenylendiamin und beim Dimethyl-p-phenylendiamin ganz aus, obwohl die Nitrogruppe eliminiert wird. Rein aromatische Amine gehen sofort in die Imidazole über, so daß hier die sekundären Amine nicht isoliert werden können. Unter den sekundären Amininen konnten allein Dimethylamin und Piperidin mit dem Trinitroacetylaminophenol kondensiert werden; das Ausbleiben der Rk. vom Diäthylamin ab läßt auf einen Einfluß der Größe der mit dem N verbundenen Radikale des sekundären Amins schließen.

Experimentelles. Die beschriebenen Benzimidazole leiten sich von der allgemeinen Formel I. ab. — *4,7-Dinitro-6-oxy-1-o-bromphenyl-2-methylbenzimidazol*,



$C_{14}H_9O_6N_4Br$, aus Trinitroacetylaminophenol und o-Bromanilin, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 184°. — *Dinitrooxy-1-m-bromphenylmethylbenzimidazol*, $C_{14}H_9O_6N_4Br$, aus m-Bromanilin, ockerfarbiges Krystallpulver aus A., F. 211° (Zers.), unl. in k. W. — *Dinitrooxy-1-p-bromphenylmethylbenzimidazol*, $C_{14}H_9O_6N_4Br$, aus p-Bromanilin, ockerfarbige Schuppen aus A., F. 243° (Zers.), unl. in W., wl. in A., l. in Eg. — Die Derivate der Aminobenzoesäuren wurden nach der Behandlung mit Alkali zur Best. der Ausbeuten als Ag-Salze gewogen. — *Dinitrooxy-1-o-carboxyphenylmethylbenzimidazol*, $C_{15}H_{10}O_7N_4$, aus Anthranilsäure, Schuppen u. Nadeln aus A., F. 253°; $Ag_2 \cdot C_{15}H_9O_7N_4$, rotes Pulver. *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_7N_4$, aus der S. beim Kochen mit absol. A. in Ggw. von etwas H_2SO_4 , gelbe Nadeln aus A., F. 216°. — *Dinitrooxy-1-m-carboxyphenylmethylbenzimidazol*, $C_{15}H_{10}O_7N_4$, aus m-Aminobenzoesäure, ockerfarbige Nadeln aus A., F. 273°, l. in Eg. $Ag_2 \cdot C_{15}H_9O_7N_4$, rotes Pulver. *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_7N_4$, ockerfarbige Nadeln aus A., F. 146°. — *Dinitrooxy-1-p-carboxyphenylmethylbenzimidazol*, $C_{15}H_{10}O_7N_4$, aus p-Aminobenzoesäure, ockerfarbiges Krystallpulver aus A., zers. sich bei 233—284°, wl. in A., l. in Eg. $Ag_2 \cdot C_{15}H_9O_7N_4$, hellrotes Pulver. *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_7N_4$, schwach gelbbraune Schuppen oder Nadeln aus A., F. 242° (Zers.), wl. in A.

Zur schnellen Abscheidung der Prodd. aus den Aminophenolen wurde die alkal. Lsg. derselben mit einer doppelten Menge HCl und W. versetzt. Oxazine wurden

bei diesen Kondensationen nicht beobachtet, so daß alle Prodd. die normale Konstitution haben. — *Dinitrooxy-1-o-oxyphenylmethylbenzimidazol*, $C_{14}H_{10}O_8N_4$, schwach gelbbraune Nadeln aus verd. A. 243—244°, ll. in A. *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_8N_4$, aus dem Benzimidazol bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid, schwach gelbbraune Nadeln aus A., F. 165°. *Sulfosäure*, $C_{14}H_9O_8N_4 \cdot HSO_3$, aus dem Benzimidazol bei 1-stdg. Erwärmen der Lsg. in konz. H_2SO_4 , ockerfarbige Krystallschuppen aus alkal. Lsg. durch HCl gefällt, zers. sich oberhalb 300°, die Sulfogruppe steht wahrscheinlich in p-Stellung zur Oxygruppe. *Nitroderivat*, $C_{14}H_9O_8N_5$, aus dem Benzimidazol beim Auflösen in k. rauchender HNO_3 , gelbes Krystallpulver aus Eg., zers. sich bei 265—270°, wl. in A., Eg.; die Nitrogruppe ist wahrscheinlich in die p-Stellung zum N der N-Oxyphenylgruppe getreten. — *Dinitrooxy-1-m-oxyphenylmethylbenzimidazol*, $C_{14}H_{10}O_8N_4$, aus m-Aminophenol, gelbbraune Schuppen aus A., F. 279° (Zers.); bildet eine in W. l. Sulfosäure. *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_8N_4$, aus dem Benzimidazol bei 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid, orange Nadeln, F. 209°, wl. in A. *Nitroderivat*, $C_{14}H_9O_8N_5$, aus dem Benzimidazol beim Lösen in k. rauchender HNO_3 und Fällen mit W., ockerfarbige Schuppen aus A., F. 260° (unter geringer Zers.). — *Dinitrooxy-1-p-aminophenylmethylbenzimidazol*, $C_{14}H_{10}O_8N_4$, schwach gelbbraune Schuppen aus Eg., F. 245,5° (nach vorherigem Dunkelwerden). *Diacetylderivat*, schwach ockerfarbige Nadeln aus A., F. 169,5°. *Nitroderivat*, $C_{14}H_9O_8N_5$, aus dem Benzimidazol beim Auflösen in k. rauchender HNO_3 , schwach ockerfarbiges Krystallpulver aus Eg., F. 252,5°; die Nitrogruppe steht wahrscheinlich in o-Stellung zur Oxygruppe der N-Oxyphenylgruppe.

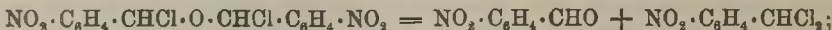
Dinitrooxy-1-(1,3,5)-trimethylphenylmethylbenzimidazol, $C_{17}H_{16}O_8N_4$, aus Mesidin, gelbbraune Nadeln aus A., F. 183°. — *Dinitrooxy-1-p-sulfophenylmethylbenzimidazol*, $C_{14}H_{10}O_8N_4S$, aus Trinitroacetylaminophenol und 2 Mol. Sulfanilsäure beim Kochen in W. bis zum Aufhören der N-Entw., gelbe Nadeln aus W., die sich bei ca. 260° zu zers. beginnen, unl. in A.; die alkal. Lsg. ist tieforange.

2,5-Dinitro-4-acetylamino-3-dimethylaminophenol, $C_{10}H_{13}O_6N_4$ (II.), aus 2 g Trinitroacetylaminophenol in 30 ccm A. und 6 Mol. Dimethylamin in 33%ig. alkoh. Lsg. bei ca. 1-stdg. Kochen und Zusatz von 10 ccm konz. HCl nach dem Verdünnen mit 200 ccm W. in ca. 80% Ausbeute, orange, rhomboedrische Krystalle aus A., F. 215° (Zers.), wl. in sd. A.; läßt sich nicht mit Ag_2O und CH_3J methylieren, liefert kein bestimmtes Acetylderivat, kann nicht ohne völlige Zers. hydrolysiert werden, bildet kein quartäres Ammoniumjodid. $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_6N_4$, orange Nadeln. — *2,5-Dinitro-4-acetylamino-3-piperidylphenol*, $C_{18}H_{16}O_6N_4$ (III.), aus Piperidin, goldene Schuppen aus A., F. 201°. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1033—50. Juni. Finsbury Technical College.)

FRANZ.

A. Kliegl und Karl Haas, *Aromatische Homologe des s-Dichlordimethyläthers*. Die Darstellungsweise des s-Dichlordiäthyläthers (aus HCl und Acetaldehyd) läßt sich nicht auf aromatische Aldehyde übertragen. Das erste aromatische Homologe erhielt Kliegl (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4939; C. 1908. I. 468) bei der Darst. von o-Nitrobenzalchlorid aus o-Nitrobenzaldehyd und PCl_5 ; m- und p-Derivat ließen sich zunächst nicht in dieser Weise gewinnen. Ihre Herst. gelang erst, als man nach WIDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 676) ohne Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temp. arbeitete. Auch in Chlf.-Lsg. unter Druck bei 100° entstehen diese Äther. o-Nitrobenzaldehyd liefert daneben noch zwei isomere SS. $C_{14}H_9O_5N_2Cl$ (F. 230 und 245°) und eine in Alkalien und Säuren unl. Substanz $C_{14}H_9O_2N_2Cl_4$ (F. 182—183°), über welche Körper später berichtet werden soll. Reichlicher noch bilden sich die entsprechenden Bromverbb. aus o- u. p-Nitrobenzaldehyd und PBr_5 . — Die Konstitution der Äther ergibt sich aus ihrem Verhalten; durch Kochen mit käuflichem Eg., wie durch gelindes Erwärmen mit konz.

H_2SO_4 erfolgt Zerfall in Aldehyd und Halogenwasserstoff; mit Alkoholen entstehen Acetale; beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Na-Acetat erhält man dem „Äthylidenoxyacetat“ analoge Verbb. Über den F. erhitzt, zerfallen die Äther in allgemeinen in Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzalchlorid:



besonders glatt geschieht dies bei m-Derivat.

Gegen reines Phosphoroxychlorid sind die Äther absolut widerstandsfähig; enthält dieses jedoch H_3PO_4 , so resultiert beim Erwärmen ein Gemenge von Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzalchlorid. Wahrscheinlich gibt die H_3PO_4 an die Äther W. ab und spaltet sie wie H_2SO_4 oder wasserhaltiger Eg.:



durch Einw. von HCl auf den Aldehyd bildet sich dann sekundär Nitrobenzalchlorid. Der Vers. bestätigt diese Auffassung: *m*-Nitrobenzaldehyd, in H_2PO_4 -haltigem $POCl_3$ gelöst, läßt sich durch HCl in *m*-Nitrobenzalchlorid verwandeln. Es scheint sich zunächst P_2O_5 zu bilden: $POCl_3 + H_3PO_4 = P_2O_5 + 3HCl$, welches die Rk. zwischen Aldehyd und HCl ermöglicht; jedenfalls erhält man *m*-Nitrobenzalchlorid aus *m*-Nitrobenzaldehyd, HCl und P_2O_5 .

α, α' -Dichlor-2,2'-dinitrodibenzyläther, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (l. c.), lange, farblose Nadeln aus Xylol; ist auch unrein recht beständig gegen feuchte Luft; liefert bei 1-stdg. Erwärmen auf 60–70° mit H_2SO_4 unter HCl-Entw. *o*-Nitrobenzaldehyd. — *o*-Nitrobenzaldehyd, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) > O$, entsteht

beim Kochen des Äthers mit Acetanhydrid + Na-Acetat; Blättchen aus sehr wenig Eg.; F. 171°; zll. in h. Aceton, Bzl., Chlf.; weniger in Ä.; swl. in Ä., Lg. Aus der k. bereiteten Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt Eiswasser *o*-Nitrobenzaldehyd. — α, α' -Dibrom-2,2'-dinitrodibenzyläther, $C_{14}H_{10}O_5N_2Br_2$, aus *o*-Nitrobenzaldehyd und PBr_5 in Chlf.; farblose, nadelige Prismen; zers. sich nach längerem Sintern unter Braunfärbung bei ca. 137–147°; zll. in sd. Toluol, weniger in h. Bzl., Essigester, Chlf., kaum in Ä., Lg.; zieht an feuchter Luft sehr begierig W. an und zerfällt dabei in HBr und *o*-Nitrobenzaldehyd. — α, α' -Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläther, aus *m*-Nitrobenzaldehyd und PCl_5 (in kleinen Portionen) unter guter Kühlung oder auch durch längeres Erhitzen des Aldehyds in Chlf. mit $POCl_3$ im Rohr bei 100°; dichte, radial angeordnete Büschel feiner Prismen aus Bzl.; F. 144°; ll. in sd. Aceton, Chlf., Bzl.; etwas weniger in Essigester; wl. in Ä. und Lg.; zers. sich bei längerem Aufbewahren. Erhitzt man den Äther im Vakuum 20 Min. auf 180 bis 190°, so läßt sich *m*-Nitrobenzaldehyd u. *m*-Nitrobenzalchlorid (zentimeterlange, dicke Prismen vom F. 66,5° aus Methylalkohol + Lg. beim Verdunsten) isolieren. — α, α' -Dichlor-4,4'-dinitrodibenzyläther, B. analog dem *m*-Derivat; farblose Krystalle von rhomboedrischem Habitus aus Aceton, derbere Krystallaggregate aus Toluol; F. ganz unscharf nach längerem Sintern um 170° (variiert mit der Art des Erhitzens); mäßig l. in h. Aceton, Chlf., Essigester und Bzl., reichlich dagegen in Toluol; swl. in Lg. und Ä.; verhält sich den übrigen Äthern analog; liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf 200° *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Nitrobenzalchlorid. — α, α' -Dibrom-4,4'-dinitrodibenzyläther, durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von *p*-Nitrobenzaldehyd und PBr_5 ; Ausbeute 42% der Theorie; Krystalle aus Xylol, die im Habitus Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Dichloräther haben; schm. bei mäßig langsamem Erhitzen nach längerem Sintern ganz unscharf um 175°; kaum l. in Lg. und Ä., mäßig in h. Aceton, Chlf., Bzl., mehr in Toluol; beim Umlösen aus Xylol, das reichlich löst, machen sich schon Zersetzungerscheinungen bemerkbar; die Haltbarkeit an feuchter Luft ist beschränkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2581–88. 10/7. [22/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

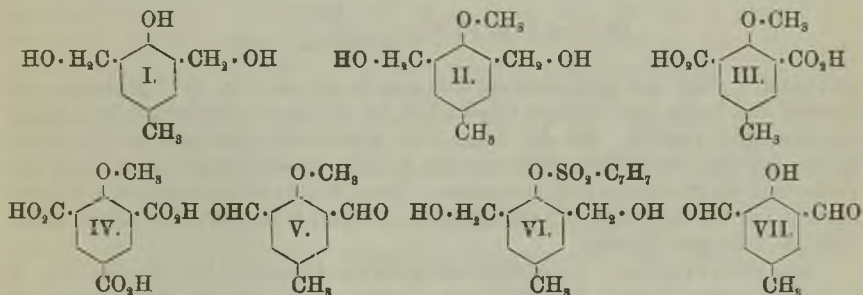
K. Feist, *Optisch aktive Benzaldehydcyanhydrine*. (Vgl. Arch. der Pharm. 246. 206. 509; C. 1908. I. 1841; II. 1604.) 1. 1-Benzaldehydcyanhydrin. Nach ROSENTHALER (Arch. der Pharm. 246. 365; C. 1908. II. 797) vereinigen sich Benzaldehyd u. HCN in Ggw. von Emulsin zu d-Benzaldehydcyanhydrin. Ist aber die Konzentration des d-Benzaldehydcyanhydrins zu groß, so muß nach dem Gesetz der Massenwirkung das Emulsin wieder eine teilweise Spaltung in Benzaldehyd u. HCN bis zum Gleichgewicht herbeiführen. Hiernach wäre es möglich, ein *l-Benzaldehydcyanhydrin* zu gewinnen, wenn man die rac. Form in hoher Konzentration der Einw. von Emulsin aussetzte, da das Emulsin nur die d-Form zu bilden u. zu zers. scheint. Nach mehreren vergeblichen Verss., bei denen Vf. konstatierte, daß das *r-Benzaldehydcyanhydrin* durch W. allein bei 20° entgegen seinen früheren Angaben nicht zers. wird, gelang dies auch, als das Gleichgewicht durch teilweise Entfernung des sich bildenden HCN mit Hilfe eines Luftstromes verschoben wurde. Dieses l-Benzaldehydcyanhydrin lieferte beim Erhitzen mit konz. HCl d-Mandelsäure. 5,6 g dieses unreinen l-Benzaldehydcyanhydrins, mit Ä. auf 10 ccm aufgefüllt, zeigten im 1-dcm-Rohr das Drehungsvermögen $\alpha = -1,4^\circ$.

2. d-Benzaldehydcyanhydrin. Um festzustellen, ob das Drehungsvermögen der Benzaldehydcyanhydrine beständig ist, und ob es durch W. beeinflusst wird, hat Vf. ein möglichst reines *d-Benzaldehydcyanhydrin* aus Amygdalin darzustellen versucht und dabei gleichzeitig die Amygdalinspaltung quantitativ verfolgt. Außerdem ließ er d-Benzaldehydcyanhydrin sich unter den gleichen Bedingungen aus Benzaldehyd u. HCN in Ggw. von Emulsin und unter Zusatz der berechneten Menge Glucose bilden. Es ergab sich, daß bei der Amygdalinspaltung, die aus 12 g Amygdalin, 0,25 g Emulsin u. 150 ccm W. bei 20° innerhalb 12 Stdn. quantitativ verlief, mehr d-Benzaldehydcyanhydrin entstand, als bei der Synthese aus Benzaldehyd u. HCN, was ein weiterer Beweis für die primäre B. von d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin sein dürfte. Das Bildungsoptimum für d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin liegt bei 20°. Das Drehungsvermögen des d-Benzaldehydcyanhydrins, $\alpha = +14^\circ$ bei 16° im 1-dcm-Rohr, änderte sich innerhalb 20 Tagen nicht, dagegen trat in Ggw. von W. allmählich Racemisierung, aber keine Spaltung ein. (Arch. der Pharm. 247. 226—32. 19/6. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

H. Pauly und Thomas J. R. Alexander, *Zur Kenntnis des Dichlorpiperonals*. Obwohl das Dichlorpiperonal endgültig als Carbonat des 3,4-Dioxybenzalchlorids zu betrachten ist (vgl. PAULY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 417; C. 1909. I. 743; den Prioritätsanspruch von BARGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 763; C. 1909. I. 1094, weisen Vff. zurück), gelingt es nicht, dasselbe zum zugehörigen Phenol zu verseifen, sondern es entsteht stets *Protocatechualdehyd*; nur nicht bei der Verseifung mit der theoret. Menge W. in Ggw. von wasserfreiem Pyridin; wobei ein nicht zu reinigender Chlorkörper erhalten wurde, der den Eindruck einer Pyridiniumverb. macht; rotes Pulver, aus Methylalkohol + Chlf., mit Aceton angerieben, all. in Alkoholen und W.; seine wss. Lsg. gibt mit Soda sofort eine manganbraune Fällung, die in NaOH mit tief blutroter Farbe l. ist; der ursprüngliche orangebraune Körper entwickelt mit NaOH Geruch nach Pyridin; gibt mit FeCl₃ Brenzcatechinrk.; das Cl ist mit k. AgNO₃-Lsg. sofort nachweisbar. — Daß diese Beweglichkeit der Chloratome auf der Anwesenheit des p-ständigen Phenolwasserstoffatoms beruht (vgl. ZINCKE, LIEBIGS Ann. 320. 173; C. 1902. I. 648), kann man daran erkennen, daß sich die Aldehydgruppe auch dann bildet, wenn nur das p-ständige Phenolhydroxyl im Dichlorpiperonal in Freiheit gesetzt wird. Bei der partiellen Verseifung durch Mischen einer methylalkoh. Lsg. von wasserfreiem Natriumacetat mit Dichlorpiperonal entsteht nämlich der *Protocatechualdehyd-m-kohlensäuremethyl-*

F. 130,5° (korr.), ll. in A. und Aceton, in der Wärme in W. u. Eg., wl. in Bzl., Ä., Lg. Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren tritt unter Abspaltung von Formaldehyd Verharzung ein. — *Na-Salz*, $\text{Na} \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3$. Blättchen aus W., ll. in sd. W. u. A., unl. in Bzl., Ä., Lg.; färbt sich beim Liegen braun. — Der Dialkohol gibt mit Dimethylsulfat und NaOH den *Methoxyvitinalkohol* (III.). Nadeln aus sd. W., F. 106,5° (korr.), ll. in A. und Ä., w. W. u. w. Bzl. — Oxydiert man die Methoxyverb. in natronalkal. Lsg. in der Kälte mit KMnO_4 , so erhält man die *4-Methoxyvitinsäure* (I-Methyl-4-anisol-3,5-dicarbonensäure III.). Krystalle aus Bzl., F. 180° (korr.), wl. in sd. Bzl. und Lg., sonst ll. — Bei gelindem Erwärmen mit HJ (D. 1,7) geht die Methoxysäure in die *Oxyvitinsäure* über; F. 235,5° (korr.); die Lsg. in W., A. und Eg. zeigen eine blaue Fluorescenz. — Die *Methoxytrimesinsäure* (IV.) wird erhalten, wenn man die Methoxyvitinsäure, wie eben angegeben, zunächst in der Kälte mit KMnO_4 oxydiert, dann nach beendigter Rk. zum Sieden erhitzt u. eine wss. Lsg. von KMnO_4 hinzutropfen läßt. Nadeln aus Eg., F. 248°; sl. in A. und Aceton; l. in der Wärme in W., Ä. u. Eg., unl. in Bzl. u. Lg. Gibt beim Erhitzen über ihren F. Anisol. — *Trimethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_7(\text{CH}_3)_3$. Nadeln aus Lg., F. 86° (korr.), ll. in A., Ä., Bzl. — Die *Methoxytrimesinsäure* gibt beim Kochen mit HJ die *Oxytrimesinsäure*; F. 312° (korr.); l. in k. A. u. Aceton, in sd. W. u. Eg., unl. in Bzl. und Lg. — $\text{Ca}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.



Erhitzt man eine wss., mit verd. H_2SO_4 versetzte Lsg. des Methoxyvitinalkohols bis eben zum Sd. u. fügt nach dem Entfernen der Flamme eine Lsg. von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in W. hinzu, so erhält man den *Methoxyvitinaldehyd* (V.). Krystalle aus niedrigsd. Lg., F. 96° (korr.); ll. in A., Bzl., Eg. u. Ä., l. in sd. W. u. sd. Lg. — *Bisphenylhydraxon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ON}_4$. Gelbe Nadeln aus A. + W., F. 185,5° unter Zers.; l. in A., Bzl. und w. Eg. — *Dioxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Nadeln aus sd. W., F. 193° (korr.); ll. in A., Eg., Bzl., l. in sd. Lg. u. W. — Der Methoxyaldehyd gibt beim Erwärmen seiner Lsg. in thiophenfreiem Bzl. mit AlCl_3 den *Oxyvitinaldehyd* (VII.). Nadeln aus verd. A., F. 133,5° (korr.); beginnt bereits bei 100° zu sublimieren; meist ll.; l. in sd. W. — *Bisphenylhydraxon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_4$. Gelbbraune Nadeln, F. 185° (korr.) unter Zers., ll. in Bzl., wl. in Eg. und A., unl. in W. — *Dioxim*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Schwach braun gefärbte Blättchen; F. 199° (korr.); ll. in Eg. u. A., wl. in sd. Eg., kaum l. in Lg. l. in NaOH mit gelber Farbe. — Der *p-Toluolsulfosäureester des Dimethylol-p-kresols* (VI.) wird beim Schütteln einer natronalkal. Lsg. des Dialkohols oder seines Na-Salzes mit einer Lsg. von *p-Toluolsulfosäurechlorid* in Bzl. erhalten. Monokline Krystalle aus A.; F. 133,5° (korr.), ll. in Eg., A. und Aceton, l. in w. Bzl., wl. in Lg. — Trägt man zu einer bis fast zum Sieden erhitzten Lsg. des Toluolsulfosäureesters in Eg. allmählich festes $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ein, so erhält man den *p-Toluolsulfosäureester des Oxyvitinaldehyds*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{CHO})_2$. Rhombische Krystalle aus verd. A., F. 146,5°, ll. in A. u. Bzl., l. in w. Lg., wl. in Ä., kaum l. in W. — Beim Verrühren des eben beschriebenen Esters mit k. konz. H_2SO_4 entsteht

quantitativ der 4-Oxyvitinaldehyd (VII). — Beim Erwärmen des Methoxyvidinaldehyds mit Dimethylanilin u. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade entsteht das 1-Methoxy-4-methyl-2,6-bistetramethyldiaminobenzhydrilbenzol, $C_6H_2(O \cdot CH_3)(CH_3)[CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2]$. Nadeln, die durch Spuren von Farbstoff schwach grün gefärbt sind, aus Bzl.-Lsg., beginnt bei 235° zu sintern, schm. bei 252° ; ll. in Bzl. u. Eg., wl. in sd. A. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2539—48. 10/7. [23/6.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Henry A. Torrey und Warren Mac Pherson, *Einige Azofarbstoffe aus p-Aminoacetophenon*. Vff. berichten über die Darst. einiger Oxyazo- und Aminoazoverbb. aus p-Aminoacetophenon, sowie der Oxime einiger dieser Körper. Die Aminoazoverbb. geben im allgemeinen beim Zusatz von SS. einen Farbumschlag von Gelb in Rot. Die Empfindlichkeit des Phenyl-, Dimethyl-, Diäthylaminoderivates und des Oxims des letzteren gegen H-Ione wurde nach einer Modifikation der von SOLM (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 471) angegebenen Methode bestimmt. Zu 5 ccm einer 0,27-n. Natriumacetatlg., die einige Tropfen einer alkoh. Lsg. des Farbstoffs enthielt, wurde 0,851-n. HCl zugesetzt, bis eine reine Rosafärbung entstanden war. Die Konzentration der H-Ionen, bei welcher der Farbumschlag eintritt, wurde nach der annähernd genauen Gleichung:

$$(H)^+ = 2 \times 10^{-6} \frac{HCl}{CH_3COONa - HCl}$$

berechnet u. beim p-Acetophenonazodiäthylanilin als ca. 5×10^{-6} gefunden. Die anderen drei Verbb. sind weniger empfindlich, am wenigsten empfindlich ist p-Acetophenonazophenylanilin. Bei der Darst. von p-Acetophenonazophenylanilin erwies es sich als sehr vorteilhaft, Diphenylamin in einer großen Menge Eg. zu lösen und dieser Lsg. die diazotierte Lsg. zuzusetzen. Diese Modifikation der üblichen Methode leistet auch bei der Darst. von Phenylaminoazobenzol (vgl. WITT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 259) gute Dienste.

Experimentelles. *p-Acetophenonazoresorcin*, $CH_3COC_6H_4N : NC_6H_3(OH)_2$. B. 5 g p-Aminoacetophenon diazotiert man in verd. salzsaurer Lsg. und versetzt die diazotierte Lsg. mit wenig mehr als 1 Mol. einer alkal. Resorcinlg. Dunkel-orangerote Nadeln (aus A.), F. $215-220^\circ$ unter Zers., l. in Aceton, Ä., Essigester; wl. in k. A., Toluol, Eg., W.; unl. in Lg., Chlf., CS_2 ; ll. in verd. Alkalien mit tieferer Farbe. Die alkal. Lsg. färbt Seide und gebeizte Baumwolle hellgelb. — *p-Acetophenonazodimethylanilin*, $CH_3COC_6H_4N : NC_6H_4N(CH_3)_2$. B. Eine Lsg. von Dimethylanilin in verd. HCl mischt man mit der diazotierten p-Aminoacetophenonlg. und versetzt sofort mit überschüssigem Alkali. Rote Krystalle (aus A.), F. 203 bis 204° , ll. in Chlf., h. A., Aceton, wl. in k. A., unl. in W., l. in verd. HCl mit tieferer Farbe. Das Hydrochlorid, $CH_3COC_6H_4N_2C_6H_4(CH_3)_2 \cdot HCl$, erhält man beim Einleiten von HCl in eine Chlf.-Lsg. der Base. Wird durch W. stark hydrolysiert. *Oxim*, $CH_3C(: NOH)C_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2$, orangerote Krystalle (aus A.), F. $242-243^\circ$. Geht beim Kochen mit HCl wieder in das Keton über. — *p-Acetophenonazodiäthylanilin*, $CH_3COC_6H_4N_2C_6H_4N(C_2H_5)_2$; F. $162-163^\circ$; l. in Eg., Aceton, Essigester, h. A., h. Lg., unl. in W., l. in verd. HCl unter B. einer bernsteinfarbigen Lsg., die Seide tief orangerot färbt u. durch $SnCl_2$ schnell entfärbt wird. *Oxim*, F. $199-200^\circ$. — *p-Acetophenonazophenylanilin*, $CH_3COC_6H_4N : NC_6H_4NHC_6H_5$. B. 2 g p-Aminoacetophenon löst man in einem Gemisch aus 6 ccm konz. HCl u. 18 ccm W., verd. auf 80 ccm, diazotiert mit einer Lsg. von 1,2 g $NaNO_2$ in 10 ccm W. u. versetzt nach einigem Stehen mit einer Lsg. von 2,5 g Diphenylamin in 100 ccm Eg. Das nach 3-stünd. Stehen ausgeschiedene Salz wird durch Kochen mit W. und Zusatz von Alkali gespalten. Längliche, rote Prismen (Zwillingskrystalle) (aus A.), F. 184

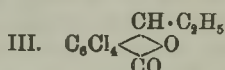
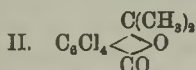
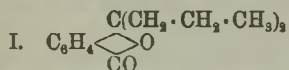
bis 185°, l. in Ä., Aceton, Bzl., h. A., wl. in k. A., unl. in W. Die beim Auflösen in konz. SS. entstehenden Salze werden durch W. leicht gespalten. — *p*-Acetophenonazo- β -naphthol, $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_{10}\text{H}_7\text{OH}$. Kleine, rote Prismen mit gelbgrünen Reflexen (aus Eg.), F. 181—183°, l. in A., Chlf., CS_2 , h. Eg., Aceton, Lg., Essigester, unl. in verd. SS. und in wss. Alkalien, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefpurpurner Farbe, in konz. HCl mit bernsteinbrauner Farbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 579—83. Mai. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

Otto Rosenheim, *Notiz zur Geschichte der optischen Aktivität des Tannins*. Während die Entdeckung der opt. Aktivität des Tannins allgemein FLAWITZKY zugeschrieben wird (vgl. ILJIN, S. 200 u. a.), macht Vf. darauf aufmerksam, daß das Verdienst dieser Entdeckung unstreitig Ph. VAN TIEGHEM zuzuschreiben ist (vgl. Ann. des Sciences Nat. [V] **8**, 210 [1867]). Die spezif. Drehung wurde von ihm zu $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +38,1^\circ$ bestimmt, doch steigt der Wert nach sorgfältiger Reinigung auf fast das Doppelte (vergl. ROSENHEIM und SCHIDROWITZ, Journ. Chem. Soc. London **73**, 883; C. **99**, I. 262). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2452—53. 26/6. [12/6.] London. Physiol. Lab. KINGS College.)

BUSCH.

Hugo Bauer, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Anhydride von Dicarbonsäuren*. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 240; C. 1905. I. 519.) Während nach WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 314) bei der Einw. von Zinkpropyl und Zinkisopropyl auf Phthalsäureanhydrid das entsprechende Monopropylphthalid und nicht das Dipropylphthalid entsteht, erhielt Vf. bei der Einw. von Propylmagnesiumchlorid u. Isopropylmagnesiumjodid auf Phthalsäureanhydrid das betreffende Dipropylphthalid. Dagegen lieferte das *Tetrachlorphthalsäureanhydrid* mit Äthylmagnesiumbromid ein Monoäthyltetrachlorphthalid, mit Methylmagnesiumjodid aber wieder ein Dimethyltetrachlorphthalid, mit Phenylmagnesiumbromid anscheinend ein Gemenge von Mono- u. Diphenyltetrachlorphthalid. — *Di-n-propylphthalid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (I), flache, prismatische Krystalle aus PAe., F. 76°, ll. in den

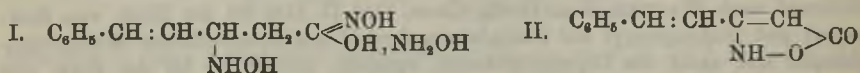


meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in W. — *Diisopropylphthalid*, Krystalle aus A., F. 83—84°, ll. in h. A., schwerer in k. A., ll. in Ä., Aceton u. Chlf., wl. in Lg. — *Dimethyltetrachlorphthalid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ (II), weiße Nadeln aus A., F. 165 bis 166°, ll. in Ä., Aceton und h. A., wl. in k. A. und PAe., nahezu unl. in W. und wss. Natronlauge. — *Monoäthyltetrachlorphthalid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ (III), nahezu farblose Nadeln aus A., F. 132—133°, ll. in Ä., Aceton u. h. A., schwerer in PAe. und k. A., unl. in W., so gut wie unl. in wss. Natronlauge u. Sodaslg., beständig gegen rauchende HNO_3 . — *o-Di-p-toluylbensol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, aus *p*-Toluylmagnesiumbromid und Phthalsäureanhydrid neben *Di-p*-toluyphthalid, Krystalle aus A., F. 190—191°, swl. in Ä. Ausbeute 1—2 g aus 14 g Phthalsäureanhydrid. (Arch. der Pharm. **247**, 220—25. 19/6. Stuttgart. Lab. f. reine u. pharm. Chem. d. techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Adolf Biedel und Ernst Schulz, *Beiträge zur Kenntnis des Additionsvermögens ungesättigter, organischer Säuren und ihrer Ester*. Cinnamylacrylsäure reagiert mit Hydrazinhydrat ausschließlich unter Salzbildung, während aus dem Methyl-ester derselben S. das *Hydrazid* derselben S. entsteht. Mit Phenylhydrazin liefert dieselbe S. ein additionelles Prod. aus 1 Mol. S. und 2 Mol. Phenylhydrazin, das aber sehr leicht die ursprüngliche S. zurückliefert. Bei der Einw. von Phenyl-

hydrazin auf den Ester ergeben sich keine faßbaren Prodd. Freies Hydroxylamin soll, wie die Vff. finden, mit Cinnamethylacrylsäure nur unter B. des ziemlich unbeständigen Salzes reagieren. Der Methyl ester liefert ein Produkt, das dem von POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 218. 227; C. 1907. I. 812) aus Zimtsäureester und Hydroxylamin erhaltenen β -Hydroxylaminohydrozimtsäurehydroxamoximhydrat analog zusammengesetzt ist, für das aber die Vff. eine salzartige Konstitution (I.) annehmen, weil es unter Verlust eines Moleküls Hydroxylamin leicht die entsprechende Hydroxamsäure liefert, und weil es ihnen nicht gelungen ist, daraus die entsprechende Hydroxylamino-, bezw. Aminosäure zu erhalten. Von den beiden Kohlenstoffdoppelbindungen hat nur die eine 1 Mol. NH_2OH addiert, u. zwar die der Carboxylgruppe benachbarte. Die Vff. schließen die β Stellung der NHOH -Gruppe daraus, daß die Hydroxamsäure bei der Oxydation mit ammoniakalischer AgNO_3 ein Prod. liefert, welcher in Analogie mit den von POSNER (l. c.) erhaltenen Resultaten vielleicht als *Cinnamethylisoxazol* (II.) aufzufassen ist. *Sorbinsäure* u. ihr Methyl ester addieren zwar Ammoniak, nicht aber Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Die Vff. schließen hieraus, daß man betreffs des Additionsvermögens ungesättigter SS. und besonders solcher mit konjugierten Doppelbindungen keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen könne. Verss., Toluolsulfinsäure, schweflige Säure, Kaliumsulfit, Natriumsulfit oder HCl mit den doppelt ungesättigten SS. zu vereinigen, waren vergeblich.



Experimenteller Teil. *Cinnamethylacrylsäure* liefert in alkoh. oder äth. Lsg. mit Hydrazinhydrat ein Hydrazinsalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Weiße Blättchen, ll. in A. und W., unl. in Ä., F. 140° unter Zers. *Cinnamethylacrylsäurehydrazid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CONHNH}_2$. Aus 20 g Cinnamethylacrylsäuremethylester in wenig Methylalkohol mit 20 g Hydrazinhydrat in der Kälte oder beim Kochen. Wird mit Ä. und konz. Salzsäure aus Chlorhydrat gefällt und mit Soda in Freiheit gesetzt. Weiße Nadeln aus W., ll. in A., wl. in Chlf., unl. in Ä. und PAe., F. 155°. Beim Kochen mit W. wird die S. zurückgebildet. Na-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Na}$. Aus dem Hydrazid in A. mit metallischem Natrium. Rötlichgelbes Pulver, unl. in A. und Ä. Zerfällt mit W. Verknistert beim Erhitzen. — $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{HCl}$. Farblose Blättchen aus Salzsäure, l. in W. und A., unl. in Ä. Zers. sich bei ca. 195°. Zerfällt beim Kochen mit W. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelblichbraune Flocken. — Oxalat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Weiße Blättchen aus W., F. 270°. — Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Kupferrote, prismatische Blättchen. F. 98—103° unter Zers. — *Tetrabromphenylvaleriansäurehydrazid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_4$. Aus vorstehendem Hydrazid in Chlf. mit der berechneten Menge Brom. Weiße Kryställchen. F. 170° unter Zers., unl. in W. und Ä., wl. in Bzl.

Cinnamethylacrylsäurebenzalhydratid, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CONHN} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Hydrazid in salzsaurer, wss. Lsg. beim Schütteln mit Benzaldehyd. Schwefelgelbe Nadelchen aus Bzl. F. 207°, unl. in W. u. Ä., wl. in A., zll. in Bzl. — *Isovalerhydratid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Entsteht analog. Weiße Nadelchen aus verd. A., F. 158°. — *p-Tolylhydratid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Schwefelgelbe Nadelchen aus A., F. 204°. — *o-Oxybenzalhydratid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Schwefelgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 232°. — *p-Methoxybenzalhydratid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbe Nadelchen aus verd. A., F. 203°. — *m-Nitrobenzalhydratid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Goldgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 204°. — *Vanillinhydratid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 225°. — *Cinnamylidenhydratid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Goldgelbe Nadelchen aus A., F. 236°. — *Acetylverb.* des Cinnamethylacrylsäurehydrazids, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$.

Gelblichweiße Krystalle, l. in Eg. und A., unl. in W. und Ä., F. 214°. — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_8O_2N_2$. Prismatische Blättchen aus verd. A., ll. in A., unl. in Ä., F. 212°. — *Cinnamensäuresemicarbazid*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$. Aus der h. Lsg. des salzsauren Hydrazids mit Kaliumcyanat. Gelbliche Blättchen aus h. W., l. in A., unl. in Ä. F. 164° unter Zers. — β -*Cinnamethyl- β -phenylhydrazinopropionsäures Phenylhydrazin*, $C_{23}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH, C_6H_5NH \cdot NH_2$. Aus Cinnamensäure u. Phenylhydrazin beim Stehen in methylalkoh. Lsg. Gelbe Krystalle, ll. in A. und Ä., unl. in W., F. 160° unter Zers. Zers. sich beim Umkrystallisieren oder beim Erhitzen mit W. unter Rückbildung von Cinnamensäure. Das Salz liefert in absol. Ä. mit Brom ein sehr zersetzliches *Dibromid*, $C_{23}H_{20}O_2N_4Br_2$. Gelbliche Körnchen. F. ca. 150° unter Zers., l. in Ä., A., Chlf.

Cinnamensäure liefert beim Erwärmen mit freiem Hydroxylamin in Methylalkohol nur ein Hydroxylaminsalz, $C_{11}H_{10}O_2N$. Farblose Krystalle aus Methylalkohol. F. 135° unter Zers., unl. in W. und Ä., ll. in A. Wird beim Erwärmen mit W. oder verd. A., sowie durch Alkalien und SS. unter Rückbildung der ursprünglichen S. zersetzt. — *Hydroxylaminsalz der β -Cinnamethyl- β -hydroxylaminopropionylhydroxamsäure*, $C_{11}H_{11}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)OH, NH_2OH$. Aus 5 g Cinnamensäuremethylester und 4,5 g 75%ig. Hydroxylamin in Methylalkohol beim Stehen bei niedriger Temp. Gelbliche Krystallwarzen. Zers. sich bei 120–130°, ll. in A. und verd. SS., zwl. in Alkalien, unl. in W., Ä. und PAe. Reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. Zers. sich schon beim Lösen in A. oder noch schneller beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. Erwärmt man das Salz in methylalkoh. Lsg. oder beim Stehen und Behandeln mit Ammoniak und Neutralisieren, so entsteht β -*Cinnamethyl- β -hydroxylaminopropionylhydroxamsäure*, $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)OH$. Weiße Krystallkörnchen aus Methylalkohol. Zers. sich bei 131–133°, l. in A., verd. SS. und Alkalien, unl. in W., Ä. und PAe. Reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silbernitratlsg. — *Tetrabenzoylverb.*, $C_{20}H_{10}O_7N_2$. Weiße, prismatische Nadeln aus verd. A. F. 167–168°, ll. in A., unl. in W. und Ä. — γ -*Cinnamethylisoxazolone*, $C_{11}H_8O_2N$ (II.). Aus der Hydroxylaminohydroxamsäure in ammoniakalischer Lsg. mit ammoniakalischem Silbernitrat. Rotbraunes, sandiges Pulver. Zers. sich bei 90°, ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten und A., zwl. in Ä. und Bzl., unl. in W. und SS. Liefert ein zähes, dunkelgefärbtes Bromid. — Ag-Salz. Graubraunes Pulver.

Sorbylchlorid. Die Darst. nach der Vorschrift von DOEBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2221; C. 1901. II. 462) gelang nur selten glatt. Meist trat starke Zers. ein, zuweilen Explosion. — *Sorbylcyanid* ließ sich aus Sorbylchlorid mit Cyankalium oder Cyansilber nicht erhalten. Es entsteht aus Sorbylchlorid u. Blausäure in absolutem Ä. mit 1 Mol. Pyridin. Gelbes Öl. Sehr beständig gegen verd. SS. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Sorbinsäure. — *Sorbinsäurephenylhydrazid*, $C_{12}H_{14}ON_2 = CH_3(CH)_2CONHNHC_6H_5$. Aus Sorbylchlorid in Ä. mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Blättchen aus verd. Methylalkohol. F. 162–163°, unl. in W., Alkalien und SS., Ä. u. PAe., ll. in A. — *Sorbinsäure-o-toluid*, $C_{13}H_{15}ON$. Entsteht analog. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 173°. Fast unl. in W. und Ä., ll. in Alkohol. (LIEBIGS Ann. 367. 14–39. 16/6. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Adolf Biedel und Erich Straube, *Kondensation von Butyrylchloral und Butyrylchloralhydrat mit Malonsäure*. Bei der Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure entstehen gewöhnlich unbeständige β -Oxydicarbonsäuren, die meist sofort unter Wasserabspaltung ungesättigte Di- oder Monocarbonsäuren liefern. Nur bei halogenierten Aldehyden ist in einigen Fällen beobachtet worden, daß die Wasserabspaltung unterbleibt, und β -Oxysäuren entstehen. Die Vff. untersuchen, ob auch

andere halogenierte Aldehyde das bisher nur beim Chloral beobachtete Verhalten zeigen. An Stelle des *Butyrylchlorals* kann man dessen Hydrat anwenden. Es zeigte sich, daß auch beim Butyrylchloral die Wasserabspaltung unterbleibt, und eine β -Oxy- γ -dichlor- δ -monochlorcapronsäure entsteht, die auch gegen wasserabspaltende Agenzien in der Kälte widerstandsfähig ist, während in der Wärme meist völlige Zers. eintritt. Doch gelang es, die ungesättigte S. darzustellen. Behandelt man die Oxyssäure mit PCl_5 , so wird nicht die Oxygruppe durch Chlor ersetzt, sondern H_2O abgespalten und das Chlorid der Trichlordihydrosorbinsäure gebildet. Diese ungesättigte S. addiert kein Brom. Durch Natriumamalgam wird sie zu n-Capronsäure reduziert. Durch Abspaltung von Cl_2 läßt sich aus der Trichlordihydrosorbinsäure γ -Chlorsorbinsäure erhalten.

β -Oxy- γ -dichlor- γ -monochlorcapronsäure (*Trichloroxycapronsäure*), $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus je 20 g Malonsäure, Pyridin und Butyrylchloral oder dessen Hydrat bei 100° . Sechseckige Blättchen aus Bzl. oder vierseitige Prismen aus W.; sl. in A., Ä., Chlf., unl. in PAe. F. 102° . — $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}_3\text{Na}$, $3\text{H}_2\text{O}$. Weiße Nadeln aus W. F. 91° ; zwl. in k. W., unl. in Ä., ll. in A. — *Trichloroxycapronsäuremethylester*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}_3$. Farbloses, dickes Öl. Kp.₁₃ 150° . — *Äthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Cl}_3$. Vierseitige Blättchen. Kp.₁₃ 138° . Schüttelt man das fein pulverisierte Natriumsalz (5 g) mit Essigsäureanhydrid (3 g), so entsteht *Trichlorhydrosorbinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Farblose Nadeln aus PAe. F. 78° ; ll. in allen organ. Lösungsmitteln, swl. in h. W. Zers. sich mit Alkali. — *Trichlorhydrosorbylechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Aus der Trichloroxyssäure beim Verreiben mit der gleichen Menge PCl_5 . Kp.₁₀ 109° . Wasserhelle Fl. Färbt sich allmählich tief indigoblau. Gegen k. W. ziemlich beständig. — *Trichlorhydrosorbinsäureamid*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ONCl}_3$. Aus dem Chlorid mit konz. wss. NH_3 bei 0° . Weiße Nadeln aus verd. A. F. 90° . — *Trichlorhydrosorbinsäuremethylester*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$. Aus dem Chlorid. Farbloses Öl. Kp.₉ 122° . — *Äthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3$. Farbloses Öl. Kp.₁₁ 129° . Bei der Oxydation der Trichlorhydrosorbinsäure mit KMnO_4 entsteht Trichlorbuttersäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam n-Capronsäure. Trägt man in eine wss.-alkoh. Lsg. der Trichlorhydrosorbinsäure die gleiche Menge Zinkstaub ein, so entsteht γ -Chlorsorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Weiße Nadeln aus W. F. 116° . Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Äthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$. Aus dem Ester der Trichlorhydrosorbinsäure in A. mit der gleichen Menge Zinkstaub. Farbloses, schwach pfefferminzartig riechendes Öl. Kp.₁₃ 138° . Erstarrt in einer Kältemischung zu Blättchen. (LIEBIGS Ann. 367. 40–51. 16/6. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Rupe, E. Luksch und A. Steinbach, *Über Curcumaöl*. (Vgl. RUPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4909; C. 1908. I. 465; bezüglich der übrigen Literatur s. Original). Das untersuchte Curcumaöl (von SCHIMMEL & Co.) bildete ein nicht ganz leichtflüssiges, gelbes Öl vom charakteristischen, ingwerartigen, nicht unangenehmen Geruch der frischen Curcumawurzel; D_{20}^{20} 0,9388; $[\alpha]_D^{20} = -24,76^\circ$. — Bei der fraktionierten Vakuumdestillation erhält man aus 100 g bei 10,5 mm Druck 1,6 g vom Kp. $80-117^\circ$; 3,8 g von $120-145^\circ$; 82 g von $146-160^\circ$ und 8,6 g von $160-165^\circ$. Der Rückstand bildet ein Harz. — Die Fraktion $80-117^\circ$ enthält *Phellandren*; Kp.₃₀ $84-87^\circ$ (nach mehrfacher Dest.). Das Nitrit gewinnt man durch Fällen der Lsg. in Chlf. mit A. in haarfeinen, weißen Nadelchen; F. 112 bis 113° unter Zers.; $\alpha_D = -12,8^\circ$ in 6% ig. Chlf.-Lsg. — Da in der zweiten Fraktion mit Semicarbazid kein Curcumin nachzuweisen war, so ist erwiesen, daß dieses Keton im rohen Öle nicht vorkommt. — In der Hauptfraktion tritt eine kleine Menge eines phenolartigen Körpers auf, der sich durch Kochen des Öls mit

5%,ig. NaOH entfernen läßt; das beim Ansäuern der Lauge ausfallende Harz riecht nach Guajacol.

Nach mehrfacher Dest. des von dem Phenol befreiten Öls ergibt sich schließlich als Hauptmenge eine Fraktion vom Kp_{11} 155—158°, die vermutlich mit dem *Turnerol* von JACKSON u. MENCKE (Amer. Chem. Journ. 4. 77. 368; C. 82. 726) identisch ist; das Prod. ist zweifellos nicht einheitlich; doch gelang eine Reindarst. bisher nicht. — Die von den genannten Autoren beschriebene Na-Verb. konnte nicht erhalten werden, da durch Einw. des Metalls z. T. Curcumin gebildet wird. — Auch die Darst. des Chlorids durch Erhitzen mit HCl auf 150° führte zu keinem befriedigenden Ergebnis; es entstanden nicht unerhebliche Mengen Curcumin. Desgleichen waren Verss. mit HCl in Eg. sowie mit PCl_5 u. PBr_3 resultatlos; ebenso die Bemühungen, einen Ester darzustellen. Nur mit Benzoylchlorid erhielt man einen öligen Ester, der indessen, da er sich bei der Dest. zersetzte, nicht gereinigt werden konnte. Die bei seiner Verseifung erhaltene Menge Benzoesäure deutet auf die Formel $C_{15}H_{22}O$ für das Curcumaöl hin. — Bei der Reduktion mit H_2 in Ggw. von Platinschwarz (WILLSTÄTTER) blieb ein großer Teil des Öls unverändert; der Rest verharzte.

Curcumin, $C_{15}H_{18}O$, (s. o) durch Kochen von Curcumaöl mit starker KOH; die Reindarst. gelingt nur schwer u. in schlechter Ausbeute über die Disulfidverb. und schließlich über das Semicarbazon. Nach Zers. des letzteren mit w. konz. Oxalsäurelsg. erhält man das Keton als farbloses, nicht ganz leicht fl. Öl von scharfem, ingwerartigem, auf die Dauer sehr unangenehm werdendem Geruche; Kp_8 119°, Kp_{10} 121°, Kp_{11} 122°; D_{20}^{20} 0,9566; $[\alpha]_D^{20} = +80,55$; $n_D = 1,50526$; mit Wasserdampf etwas flüchtig; färbt sich im Lichte bald gelb. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{18} : N_3COH_2$; kleine, mattweiße Prismen aus 2 A. + 1 W.; F. 120—121°; ll. in A.; wl. in W. — *Oxim*, $C_{15}H_{18} : NOH$; farbloses, dickfl. Öl; Kp_{11} 159°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{18} : N_2H \cdot C_6H_5$; farblose Blättchen aus verd. A.; F. 92°. — *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{15}H_{18} : N_2H \cdot C_6H_4 \cdot Br$; farblose, seidenglänzende Nadeln; F. 71°; ll.; bräunt sich rasch an der Luft. — Da Curcumin w., ammoniakalische Ag-Lsg. leicht reduziert, hielt man es anfangs für einen Aldehyd; doch ließ sich dies nicht bestätigen. Der Umstand, daß die Substanz sich leicht mit aromatischen Aldehyden verbindet, beweist die Ketonnatur. — *Benzalcurcumin*, $C_{13}H_{16}O : CH \cdot C_6H_5$, durch Einw. von Benzaldehyd in A. + einem Tropfen konz. KOH; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 106°. — *Piperonalcurcumin*, $C_{13}H_{16}O : CH \cdot C_6H_3 : O_2 : CH_3$; perlmutterglänzende Blättchen; F. 86°; zll. in A. — Kondensationsprod. mit Anisaldehyd; atlasglänzende Blättchen; F. 77—78°. — Diese Prodd. lassen auf eine Formel mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ schließen; bewiesen wird dies durch die Oxydation des Curcumins mit Natriumhypobromit zu einer Säure $C_{11}H_{16}O_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2515—20. 10/7. [9/6.] Basel. Univ.-Lab. II) JOST.

Henry A. Torrey und E. D. Clarke, *Vanillal- und Piperonalbenzidine*. Mischt man h. verd. alkoh. Lsgg. äquimolekularer Mengen Vanillin u. Benzidin, so fällt als hellgelber Nd. *3-Methoxy-4-oxybenzalbenzidin*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH : NC_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Gelbe Krystalle (aus Bzl.), die bei ca. 170° zu erweichen beginnen und erst bei 184—185° vollkommen schm. Verwendet man 2 Mol. Vanillin auf 1 Mol. Benzidin, so entsteht das schon von WOLFSON (Inaug. Diss. 1905) dargestellte *Bis-3-methoxy-4-oxybenzalbenzidin*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH : NC_6H_4 \cdot C_6H_4N : CHC_6H_3(OH)(OCH_3)$. Gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 220—221,5° (WOLFSON gibt 204° an). — *Bismonobromvanillalbenzidin*, $[CH_3OC_6H_3Br(OH)CH]_2$, $C_{12}H_8N_2$, entsteht entsprechend aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Monobromvanillin. Gelbe Krystalle (aus Bzl.), die sich langsam bei 232° zers., l. in SS. mit roter, in verd. NaOH mit gelber Farbe. Monobromvanillin wurde dargestellt durch Zusatz

von 3,2 g Br zu einer mit etwas J versetzten eisessigsaurer Lsg. von 5 g Vanillin, F. 160—161° (vgl. TIEMANN, HAARMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 615). — *Bisnitropiperonalbensidin*, $[\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CH}]_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, aus 6-Nitropiperonal und Benzidin, dunkelgelbe, am Sonnenlicht sich schnell bräunende Krystalle (aus Xylol), die sich bei 273° zers. — *Bismonobrompiperonalbensidin*, $[\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCH}]_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, aus Brompiperonal (OELKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2593) u. Benzidin, gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 257° unter Zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 583—85. Mai. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

O. Fischer, A. Fritzen und S. Eilles, *Notiz über die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen und Azoverbindungen mit Natriumhydrosulfit*. Das Natriumhydrosulfit übertrifft zur Darst. von Leukobasen die bisher angewendeten Reduktionsmittel, wie Zink in saurer Lsg. oder Schwefelammonium, an Bequemlichkeit der Anwendung. Ein Zusatz kleiner Mengen von Zinkstaub beschleunigt die Reduktion katalytisch, wodurch man beträchtlich an Natriumhydrosulfit spart.

Adolf Fritzen, *Reduktion von Krystallviolett*. 5 g Substanz, gel. in 100 cem h. A., versetzt man mit 10—15 g Hydrosulfit, gel. in möglichst wenig W., gleichzeitig mit etwa $\frac{1}{2}$ g Zinkstaub und mischt zur entfärbten Fl. h. W. und NH_3 bis zur Trübung, worauf sich Hexamethylparaleukanilin in Blättchen abscheidet. Ebenso läßt sich Malachitgrün in die Leukobase überführen. — *Reduktion von Pararosanilin*; man erhitzt 10 g Farbbase mit 100 cem A. zum Sieden, fügt eine konz. Lsg. von Hydrosulfit nach u. nach zu und etwa 2 g Zinkstaub u. kocht den Nd. mit absol. A. aus. — *Tribenzal-p-leukanilin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{N}_3$; aus 1 Mol. Paraleukanalin und 3 Mol. Benzaldehyd auf dem Wasserbad, dann bei 110—115°; farblose Prismen (aus einem Gemisch von Chlf. u. Holzgeist oder A.), F. 175°; Prismen oder Warzen (aus Bzl.) mit 1 Mol. Krystallbenzol, schm. so bei 79°. — *Tribenzylparaleukanilin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_3$; aus Tribenzal-p-leukanilin, gelöst in h. Bzl. und absol. A., mit Na_2Hg ; die Darst. aus Paraleukanilin und Benzylchlorid gelingt schwer; farblose Prismen (aus Benzol-Alkohol), F. 106—107°; gibt in Eg.-Lsg. mit PbO_2 oder in alkoh. Lsg. mit Chloranil Tribenzyl-p-rosanilin, einen rotvioletten Farbstoff. Die drei Benzylgruppen verändern also die Farbnuance des Rosanilins nur wenig nach Blau, kaum mehr als drei Methylgruppen. — *Tri-o-oxybenzal-p-leukanilin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3$; aus 1 Tl. Paraleukanilin und 5 Tln. Salicylaldehyd auf dem Wasserbade; gelbe Nadeln (aus Chlf. + Holzgeist), F. 121°; swl. in A., Holzgeist, Bzl. u. Ä., ll. in Chlf. — *Tri-p-anisal-p-leukanilin*, $\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{N}_3$; entsteht durch 1-stdg. Kochen der Lsg. von Paraleukanilin in Chlf.-A. mit 3 Mol. Anisaldehyd; farblose Säulen oder Nadeln (aus Chlf. + Lg.), F. 79—80°; swl. in A., Holzgeist u. Ä., ll. in Chlf. u. Aceton. — *Tri-p-dimethylaminobenzalparaleukanilin*, $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_6$; durch Kochen von 1 Mol. Paraleukanilin in absol. A. mit 3 Mol. p-Dimethylaminobenzaldehyd; hellgelbe Prismen (aus Chlf.-Alkohol), F. 240°; wl. in A., färbt sich am Licht tiefgelb; l. in Eg. mit gelber Farbe.

S. Eilles, *Reduktion von Benzolazo- β,β -dinaphthylamin*. Zur Darst. der Azoverb. wurden 9,3 g Anilin diazotiert u. in eine abgekühlte Lsg. von 26,9 g β,β -Dinaphthylamin in 200 g Pyridin eingetragen; rote Nadeln, F. 139—140°. Man löst 10 g davon h. in einer Mischung aus 200 Tln. Pyridin u. 150 Tln. A., setzt dann 20 g Natriumhydrosulfit in konz., wss. Lsg. nach u. nach zu u. unter fortwährendem Sieden 5 g Zinkstaub, dann noch etwa 20—30 g Hydrosulfit u. 5 g Zinkstaub bis zur Entfärbung, gießt die Pyridin-Alkohollsg. ab u. setzt heiß etwas W. zu; es entsteht α -Amino- β,β -dinaphthylamin, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$, in nahezu farblosen Prismen (aus Xylol). — *Monoacetylverb.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_2$; weiße Nadeln (aus A.), F. 214°. Kocht man diese Acetylverb. oder das α -Amino- β,β -dinaphthylamin längere Zeit mit Eg., so wird β -Naphthylmesomethylnaphthimidadol gebildet, welches schön krystallisierende Salze liefert. Destilliert man α -Amino- β,β -dinaphthylamin über erhitztes PbO , so sublimiert symm. Di-

naphthazin über. — Pyridin wirkt bei der Kupplung von Diazoniumsalzen zur Darst. von *Diazoamino-* und *Azoverbindungen* als vorzügliches Lösungsmittel und säurebindendes Mittel und ist bei der Darst. säureempfindlicher Diazoaminokörper der Anwendung von Carbonat vorzuziehen; es leistet auch gute Dienste zur Darst. der Azofarbstoffe des Pyrrols. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 562–68. 10/6. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.)

BLOCH.

Gustav Heller und Heinrich L. Meyer, *Über das asymmetrische Dibromfluorescein*. Ein isomeres Eosin mit zwei verschiedenen Dibromresorcinresten (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 197; C. 1905. II. 967) konnte nicht dargestellt werden, weil es bisher nicht gelang, das 1,2- oder 1,4-Dibromresorcin zu erhalten (vgl. das folgende Referat); dagegen erhielt Vf. eine schon früher von BAEYER (LIEBIGS ANN. 183. 57) erhaltene, aber nicht rein dargestellte *unsymm. Dibromfluorescein*, $C_{20}H_{10}O_6Br_2$, durch 2-stdg. Erhitzen eines molekularen Gemisches von Dibromdioxybenzoylbenzoesäure und Resorcin auf 170° bei Ggw. von Chlorzink (20% des angewandten Gemenges); daneben bilden sich kleine Mengen von Fluorescein; das Dibromprod. bildet tiefrote, flächenreiche, glänzende Krystalle, aus A., F. gegen 300° ; enthält ein Mol. A.; nur wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter l. mit gelber Farbe in h. Aceton, Eg. und Methylalkohol, mäßig wl. in A.; die Fluorescenz der alkal. Lsg. steht in der Mitte zwischen der des Eosins und des Fluoresceins; desgleichen die Färbeeigenschaften; 2 $\frac{1}{2}$ % Farbstoff zogen in essigsauerm Bade auf Schappeide mit gelber Färbung ohne Fluorescenz auf, Eosin rosa mit Fluorescenz, Fluorescein nur schwach gelb. — *Diacetyldibromfluorescein*, $C_{24}H_{14}O_7Br_2$, B. beim 1-stdg. Erhitzen mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid + $\frac{1}{3}$ Tl. geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluß; farblose, flache Täfelchen, aus Toluol + 1 Mol. Krystalltoluol, F. gegen 173° unter Gasentw.; ll. in Aceton, Essigester, k. Chlf., h. Toluol, wl. in Lg.

Beim Erwärmen des Dibromfluoresceins mit 50%ig. NaOH, wobei die Farbe über Violett bei 130 – 135° nach Gelb hinüberging, wurde nur *Dibromdioxybenzoylbenzoesäure* erhalten, nicht *Dioxybenzoylbenzoesäure*. Dies ist auf die Veränderung des Schwerpunktes des Moleküls durch die beiden Br-Atome zurückzuführen, und es folgt daraus, daß für die Konstitutionsbest. die alkal. Spaltung nur insoweit herangezogen werden darf, als sie sich auf den in der entstehenden Ketosäure verbleibenden Rest bezieht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2188–90. 26/6. [2/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von BECKMANN.)

BUSCH.

Gustav Heller, *Über Derivate des 3,5-Dinitrophenols*. Um zum p- und o-Dibromresorcin zu gelangen, sollte das 3,5-Dinitrophenol partiell reduziert, dann ein Br-Atom durch Substitution eingeführt und aus dieser Verb. das p- und o-Dibromprod. erhalten werden. Das Nitroaminobromphenol ließ sich in gewünschter Weise bereiten, wobei als Nebenprod. ein Tribromderivat gebildet wurde. Die Konstitution der einfach bromierten Verb. ließ sich in der Weise ermitteln, daß die Aminogruppe durch die Diazoniumverb. hindurch eliminiert und das erhaltene Nitrobromphenol mit einem aus einem bekannten Nitroaminophenol durch die SANDMEYERSCHE Rk. dargestellten Prod. identifiziert wurde. Die Überführung des Nitrobromphenols in ein Bromphenol gelang nicht, da bei der Eliminierung der Aminogruppe aus der reduzierten Verb. scheinbar eine anomale Rk. erfolgte.

Experimenteller Teil. (Mit Max Kammann.) *Benzoyl-3-5-dinitrophenol*, $C_{13}H_8O_6N_2$, B. in alkal. Lsg.; farblose, gezackte Nadeln, aus A., F. 130 – 131° ; ll. in Bzl., Aceton, wl. in Ä., Lg. — *Acetyl-3-5-dinitrophenol*, B. durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat; F. 126 – 127° , aus Bzl. + Lg.; ll. in h. Eg., Aceton, Bzl., wl. in Lg.; wird von Br in Eg. nicht angegriffen. — *5-Acetamino-3-nitrophenol*, $C_8H_8O_4N_2$, B. aus Dinitrophenol in Eg. + Zinnchlorür in HCl, Erhitzen nach

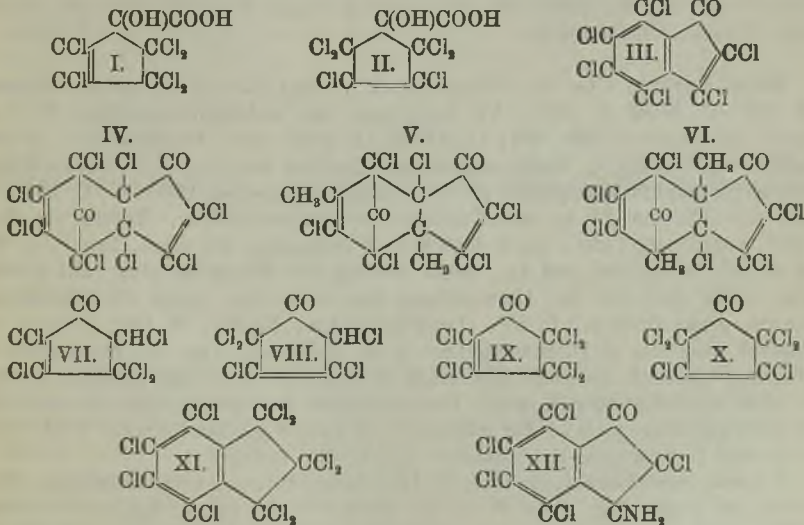
der Zugabe auf 45—50°, Neutralisation (nahezu) mit gesättigter Natriumacetatlsg. u. Zufügen von Essigsäureanhydrid; schwachgelbe, mkr. Prismen, aus Essigäther oder 50%ig. Essigsäure, färbt sich gegen 240°, zersetzt sich um 260°, ist bei 270° völlig geschm.; ll. in A., Eg., Aceton, swl. in Bzl., Chlf., Lg., Ä.; l. in Soda. — *5-Nitro-3-aminophenol*, $C_6H_6O_3N_2$, B. aus Acetaminonitrophenol durch Erhitzen mit der 20-fachen Menge HCl am Rückfluß; gelb, mit geringem Orangestich, F. 165°, sl. in A., Ä., Eg., Aceton, swl. in Bzl., Chlf., Lg.; salzsaures Salz: farblos; $FeCl_3$ gibt keine Färbung, die Sodalsg. ist rötlichgelb und wird von Luftsauerstoff nicht verändert. — *3-Acetamino-5-nitro-2-bromphenol*, $C_8H_7O_4N_2Br$, B. aus Acetaminonitrophenol in Eg. + Br in Eg., Erwärmen auf dem Wasserbade und Fällern mit W.; gelbe, spießige Krystalle, aus Essigester, F. 242—243°; sl. in Aceton, in der Hitze in A. u. Eg., swl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. — *3-Amino-5-nitro-2-bromphenol*, $C_6H_5O_3N_2Br$, B. aus der Acetylverb. durch 4—5-stdg. Erhitzen mit der 12-fachen Menge 23%ig. HCl im Rohr auf 125—130°; rotbraune Krystalle, aus h. W. oder Essigsäure, F. 205°; sl. in A., Aceton, Ä., in der Hitze l. in W. und Eg., wl. in Bzl., Lg. Entsteht auch aus Nitroaminophenol in 9 Tln. Eg. + 5 Tln. 20%ig. Brom-Eg.-Lsg. unter Kühlung und Verrühren des gebildeten bromwasserstoffsäuren Salzes mit W. Aus dieser Verb. werden sich voraussichtlich o- und p-Dibromresorcin darstellen lassen. — *Tribrom-1,3,5-nitroaminophenol*, $C_6H_3O_3N_3Br_3$, scheidet sich aus dem Filtrat des eben erwähnten bromwasserstoffsäuren Salzes auf Zusatz von W. bis zur Trübung aus; gereinigt über das K.-Salz, kleine rote Nadelbüschel, aus Aceton + Ä., bildet es aus Lg. gezackte, schwach gelbe Blättchen, F. 147°, sl. in den meisten Lösungsmitteln.

5-Nitro-2-bromphenol, $C_6H_4O_3NBr$, B. durch Diazotieren von Nitroaminobromphenol in schwefelsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ und Erwärmen in A. auf dem Wasserbade; fast farblose Stäbchen, aus W., F. 118—119°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in PAe. — *5-Nitro-2-bromphenolbenzoat*, $C_{18}H_9O_4NBr$, B. in alkal. Lsg.; farblose Nadeln, aus A., F. 127—128°; ll. in Bzl. u. h. Lg. — *5-Nitro-3-bromphenol*, $C_6H_4O_3NBr$, B. durch Diazotieren einer Lsg. von 3-5-Nitroaminophenol in W. + rauchender HBr mit Natriumnitrit, Zers. mit Kupferpulver u. Behandlung mit verd. NaOH; aus Chlf. + Lg., dann aus W., F. 145°; sl. in A., Aceton, Essigäther, wl. in Bzl. — *5-Nitro-3-bromphenolbenzoat*, $C_{18}H_9O_4NBr$, B. in alkal. Lsg.; farblose Nadeln, aus Lg., F. 93—95°; sl. in Aceton, Chlf., Bzl., l. in h. A. u. h. Lg. — *5-Acetamino-2-bromphenol*, $C_8H_8O_3NBr$, B. aus 5-Nitro-2-bromphenol in W. + Zinnchlorür in konz. HCl auf dem Wasserbade und Zufügen von Natriumacetatlsg. und Essigsäureanhydrid; feine, farblose Nadeln, aus Eg. + W., F. 209—211°; sl. in A., Aceton, l. in h. Eg., swl. in Chlf., Bzl., Lg. — *5-Amino-2-bromphenol*, C_6H_6ONBr , B. aus der Acetylverb. durch Erhitzen mit konz. HCl am Rückfluß; Blättchen, aus W., F. gegen 150° (Zers.); sl. in A., Aceton, Eg., h. Bzl., swl. in Lg.; wird von $FeCl_3$ in der Hitze oxydiert. — Bei der Diazotierung des Acetaminobromphenols in salzsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ und Erwärmen in A. wurde aus dem erhaltenen Phenol in alkal. Lsg. eine Benzoylverb. (Nadeln, aus Lg.) vom F. 79—80° erhalten; mit p-Bromphenol (F. 103°) war sie nicht identisch; das Benzoat aus reinem o-Bromphenol blieb stets ölig.

3-Nitro-4-bromphenol, B. aus 3-Nitro-4-aminophenol (vgl. FRIEDLÄNDER und ZEITLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 195; KEHRMANN u. GAUHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2403; C. 94. I. 467; 98. II. 1016), das aus o-Nitrodiazobenzolimid (vgl. NÜLTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3338; C. 93. I. 86) erhalten wurde, durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg., Versetzen mit einer konz. Lsg. von KBr, Zufügen von Kupferpulver u. Erhitzen auf dem Wasserbade; gelbe Nadeln, aus h. W., F. 147°; wahrscheinlich identisch mit dem Brom-3-nitrophenol von LINDNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 612 [1885]). — Aus dem p-Nitrodiabenzolimid

wurde durch Erhitzen mit der 10-fachen Menge H_2SO_4 (2 Vol. konz. auf 1 Vol. W.) auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentw. das *5-Nitro-2-aminophenol* dargestellt und durch Einführung von Br, entsprechend der vorigen Vorschrift, das oben beschriebene *5-Nitro-2-bromphenol* erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2191—98. 26/6. [3/6.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von BECKMANN.) BUSCH.

Th. Zincke und Kurt H. Meyer, *Über die Umwandlung von Pentenderivaten in Indenderivate*. Die beiden *Hexachloroxy-R-pentencarbonsäuren* vom F. 111° und vom F. 186° (I. und II.) erleiden beim Kochen mit W. eine sehr eigenartige Zers. (ZINCKE, GÜNTHER, LIEBIGS Ann. 272. 243). Sie gehen unter Abspaltung von CO_2 und HCl in *Perchlorindon* (III.) über. Im Gegensatz hierzu liefern die Derivate der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, welche an Stelle von einem oder zwei Chloratomen Methyl enthalten, keine Indenderivate, sondern gehen in indifferente *Verb.* $C_{10}Cl_8(CH_3)_2O_2$, bezw. $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$ über. Es ist den Vff. jetzt gelungen, eine befriedigende Erklärung dieser Umsetzungen zu geben. Bei vorsichtigem Erhitzen mit W. liefert die S. vom F. 186° zunächst eine *Verb.* $C_{10}Cl_8O_2$, die als Muttersubstanz des Perchlorindons anzusehen ist und beim Kochen in dieses, CO_2 und HCl zerfällt. Die S. vom F. 111° liefert zunächst anscheinend eine *Verb.* C_5Cl_6HO (die auch aus dem Keton C_5Cl_6O durch Reduktion erhältlich ist), und die unter Abspaltung von HCl die *Verb.* $C_{10}Cl_8O_2$ liefert. Analog entstehen auch offenbar die indifferenten *Verb.* aus den homologen Chloroxy-R-pentensäuren. Die Vff. nehmen für die *Verb.* $C_{10}Cl_8O_2$ die Formel IV. u. für die Homologen die Formeln V. und VI. an, während die *Verb.* C_5Cl_6HO noch ein R-Pentenderivat von der Formel VII. oder VIII. ist, denen für das *Keton* C_5Cl_6O die Formeln IX. oder X. entsprechen. Von Interesse ist, daß das *Perchlorindon* auch aus Hexachlorresorcin erhalten werden kann. Als Zwischenprod. entsteht hier eine Säure $CHCl_2-CO-CCl-CCl-CCl_2-COOH$. Dies spricht für die Richtigkeit der Formeln VII., IX. und I. für die Säure vom F. 111° .



Experimenteller Teil. *Pentachlorketo-R-penten*, C_5Cl_6HO (VII.). Aus 5 g Hexachlorketo-R-penten vom F. 28° in 50 ccm Eg. mit Zinnchlorür in Eg. unter Eiskühlung. Nadeln aus Bzn. F. $81-82^\circ$. Spaltet sehr leicht HCl ab unter B.

der Verb. $C_{10}Cl_8O_2$. Liefert beim Kochen mit W. Perchlorindon. Mit PCl_5 liefert die Verb. bei $250-280^\circ$ *Octochlorpente*n, C_8Cl_8 , vom F. $40-41^\circ$. — Verb. $C_{10}Cl_8O_2$ (IV.) (LIEBIGS Ann. 296. 156; C. 97. II. 287). Aus dem Keton C_8Cl_8O in Eg. durch Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure in der Kälte oder aus Pentachlorketopentene und Natriumacetat in Eg. bei 60° oder aus der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure vom F. 186° durch kurzes Erhitzen mit W. auf dem Wasserbad. Nadeln aus Bzn. oder Prismen aus Bzl. F. bei langsamem Erhitzen 164° , bei schnellem Erhitzen gegen 170° unter Zers. Liefert beim Kochen mit W. oder A. oder beim Schmelzen *Perchlorindon*. Am besten entsteht letzteres beim Aufkochen mit 70% ig. Eg. und Natriumacetat. — *Dekachlorhydrinden* (*Perchlorhydrinden*), C_9Cl_{10} (XI). Aus 2 g der Verb. $C_{10}Cl_8O_2$ und 3 g PCl_5 bei 280° (6 Stdn.) oder aus Perchlorindon in gleicher Weise. Prismen aus PAe., A. oder Eg.; ll. in Bzl. F. 135° . — *Aminoperchlorindon*, $C_8Cl_8NH_2O$ (XII). Aus der Verb. C_8Cl_8HO oder aus der Verb. $C_{10}Cl_8O_2$ beim Stehen mit trockenem NH_3 in Bzl. Orangefarbige Nadeln aus Eg. oder Bzl.; wl. in A. F. 205° ; l. in H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. Beim Erwärmen entsteht die schon bekannte Oxyverb. vom F. 173° (ZENCKE, GÜNTHER, l. c.) (LIEBIGS Ann. 367. 1—13. 16/6. [9/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hugo Bauer, *α -Dinaphthylketon*. Der Vf. hat das kürzlich von SCHMIDLIN und MASSINI (S. 365) beschriebene *α -Dinaphthylcarbinol* auf dem gleichen Wege wie die genannten Autoren dargestellt, aber, wahrscheinlich infolge Verwendung nicht hinreichend getrockneten Ä., in schlechter Ausbeute erhalten. Das Carbinol gibt bei der Oxydation mit Cr_2O_3 das *α -Dinaphthylketon*, $C_{21}H_{14}O$; fast farblose Nadeln, F. $100-101^\circ$. — Aus der Magnesiumverb. des *α -Jod- β -methoxynaphthalins* und Benzaldehyd wird ein *Phenyl- β -methoxynaphthalylcarbinol* erhalten. Nadeln, F. 237° ; l. in konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe. — Aus *α -Naphthylphenylketon* u. Benzylmagnesiumchlorid oder aus Desoxybenzoin und *α -Naphthylmagnesiumbromid* entsteht ein *α -Naphthylphenylbenzylcarbinol*, $C_{24}H_{20}O$. Krystalle, F. $149-150^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2588—89. 10/7. [1/7.] Stuttgart. Lab. für reine und pharm. Chem. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Henri Leroux, *Über die β -Naphthandiole*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 930; C. 1909. I. 1876.) Vf. bezeichnet das *Dekahydronaphthalin* (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 672; C. 1904. II. 1654) mit „Naphthan“. — *β -cis-Naphthandiol*, $C_{10}H_{18}O_2$, durch mehrtägiges Erhitzen von 10 g *β -Dibromnaphthan* (*β -Octohydronaphthalindibromid*) (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 590; C. 1905. I. 1024) mit 300 cem 2% ig. wss. Kalilauge am Rückflußkühler, Nadeln aus Bzl., F. 160° , polygonale Tafeln durch freiwillige Verdunstung der alkoh. Lsg., l. in W. und A., wl. in Ä., Bzl. und Lg., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die gleiche Verb. erhält man bei der Umwandlung des Jodhydrins durch sd. Alkalilauge. *Diacetat*, große Prismen, F. 85° . *Diphenylurethan*, Nadeln, F. 195° , ll. in A. — Behandelt man das *β -Dibromnaphthan* in sd. essigsaurer Lsg. mit Silberacetat in geringem Überschuß, so erhält man einen fl. Ester, der durch halbstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift wird. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Bzl. läßt sich das Verseifungsprod. in das schwerer l. *β -trans-Naphthandiol* vom F. 141° und das leichter l. *β -cis-trans-Naphthandiol* vom F. 125° zerlegen.

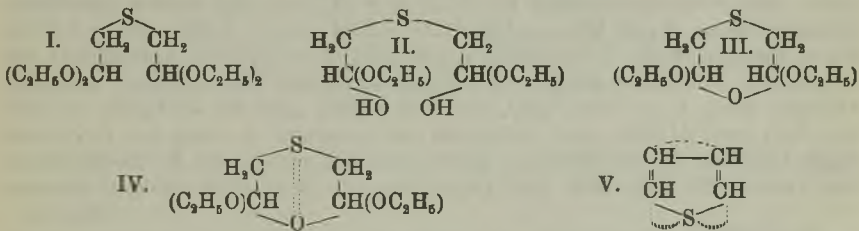
β -trans-Naphthandiol, Nadeln, F. 141° , lange Prismen beim freiwilligen Verdunsten der alkoh. Lsg., l. in W. u. A., weniger in Ä., Bzl. u. Lg., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Das Diacetat war nicht krystallinisch zu erhalten. *Diphenylurethan*, Nadeln, F. 121° , ll. in A. — *β -cis-trans-Naphthandiol*, Nadeln, F. 125° , weit leichter l. in den verschiedenen Lösungsmitteln, als die cis- u. trans-Modifikation. Die gleiche Verb. erhält man direkt aus gleichen Mengen von cis- und trans-

Naphthandiol in Benzollsg. In wss. Lsg. entspricht diese cis-trans-Verb., wie die analogen Verb. des Naphthantriendiols und o-Cyclohexandiols, einem Körper mit einfachem Mol.

Das cis- und trans-Terpandiol scheinen eine analoge Verb. nicht zu bilden, dagegen dürfte das kürzlich (S. 441) von BREDT aufgefundene dritte *Camphylglykol* vom F. 96° eine Verb. der cis- mit der trans-Modifikation sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1614—16. [14/6.*]) DÜSTERBEHN.

A. W. Van der Haar, *l-Arabinose und d-Glucose als Spaltungsprodukte des Saponins aus den Blättern von Polyscias nodosa Forster.* (Arch. der Pharm. 247. 213—20. 19/6. — C. 1908. II. 1440.) HENLE.

Hans Thacher Clarke und Samuel Smiles, *Diäthoxythioxan, eine Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Affinität einiger Schwefelverbindungen.* Bei der Unters. über Thiazin stießen die Vf. auf einen Körper mit einem verhältnismäßig sehr reaktionsunfähigen zweiwertigen Schwefelatom. Aus Chloracetal und Na₂S entsteht das *Acetalsulfid* (I.), in welches aber mittels NH₃ nicht, wie erwartet, die Iminogruppe eingeführt werden kann zu einem Thiomorpholinderivat, sondern welches gegen alkal. Reagenzien sehr beständig ist. Dagegen wirken k. Mineralsäuren auf Acetalsulfid sofort ein und bilden eine cyclische Verb. *Diäthoxythioxan* (III.), welche zweifellos durch Austritt von W. aus dem Alkoholat II. entstanden ist. Dieses Diäthoxythioxan ist beständig, u. der Schwefel in ihm zeigt eine geringere Reaktionsfähigkeit wie derjenige in der korrespondierenden Verb. mit offener Kette, nämlich im Acetalsulfid. Acetalsulfid zeigt alle Eigenschaften einer Substanz, in welcher zweiwertiger Schwefel mit gesättigten KW-stoffgruppen verbunden ist, ähnlich dem Dibenzylsulfid; es gibt Additionsprodd. mit HgCl₂ u. HgJ₂, wird durch H₂O₂ bei gewöhnlicher Temp. zu einem Sulfoxyd oxydiert u. verbindet sich unter bestimmten Bedingungen leicht mit Alkyljodiden. Dagegen verbindet sich Diäthoxythioxan weder mit Quecksilberhaloiden, noch reagiert es mit H₂O₂ unter ähnlichen Bedingungen wie Acetalsulfid, u. selbst in Ggw. von HgJ₂, welches die Bk. mit Alkylhalogeniden sehr stark beschleunigt, geht die Addition von Alkyljodiden überaus langsam vor sich.



Von dieser Inaktivität des Schwefels kann sterische Hinderung kaum die Ursache sein, da die Substituenten im Thioxansystem nicht am Schwefelatom sitzen. Eine befriedigende Erklärung aber erhält man mit Überlegungen, ähnlich denen von THEILE (LIEBIGS Ann. 306. 87; 308. 333; C. 99. II. 38. 899) für den inerten Zustand der zentralen C-Atome eines Systems der konjugierten Doppelbindungen: die Restaffinitäten des S u. O sättigen einander teilweise ab (vgl. IV.). Dieses Thioxanderivat entspricht in den abnormen Eigenschaften des zweiwertigen S dem Thiophen, welchem Formel V. zugeschrieben werden kann. — Die Bestst. des Brechungsvermögens der Schwefelverb. bekräftigen die aus ihrem chemischen Verhalten gezogenen Schlüsse. *Thiophen*, C₄H₄S, zeigt eine beträchtliche Depression im molekularen Brechungs-

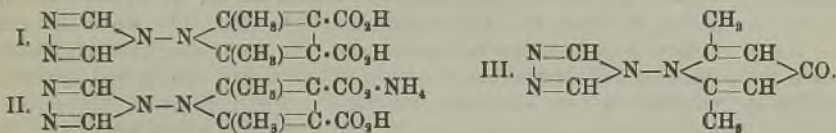
vermögen: M_α beobachtet 24,14, M_α berechnet 25,40, Δ 1,26. Ebenso zeigen Diphenylsulfid, Dioxydiphenylsulfid anormale Refraktionen, dagegen Dibenzylsulfid normale, Diäthoxythioxan ist abnormal, wenn auch in geringem Maße, während Acetalsulfid normal ist. (Die Vff. haben das Brechungsvermögen nach EYKMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12. 157. 268; C. 93. II. 900; 94. I. 402, aus einer verwandten Verb., hier Acetalsulfid, berechnet u. dabei angenommen, daß die Ringbildung keine besondere Wrkg. ausübt.) Aus allen diesen Tatsachen läßt sich schließen, daß ein normaler oder abnormaler Zustand in der Reaktionsfähigkeit des zweiwertigen Schwefelatoms von einem korrespondierenden Zustand im Brechungsvermögen begleitet ist. Eine quantitative Beziehung dieses Verhaltens läßt sich jedoch noch nicht aufstellen. Alle angeführten Substanzen gehorchen dem Gesetz von BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 878. 1153; C. 1907. I. 1099. 1124. 1178), daß das Brechungsvermögen abnormal ist, wenn die ungesättigten Gruppen aneinanderstoßend oder konjugiert sind. Überdies kann die verminderte Reaktionsfähigkeit der optisch anormalen Verb. durch die Annahme erklärt werden, daß die Restaffinität des zweiwertigen Schwefels, welche dessen additiven Eigenschaften bedingt, wenigstens teilweise abgesättigt ist durch die der benachbarten ungesättigten Atome. Es scheint also auch daraus, daß der ungesättigte Schwefel des Diäthoxythioxans konjugiert sein muß mit einer anderen ungesättigten Gruppe, welche wahrscheinlich das cyclische O-Atom in 1:4-Stellung zum S-Atom ist (vgl. IV).

Experimentelles. *Acetalsulfid*, $C_{12}H_{10}O_4S$ (I.); aus einer alkoh. Lsg. von 50 g Chloracetal und $1\frac{1}{2}$ der berechneten Menge Na_2S nach 24 Stdn.; farbloses Öl; Kp_{13} 147—148°; D_{20}^{25} 0,9863; $D_{17}^{17,5}$ 0,9918; $n_D^{23,5} = 1,44734$; $M_D = 71,95$. — $C_{12}H_{10}O_4S \cdot HgCl_2$; Nadeln (aus A.), F. 70°, unl. in W., ll. in A. und Aceton. — Verb. mit HgJ_2 ; entsteht in Acetonlsg., krystallinischer Nd., F. 60°, wl. in Ä. u. k. A., zers. sich beim Stehen. — *Diacetaläthylsulfoniummercurijodid*, $C_{14}H_{21}O_4J_2SHg$; entsteht mit Äthyljodid in Ggw. von HgJ_2 ; gelbe, unbeständige Blättchen, F. 43°, l. in A. und Aceton, kaum l. in Ä. — Aus Acetalsulfid u. überschüssigem H_2O_2 in Acetonlsg. entsteht nach 24 Stdn. ein öliges Prod., höchstwahrscheinlich das Sulf-oxyd, das sich beim Erhitzen zers. und in W. leichter l. ist als Acetalsulfid. — *Diäthoxythioxan*, $C_8H_{10}O_3S$ (III.); man leitet trockenes HCl-Gas rasch einige Minuten lang durch eine Lsg. von Acetalsulfid in absol. A. oder trockenem Ä.; Krystalle (aus A. oder durch Sublimation), F. 101°, l. in h. W. u. in den meisten organischen Lösungsmitteln; M_α in $CCl_4 = 49,85$ (D_{18}^{18} 1,6014, $n_\alpha = 1,4587$, $w_t = 8,5873$); M_α in Methylal 49,94 (D_{18}^{18} 0,86315, $n_\alpha = 1,35192$, w_t 3,8958); krystallisiert aus 10%ig. wss., kochender NaOH; wird durch konz., wss. HCl zu einer amorphen Substanz zers.; ll. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; gibt mit Äthyljodid in Ggw. von HgJ_2 nach 24 Stdn. nach Extraktion mit trockenem Ä. etwas der Verbindung $C_{10}H_{21}O_3J_2SHg$; F. 95—97°; ll. in Aceton, fast unl. in W. oder Ä. (Journ. Chem. Soc. London 95. 992—1004. Mai. Organ.-chem. Lab. d. Univ.-College. London.)

BLOCH.

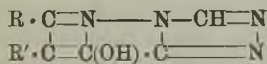
Carl Bülow, *Über N,N'-1,1'-Triazolpyrrol- und Triazolimidonverbindungen.* (Mit Fritz Weber.) Aus dem von BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2618. 4100; C. 1906. II. 1440; 1907. I. 280) beschriebenen N,N'-1,1'-Triazol-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester ist die entsprechende Säure (I.) dargestellt worden. Sie verbraucht bei der Titration in Ggw. von Phenolphthalein kaum $\frac{3}{4}$ derjenigen Menge Lauge, die sie zur vollständigen Absättigung verbrauchen sollte. Mit flüchtigen Basen, z. B. NH_3 , bildet die Säure Salze von der Zus. II. Dieses „saure“ Salz verliert beim Umkrystallisieren je nach der Menge des angewandten Lösungsmittels und je nach der Dauer des Kochens mehr oder weniger NH_3 . Hieraus ergibt sich: 1. Die in 1,2,5-alkylheteroaryltrisubstituierten Pyrrol-3,4-dicarbonsäuren obiger Art besitzen so schwache Säurenatur, daß man mit der flüchtigen Ammoniumbase nur

unter günstigen Umständen Monosalze isolieren kann. — 2. Die Absättigung der beiden Carboxylgruppen verläuft nicht neben-, sondern nacheinander. — 3. Die Stärke einer solchen S. ist eine Funktion von Temp., Verdünnung und in gewisser Weise auch von Zeit. Näheres wird anderweitig veröffentlicht werden. — Mit Diacetylaceton, das als Dienol, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\text{:C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, reagiert, gibt das N-1-Aminotriazol das N,N'-1,1',1,3,4-Triazollutidon (III). Die Lutidonbildung tritt nicht ein, wenn man unter gleichen Bedingungen 2,5-dialkylsubstituierte Aminotriazole anwendet. Das obige Lutidon ist ein neuer Repräsentant N,N'-geketteter, heterocyclischer, azidiphenyloider Verbb., von denen durch die früheren Arbeiten des Vf. (vgl. z. B. S. 283) einige Vertreter bekannt geworden sind. Sie zeichnen sich durch so große Beständigkeit gegen Reduktionsmittel aus, daß es bisher nicht gelungen ist, auf diese Weise die beiden Kerne zu trennen. Die N,N'-Verkupplung zweier heterocyclischer Kerne wird als „aziphenyloide“ Bindung bezeichnet. Das Triazollutidon zeigt gegen Metallsalzlsgg. das gleiche Verhalten wie die 4,6-disubstituierten 2,3-Triazo-7,0-triazole (S. 448).



Die 1,1'-N,N'-3,4-Triazol-2',5'-dimethylpyrrol-3',4'-dicarbonsäure wird beim Erhitzen ihres Diäthylesters mit 5%ig. KOH auf dem Wasserbade und Ansäuern der erhaltenen Lsg. mit verd. H_2SO_4 erhalten. Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus h. W., zers. sich bei 290—295° unter CO_2 -Entw. — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{NH}_4$ (II). Beim Eindunsten einer Lsg. der Dicarbonsäure in konz. NH_3 im Vakuum. Nadeln aus W.; zers. sich bei 280—285°; ll. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit Metallsalzlsgg. wl. Ndd. Das Salz spaltet beim Kochen seiner wss. Lsg. Ammoniak ab. — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{Ag}$. Weißer Nd. — Aus Diacetylaceton und Aminotriazol in sd. absol. A. wird das 1,1'-N,N'-3,4-Triazol- α,α -lutidon (III) erhalten. Nadeln aus h. A., ll. in sd. W. u. in Eg., swl. in Aceton, Bzl., Chlf., Lg., CCl_4 ; schm. oberhalb des Kp. der konz. H_2SO_4 unter Zers. Die wss. Lsg. gibt mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ das Triazollutidonkupfernitrat als hellblauen, aus mikrokristallinen Nadeln bestehenden Nd. AgNO_3 liefert ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Kupplungsprod., HgCl_2 einen glashellen Nd., der aus dornenzweigartig gebildeten Krystallen besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2487—94. 10/7. [19/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Carl Bülow, *Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen: Heterohydroxylsäuren.* (Mit Fritz Weber.) (Vgl. S. 448.) Bei der Einw. von 1,3-Ketocarbonsäureestern und ihren methylensubstituierten Homologen gibt das N-1-Amino-3,4-triazol Verbb., die entsprechend der nebenstehenden Formel zusammengesetzt sind, indem die Kupplung der



Komponenten unter Abspaltung von W. und A. und unter gleichzeitiger Wanderung des an C,5 haftenden H-Atoms zum benachbarten C,6 stattfindet. Die Verbb. werden 4-Hydroxy-2,3-triazo-7,0-pyridazine genannt. Sie besitzen ausgeprägt saure Eigenschaften, lassen sich in Ggw. von Phenolphthalein scharf titrieren, bilden also neutral reagierende Alkalisalze, die mit Salzlsgg. von alkal. Erden u. Schwermetallen beständige Ndd. geben. Die Hydroxyalkyltriazopyridazine werden, da sie den Carbonsäuren der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe dynamisch gleichwertig sind, als *Heterohydroxylsäuren* bezeichnet. Nach den neuen u. den in den früheren

Mitteilungen des Vfs. beschriebenen Rkk. ist die *Verb.* $C_2H_4N_4$ als N-1-Amino-3,4-triazol und nicht als s. Dihydotetrazin aufzufassen.

Beim Kochen einer Lsg. des Aminotriazols in Eg. mit Acetessigester wird das 4-Hydroxy-6-methyl-2,3-triazo-7,0-pyridazin (s. Formel, $R = CH_3$, $R' = H$), $C_6H_4ON_4$, erhalten. Nadeln aus A., schm. oberhalb des Kp. der konz. H_2SO_4 ; zll. in sd. W., A. und Eg., weniger l. in Chlf., kaum l. oder unl. in Ä., Lg. u. CS_2 . Es gibt in wss. oder alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine weinrote Färbung, ist in k., verd. KOH ll. und wird aus dieser Lsg. durch HCl, nicht aber durch CO_2 gefällt. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen amorphen, feinkörnigen Nd., der beim Kochen dichter wird, und mit $HgCl_2$ nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von glashellen, an den Enden schief abgeschnittenen Nadeln. Das Pyridazin läßt sich mit KOH und Phenolphthalein scharf titrieren. Sein Na-Salz setzt sich mit Lsgg. von Schwermetallen, wie $CuSO_4$, $NiSO_4$ etc., zu Verb. von der Zus. $C_6H_8N_4O \cdot Me$ um, die als Ndd. erhalten werden und zum Teil krystallinisch sind. — Aus Aminotriazol und Methylacetessigester in sd. Eg. erhält man das 4-Hydroxy-5,6-dimethyl-2,3-triazo-7,0-pyridazin (s. Formel, $R = R' = CH_3$), $C_7H_8ON_4$. Nadeln aus sd. W., F. 252°; swl. in Ä., wl. in sd. Bzl., ll. in sd. W., Aceton und A., sll. in Chlf. Die *Verb.* läßt sich mit NaOH in Ggw. von Phenolphthalein titrieren. Die Na-Salzlsg. gibt mit Metallsalzen Ndd., die zum Teil krystallinisch sind, z. B. mit $CuSO_4$ eine grüne, amorphe, feinkörnige Ausscheidung, die sich nach mehrtägigem Stehen in derbe, dunkelgrüne Krystallklötze verwandelt. Die wss. Lsg. der freien S. zeigt gegen Metallsalze ein anderes Verhalten als die ihres Na-Salzes; mit $AgNO_3$ gibt sie z. B. einen anfangs völlig durchsichtigen, gelatinösen Nd., der beim Erwärmen nadlig-krystallinisch wird, während das Na-Salz mit dem gleichen Reagens eine anfangs gelatinöse, später dichter amorph werdende Fällung liefert. Durch $Cu(NO_3)_2$ wird die S. selbst nicht gefällt.

Kocht man 3,8 g Benzoylessigester u. 1,6 g Aminotriazol mit 20 ccm Eg. 18 Stdn. lang und versetzt die Lsg. mit W., so erhält man das 4-Hydroxy-6-phenyl-2,3-triazo-7,0-pyridazin (s. Formel, $R = C_6H_5$, $R' = H$), $C_{11}H_8N_4O$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 282°; ll. in sd. Eg., weniger l. in A., wl. in Bzl., unl. in Ä. und Lg. Die *Verb.* läßt sich mit NaOH titrieren; die Lsg. ihres Na-Salzes gibt mit Metallsalzen krystallinische Ndd. — Läßt man die Lsg., die bei 48-stdg. Kochen von 3,5 g Benzoylessigester u. 2 g Aminotriazol in 10 g Eg. erhalten wird, einen Tag in der Kälte stehen, so scheidet sich eine *Verb.* $C_{15}H_{14}O_2N_6$ aus, die aus einem Doppelmolekül Hydroxyphenyltriazopyridazin u. Acetyl-N-aminotriazol zu bestehen scheint. Sie krystallisiert in Nadeln vom F. 243–244°, zeigt in verd.-alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ nur eine geringe Färbung u. gibt beim Kochen mit A. oder besser beim Lösen in verd. wss. Alkalien und Fällen der Lsg. mit Essigsäure die obige S. vom F. 283° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2594–2603. 10/7. [1/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

J. v. Braun, *Über das Festigkeitsverhältnis des Piperidin- und des Tetrahydrochinolinringes.* Vf. führt zuerst an verschiedenen Beispielen aus, daß man Schlüsse auf die relative Festigkeit, die einem Ringsystem innewohnt, weniger aus dem Grade von Leichtigkeit, mit dem sich seine B. aus einem offenen Gebilde vollzieht, als vielmehr sicherer aus der Höhe des Widerstandes, den es einer Ringaufsprengung entgegenbringt, ziehen kann, und letzteres besonders dann, wenn man eine Rk. ausfindig machen kann, die bei einem bestimmten Ringsystem entweder so verlaufen kann, daß der Ring intakt bleibt, oder so, daß er auseinandergerissen wird; aus dem Verhältnis, in dem unter gleichen Umständen zwei verschiedene Ringkörper vom gegebenen Typus die Ringsprengung erleiden, kann man dann das Festigkeitsverhältnis derselben sogar zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. Für ringförmige *Verb.* mit einem nur aus C bestehenden Skelett dürfte eine solche Methode noch

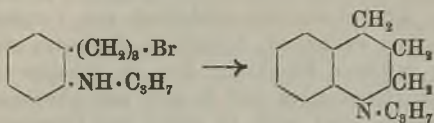
nicht existieren; für N-haltige Ringbasen scheint auf den ersten Blick die HOFMANNsche Aufspaltung eine im Prinzip gut geeignete Methode darzustellen, da man erwarten könnte, daß aus dem Betrage, in welchem die, zwei Ringkomplexen $X \langle \rangle N-$ und $X' \langle \rangle N-$ entsprechenden Ammoniumhydroxyde $X \langle \rangle N(R_2) \cdot OH$ und $X' \langle \rangle N(R_2) \cdot OH$ in offene Verb. und in tertiäre Ringbasen übergehen, sich ein Schluß auf die Festigkeit jener Komplexe würde ziehen lassen. Dies trifft jedoch nicht zu, da sich der Verlauf der HOFMANNschen Bk. bei einem gegebenen Ringkomplex sprungweise und scheinbar ohne einfache Gesetzmäßigkeit je nach Art und Größe der Radikale R ändert. Eine einwandfreie Methode zum Vergleich der Festigkeitsverhältnisse einer Reihe von cyclischen, N-haltigen Systemen stellt dagegen die Bromcyan aufspaltung tertiärer Ringbasen dar; da nämlich der Betrag der Reaktion II. (vgl. die beiden Gleichungen auf S. 449) mit abnehmender Größe von R stufenweise immer geringer wird, muß, je größer bei Gegenwart eines bestimmten Restes R der Umfang der Bk. II. bei einem Komplex $X \langle \rangle N-$ gegenüber einem Komplex $X' \langle \rangle N-$ ist, um so geringer dessen innere Festigkeit sein; erhält man ein gleiches Resultat bei Anwendung verschiedener Reste R, so muß damit eine Grundlage zur eindeutigen Ableitung des Festigkeitsverhältnisses geschaffen werden. — Vf. hat auf diese Weise das Festigkeitsverhältnis vom Piperidin- zum Tetrahydrochinolinring wie 1 : 2 bestimmt, und zwar wird man in diesem Verhältnis nicht nur ein Maß der Festigkeit BrCN gegenüber, sondern ungefähr auch im allgemeinen zu erblicken haben.

N-Propyltetrahydrochinolin, $C_{11}H_{17}N$, B. aus Tetrahydrochinolin + Propyljodid auf dem Wasserbade in sehr guter Ausbeute besonders bei Verarbeitung größerer Mengen auf einmal, wobei man die bedeutende Reaktionswärme nicht zu mäßigen versucht; Kp_{16} 146°; farblos, riecht schwach nach Tetrahydrochinolin, färbt sich beim Stehen allmählich rötlichbraun. — Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_5N_3O_7$, F. 73°, wl. in k. A. — $C_{11}H_{17}N \cdot HJ$, Nadeln, F. 178°, fast ganz unl. in k. W., während das Tetrahydrochinolinjodhydrat in W. sl. ist; das HBr-Salz der tertiären Base, F. 177°, und das der sekundären, F. 167°, dagegen sind beide in k. W. zwl. Chlorhydrat des Propyltetrahydrochinolins, F. 162°; sl. — Bei der Einwirkung von Bromcyan auf Propyltetrahydrochinolin auf dem Wasserbade und Zusatz von verd. S. gehen geringe Mengen (ca. 5%) Ausgangsprod. in Lsg., während ein undestillierbares Gemenge von Tetrahydrochinolylycyanamid, Propylbromid und o- γ -Brompropylecyanpropylanilin zurückbleibt.

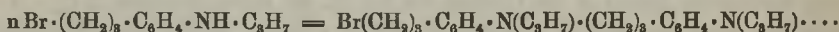
Das *Tetrahydrochinolylycyanamid*, $C_{10}H_{10}N_2$, wird daraus durch Erwärmen des Gemenges mit irgend einer Base (Piperidin, Anilin etc.) und Entfernen der dabei entstandenen säurelöslichen Verb. mit verd. S. isoliert; farblose, fast geruchlose Fl., Kp_{17} 185—188°; wird durch Kochen mit SS. schnell in Tetrahydrochinolin verwandelt; gibt durch Erhitzen mit halogenwasserstoffsäuren Salzen von Basen ebenso leicht wie das Piperidocyanamid (vgl. S. 449) Derivate des Guanidins; *p-Tolylverb.* $C_6H_4N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, B. durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Cyanverb. mit salzsaurem p-Toluidin auf 150°, farblose Nadeln, aus Ä., F. 108°; ll. in A., wl. in Ä. Pikrat, F. 206°, wl. in A. — Das *Propylbromid* kann in dem ursprünglichen Gemenge entweder durch Überdestillieren mit Wasserdampf nachgewiesen werden oder, mit Rücksicht auf frühere (l. c.) Beobachtungen über die Zers. gebromter Cyanamide bei höherer Temp., sicherer dadurch, daß man zu dem Gemenge Anilin fügt, nach Entfernung des Tetrahydrochinolylycyanamids mit Wasserdampf destilliert und im Destillat das gebildete *Propylanilin* durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid in alkal. Lsg. als *Benzolsulfoverb.*, $C_6H_5N(C_6H_7) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, nachweist; schneeweißes Krystallpulver, aus Ä. + Lg., F. 54°; ll. in Ä., wl. in Lg.

Das o- γ -Brompropylecyanpropylanilin, $C_6H_4[(CH_2)_3Br][N(CN)C_6H_7]$, konnte nur schwer quantitativ nachgewiesen werden; indirekt gelang es folgendermaßen: durch

1-stünd. Kochen des Gemisches mit 48%ig. HBr erhält man unter vollständiger Verseifung aller Cyangruppen ein Gemisch von NH_4Br , bromwasserstoffsäurem Tetrahydrochinolin und dem Bromhydrat des α - γ -Brompropylpropylanilins; ersteres läßt sich durch absol. A. entfernen; da sich die beiden anderen Salze nicht quantitativ trennen lassen, wurde das Gemenge mit Alkali einige Zeit erwärmt und Wasserdampf durchgeleitet, dabei verflüchtigt sich das Tetrahydrochinolin und der Teil (A) der ursprünglichen gebromten Base, der der intramolekularen Alkylierung



anheimfällt (siehe nebenstehend); ein Teil (B) bleibt als braunes, zähes, schwach bromhaltiges Öl im Rückstand und verdankt seine Entstehung offenbar einem extramolekularen Alkylierungsprozeß:



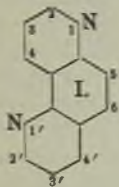
Das Tetrahydrochinolin kann aus dem Dest. z. B. als Benzolsulfverb. isoliert werden; aus seiner Menge kann geschlossen werden, daß das Öl (B) keine erheblichen Quantitäten des Kondensationsprod. von Tetrahydrochinolin mit Brompropylpropylanilin enthält. — Aus den gefundenen Mengen der verschiedenen Reaktionsprod. ergibt sich, daß das Propyltetrahydrochinolin zu $\frac{3}{7}$ ausgespalten und $\frac{4}{7}$ entalkyliert wird; während also beim Propylpiperidin (l. c.) auf 4 entalkylierte Mol. 6 Mol. kommen, bei denen der Ring gesprengt wird, beträgt diese letztere Zahl beim Tetrahydrochinolin ungefähr bloß 3.

N-Äthyltetrahydrochinolin, Kp.₁₈ 134—135°, zers. sich etwas bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$, F. 122°; wl. in A. — Die Rk. mit BrCN und die Isolierung der Reaktionsprod. verlief wie bei der Propylverb. Auf 4 Mol., die entäthylt wurden, kommt hier nur 1 Mol., bei dem der Ring gesprengt wurde (beim Äthylpiperidin war das Verhältnis 4 : 2). — Das *N*-Methyltetrahydrochinolin schließlich wurde durch BrCN überhaupt nicht mehr aufgespalten; neben Tetrahydrochinolylecyanamid entstand durch Addition des abgespaltenen CH_3Br an noch unangegriffenes Ausgangsmaterial das Dimethyltetrahydrochinolinumbromid, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NBr}$; weiße Krystalle aus A.-Ä., F. 233°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2219—27. 26/6. [8/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

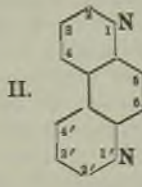
L. Rügheimer und P. Schön, *Synthese des 4,5-Dimethoxyisochinolins*. (Vorläufige Mitteilung.) Vff. haben hierzu eine Methode ausgearbeitet (vgl. Dissert. SCHÖN, Kiel 1909), die auch allgemeiner für die Herst. von Isochinolinderivaten verwertbar sein wird. Sie gingen von dem *Veratrylaminoacetal*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (vgl. RÜGHEIMER u. SCHÖN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 17; C. 1908. I. 631) aus; Kp.₁₁ 197°; bei Eintragen von 2 Tln. des Acetals in ein Gemisch von 4,5 Tln. konz. H_2SO_4 + 2 Tln. Arsensäure unter Kühlung mit Eiskochsalz u. 1-stünd. Erhitzen auf dem sd. Wasserbade nach 1-stünd. Stehenlassen bei Zimmertemp. erhält man das 4,5-Dimethoxyisochinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; derbe Säulen, aus Ä., F. 93—94°; ist jedenfalls identisch mit dem von GOLDSCHMIEDT (Monatshefte f. Chemie 8. 524 [1888]) beim Abbau des Papaverins erhaltenen Körper, den jener allerdings nicht krystallisiert erhalten hatte. Der Körper ist in h. Ä. nicht gerade ll., sl. in A., zll. in W.; das Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, entsprach nach Aussehen und Löslichkeit dem von GOLDSCHMIEDT erhaltenen; schm. wasserfrei bei 208—210° unter Zers. und schäumt bei wenig höherer Temp. auf; Pikrat, F. 218—220°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2374—77. 26/6. [1/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

A. Kaufmann und Radoslav Radošević, *Über das p-Phenanthrolin. I.* (Vorläufige Mitteilung.) Während p-Phenanthrolin selbst weder Nitro-, noch Oxydationsprodd. lieferte, führte die Oxydation des Mono- und Dijodmethylats zu dem äußerst reaktionsfähigen Phenanthrolon (IV.), bzw. Phenanthrolindion (V.). — An Stelle der für die Phenanthroline üblichen Benennungen schlagen Vff. neben der aus Formel I. bis III. ersichtlichen Stellungsnumerierung die Präfixe meta, para u. ortho vor, die sich unmittelbar aus dem Aufbau der Phenanthroline aus den entsprechenden Phenylendiaminen ergeben.

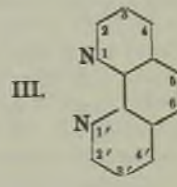
Der experimentelle Teil ist mitbearbeitet von R. Hüsey und W. Damje. Die Vorschrift von SKBAUP u. VORTMANN für die *Darst. des p-Phenanthrolins* (II.) ergibt wenig befriedigende Ausbeuten; geht man dagegen von 6-Aminochinolin aus, so läßt sich die Substanz ohne Schwierigkeit quantitativ gewinnen. Man erhitzt 6-Aminochinolin, Arsensäure, Glycerin und H_2SO_4 , verd. das Rk.-Prod. und läßt es in die berechnete Menge KOH unter Kühlung u. Turbinieren eintropfen; die ausgefallenen Nadelchen trocknet man bei 110° und kristallisiert aus Lg.; weiße Nadeln; F. 177° ; Spieße mit $3-4H_2O$ aus W.; das W. entweicht schon bei gewöhnlicher Temp. Bei 100° beginnt die Substanz in feinen, weißen Nadeln zu sublimieren; sl. in A., Chlf.; ll. in W. und Bzl.; wl. in Lg. und Ä.; sl. in verd. SS. Mit $FeCl_3$ gibt die wss. Lsg. eine gelbe Trübung, und nach kurzem Sieden scheidet sich ein pulveriger, gelber Nd. aus. — Hg-Verb., breite, zu Büscheln vereinigte Federn aus HCl-haltigem W.; F. $182-185^\circ$. — Das p-Phenanthrolin bildet basische und neutrale, krystallwasserhaltige Salze, die gut kristallisieren. — Pikrat, $C_{13}H_8N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3 + H_2O$, feine, gelbe Nadeln aus W.; F. $249-250^\circ$; wl. in Bzl., leichter in A. und W. — Aus den Mutterlaugen lassen sich wenig braune Nadeln vom F. $189-190^\circ$ isolieren (Dipikrat?). — *Monojodmethylat des p-Phenanthrolins*, $C_{13}H_8N_2(CH_3)J, H_2O$, aus den Komponenten in verd. Ä.; feine, gelbliche Nadeln; F. 257° unter Zers.; ll. in W., schwerer in A.; die alkoh. Lsg. ist gelb mit grünlicher Fluorescenz, die wss. farblos. — Liefert mit $AgCl$ das Chlormethylat; gelbe Nadelchen; F. $218-221^\circ$; sl. in A. und W. — Methylpikrat, $C_{13}H_{10}O_7N_6$, glitzernde, gelbe Nadeln; F. 235° ; ll. in W.; wl. in A.; unl. in Bzl. — Dijodmethylat, aus Phenanthrolin und Dimethylsulfat bei 140° und Umsetzen der wss. Lsg. mit KJ; gelbgrüne Blättchen oder braunrote Prismen, die beim Liegen an der Luft, bzw. beim Waschen mit A. und Ä., unter Annahme eines grünen Oberflächenglanzes, Krystallwasser verlieren; F. 265° unter Zers. —



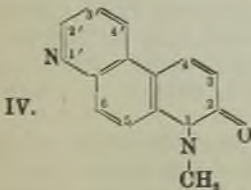
m-Phenanthrolin
(Phenanthrolin)



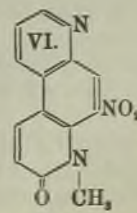
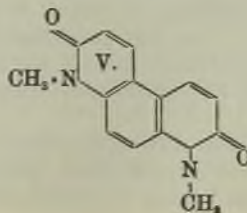
p-Phenanthrolin
(Pseudophenanthrolin)



o-Phenanthrolin
(Isophenanthrolin)



XIII. 2.



37

Dichlormethylat, $C_{12}H_8N_2(CH_2Cl)_2 \cdot H_2O$, aus dem Dijodmethylat durch AgCl oder durch Aussalzen der wss. Methylsulfatlsg. mit NaCl; braungelbe, derbe Spieße; F. 218—222°; in W. und A. leichter l. als das Dijodmethylat. — *1,1'-Dimethyl-p-phenanthrolindipikrat*, $C_{22}H_{18}O_{14}N_8 \cdot C_2H_5OH$, aus der alkoh. Lsg. der Dihalogenmethylate durch Pikrinsäure; braune Nadeln; F. 233—237°; fast unl. in Bzl.; wl. in A., leichter in W.

Oxydation des Phenanthrolins mit H_2CrO_4 führt zu *m-Dipyridyldicarbonsäure* (F. 213°). — Beim Erhitzen mit HNO_3 (1,52) entsteht das neutrale Nitrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HNO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$; ll. in h. W.; aus dieser Lsg. fällt durch NH_3 das p-Phenanthrolin in weißen Nadeln. — Versetzt man die k., wss. Lsg. von p-Phenanthrolinjodmethylat allmählich mit Ferricyankalium in W., so erhält man das Ferricyaniddoppelsalz des 1-Methyl-p-phenanthrolins, $[C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3]_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$; grünlichgelbe Nadeln aus W.; zers. sich gegen 200°, ohne zu schm. — Beim Versetzen der k., wss. Lsg. dieses Salzes mit KOH entsteht *1-Methyl-p-phenanthrolon-(2)* (IV.); dieselbe Substanz bildet sich auch, wenn direkt Ferricyankalium + KOH zur Lsg. des Jodmethylats getropft wird; schwachgelbe Spieße aus Bzl.; schm. bei 239—240° zu einer roten Fl.; sl. in W.; ll. in A. und Chlf.; wl. in Ä., Lg., Bzl. Mit $HgCl_2$ erhält man gelbbraune Nadeln vom F. 280°. Das Methylphenanthrolon ist basisch u. bildet gut krystallisierende Salze. — $C_{18}H_{10}ON_2 \cdot HCl + 2H_2O$, durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg.; gelbe Nadeln; F. 297—298°; das W. entweicht im Vakuum über H_2SO_4 . — Jodhydrat, gelbe Nadeln; F. 255°. — $C_{18}H_{10}ON_2 \cdot HNO_3$, gelbrote Nadeln aus A. — *Methyl-p-phenanthrolonjodmethylat*, $C_{18}H_{10}ON_2(CH_2J) + \frac{1}{2}H_2O$, durch Addition von Dimethylsulfat bei 140° und Umsetzung mit KJ; gelbe Nadeln aus W.; zers. sich von 260° an und schm. bei 294 bis 295°. KOH fällt aus den Lsgg. ein gelbes, krystallinisches Pulver, das sich bei 230° zu zers. scheint, aber bei 300° noch nicht geschm. ist. — Wird bei der Darst. auf 180° erhitzt, so erhält man durch KJ eine *Verb. C_8H_5O_4N_7* (*Aminopyridin-carbonsäure?*); weiße Nadeln aus W.; schm. noch nicht bei 300°. — 1-Methyl-p-phenanthrolon-(2)-methylpikrat, gelbe Nadelchen u. Blättchen; F. 255°.

5-Nitro-1-methyl-p-phenanthrolon-(2) (VI.), durch Erhitzen von p-Phenanthrolinnitrat mit H_2SO_4 + rauchender HNO_3 ; gelbe Nadelchen mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus A.; F. 301 bis 303°; wl.; schwach basisch; löst sich in verd. SS. selbst in der Wärme nur wenig. — Pikrat; F. 225°; wl. — Pt-Salz, braune, feste Körner. — Das Nitroprod. wird durch Schwefelammonium äußerst leicht reduziert zu *5-Amino-1-methyl-p-phenanthrolon-(2)*; lange, braungelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln mit $2H_2O$ aus W.; F. 250°; ll. in A. und W.; wl. in Ä., Lg. und Bzl.; gibt mit SS. rote Salze, deren Lsgg. durch viel S. gelb werden. — $C_{18}H_{11}ON_2 \cdot HCl + 3H_2O$; rote Nadeln; zers. sich über 300°; zwl. in A., leichter in W. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, $CH_3 \cdot COOH$, durch Kochen mit Acetanhydrid; seidenglänzende Nadeln mit 1 Mol. Eg. aus Bzl.-Eg.; F. 280°. — Pikrat, dunkelrotes Pulver; zers. sich bei 263°; wl. — *1,1'-Dimethyl-p-phenanthrolindion-(2,2')* (V.), aus Dijodmethylat und Ferricyankalium + Alkali in W.; krystallisiert aus h. W. mit 4 Mol. H_2O , die bei 110—120° entweichen; F. über 320°; ist wasserfrei sehr hygroskopisch. Ein im Vakuum über H_2SO_4 getrocknetes Präparat enthielt $3H_2O$. Die Substanz ist wl. in Bzl., Toluol und A., etwas leichter in Chlf. u. Aceton; ll. in h. W. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz; unl. in k. W. Aus den gelblichen Lsgg. erhält man das Produkt in gelblichen, dicken Spießeln. Salze konnten nicht gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2612—22. 10/7. [24/6.] Genf. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Hooper Albert Dickinson Jowett und Frank Lee Pyman, *Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung bei den Tropeinen*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 91. 92; C. 1907. I. 1136.) Die physiologische

Unters. (H. H. DALE) einiger neu dargestellter Tropeine erbrachte weiteres Material dafür, daß die sogenannte LADENBURGSCHE Regel nicht richtig ist. — *Atroglycertyltropein*, $C_{17}H_{23}O_4N = CH_2(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14}N$, aus 12,5 g Atroglycerinsäure und 10 g Tropin bei 4-stünd. Erhitzen im HCl-Strom auf 120–125°; man zers. mit NH_3 , zieht die Lsg. des Alkaloids in Chlf. mit 10%ig. HCl aus, setzt zur sauren Lsg. Na_2CO_3 , zieht mit Ä. aus und verreibt den öligen Rückstand der äth. Lsg. mit Aceton; rechtwinklige Tafeln aus Aceton, F. 124–125° (korr.), swl. in W., Ä., wl. in Aceton, Bzl., ll. in A., Essigester; seine mydriatische Wrkg. steht zwischen der des Atropins und Homatropins. — $C_{17}H_{23}O_4N \cdot HBr$, monokline Tafeln aus absol. A., F. 144–145° (korr.), ll. in W., l. in A., wl. in Aceton. — $(C_{17}H_{23}O_4N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus einem Gemisch von A. und Essigester, F. 163–164° (korr.), ll. in W., A. — $C_{17}H_{23}O_4N \cdot HAuCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$, goldne Nadeln aus verd. HCl, F. 145–148° (korr.), wl. in W., ll. in A. — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 178–179° (korr.). — *Brommethyolat*, $C_{17}H_{23}O_4N \cdot CH_2Br$, aus der Base in A. und Methylbromid bei 0°, dimorph, Blättchen, F. 226–227°, oder prismatische Nadeln aus A., F. 218–219° (korr.), ll. in W., wl. in A. — α -Oxy- β -phenylpropionyltropein, $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14}N$, aus 7 g α -Oxy- β -phenylpropionsäure und 5 g Tropin bei 5-stünd. Erhitzen im HCl-Strom auf 130°, Nadeln aus Ä., F. 89–90° (korr.), unl. in W., ll. in organischen Mitteln; die mydriatische Wrkg. ist größer als die des Homatropins. — $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HBr$, Nadeln aus Aceton, F. 173–175° (korr.), ll. in W., l. in A., wl. in Aceton. — $(C_{17}H_{23}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, prismatische Nadeln aus einem Gemisch von A. und Aceton, F. 192–193° (korr.), ll. in W., A., wl. in Aceton. — $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuCl_4$, gelbe Tafeln aus A., F. 188–189° (korr.), unl. in W., wl. in k. A. — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 159–160° (korr.). *Brommethyolat*, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot CH_2Br$, Blättchen aus A., F. 213 bis 215° (korr.), ll. in W., A. — α -Oxy- β -2-pyridylpropionyltropein, $C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14}N$, aus 14 g α -Oxy- β -2-pyridylpropionsäure und 10 g Tropin bei 7-stünd. Erhitzen auf 130–135° im HCl-Strom, kristallisiert nicht; wirkt mydriatisch. — $C_{17}H_{23}O_3N_2 \cdot 2HCl$, farblose Prismen aus A., welche nach dem Sintern bei 205° bei 208–210° (korr.) unter Zers. schm., sl. in W., wl. in k. A., zerfließlich; die Lsg. in W. ist sauer. — $(C_{17}H_{23}O_3N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, Nadeln aus einem Gemisch von A. und Aceton, F. 152–154° (korr.), sehr zerfließlich, ll. in W., A.; die Lsg. in W. ist neutral. — $C_{16}H_{22}O_3N_2 \cdot 2HAuCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, runde Körnchen aus A., welche bei 223° (korr.) aufschäumen nach etwas vorher beginnender Zers., swl. in W., A.

Phenylchloracetyltropein, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14}N$, aus 25 g Phenylchloracetylchlorid u. 24 g Tropinchlorhydrat bei 2-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade, zähes, zerfließliches Öl; wirkt mydriatisch. — $C_{16}H_{20}O_2NCl \cdot HCl$, Nadeln aus Aceton, F. 205 bis 206° (korr.), ll. in W., A., wl. in Aceton. — $C_{16}H_{20}O_2NCl \cdot HAuCl_4$, goldne Körnchen aus A., F. 148–149° (korr.), swl. in k. W., A. — *Pikrat*, Nadeln aus A., F. 203–204° (korr.). — *Brommethyolat*, $C_{16}H_{20}O_2NCl \cdot CH_2Br$, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich bei 240–242° (korr.), ll. in W., wl. in k. A. — *Phenylaminoacetyltropein*, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14}N$, aus 12 g Phenylaminoessigsäure und 10 g Tropin bei 12-stünd. Erhitzen auf 130–135° im HCl-Strom, kristallisiert nicht; wirkt mydriatisch. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HBr$, Nadeln aus A., F. 199° (korr.), zerfließlich, die Lsg. in W. ist sauer, wl. in k. absol. A. — *Dipikrat*, $C_{16}H_{20}O_2N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, mkr. Nadeln aus A., zers. sich bei 231° (korr.).

Fumaroyltropein, $C_{20}H_{26}O_4N_2 = C_8H_{14}N \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14}N$, aus 6 g Maleinsäure und 10 g Tropein bei 8-städ. Erhitzen auf 130–135° im HCl-Strom, monokline Schuppen aus Aceton, F. 165–166° (korr.), swl. in W., k. Aceton, ll. in A., ist physiologisch inaktiv. — $C_{20}H_{30}O_4N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$, Tafeln aus wss. Aceton, bei 310° (korr.) noch beständig, ll. in W., swl. in absol. A. — $C_{20}H_{30}O_4N_2 \cdot 2HJ + 2H_2O$, Tafeln aus W., F. 283–285° (korr.), zll. in W., wl. in A. — *Tar-*

tyltropein, $C_{30}H_{33}O_8N_3$, aus 7 g Weinsäure und 10 g Tropin bei 8-stdg. Erhitzen auf 130–135° im HCl-Strom, Prismen aus A., F. 223–224° (korr.), zwl. in W., wl. in A., physiologisch inaktiv. — $C_{30}H_{33}O_8N_3 \cdot 2HCl + 3H_2O$, mkr. Nadeln aus absol. A., schm. wasserfrei bei 273° (korr.), ll. in W., h. A. — $C_{23}H_{25}O_8N_3 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus W., zers. sich bei 287° (korr.), ll. in W., swl. in k. A. — *Pikrat*, gelbe Körner, zers. sich bei 287° (korr.), nach dem Braunwerden bei ca. 270°. — *Phenylcarbamotropoin* (Darst. nach PETIT u. POLONOWSKI, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 9. 1017), F. 171–172° (korr.), wirkt mydriatisch. — $(C_{15}H_{20}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$, Nadeln aus W., F. 201° (korr.) unter Zers. — $C_{15}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$, rechtwinklige Tafeln aus wss. A., F. 289–290° (korr.). — $C_{15}H_{20}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, orangerotes Krystallpulver aus W., F. 188–189° (korr.). — *Pikrat*, gelbe, monokline Tafeln aus wss. A., F. 223–224° (korr.).

Benzoyltropein, aus Benzoylchlorid und Tropinchlorhydrat bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, Tafeln, F. 58° (korr.), wirkt mydriatisch. — $C_{15}H_{19}O_2N \cdot HCl$, Prismen aus absol. A., F. 275° (korr.), ll. in W., wl. in absol. A. — $C_{15}H_{19}O_2N \cdot HAuCl_4$, gelbe, monokline Tafeln aus A., F. 190–192° (korr.), unl. in W., wl. in k. A. — *Pikrat*, F. 252–255° (korr.). — *Phenylacetyltropein*, aus Phenylacetylchlorid u. Tropinchlorhydrat beim Erhitzen auf dem Wasserbade, krystallisiert nicht, wirkt mydriatisch. — $(C_{16}H_{21}O_2N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, mkr. monokline Tafeln aus Aceton, F. 107–108° (korr.), ll. in W., A., wl. in k. Aceton. — Chloraurat, monokline, sechseckige Tafeln aus A., F. 179° (korr.) nach dem Sintern bei 167°, wl. in W., A. — *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 170–171° (korr.). — *Cinnamoyltropein*, $C_{17}H_{21}O_2N$, aus molekularen Mengen Cinnamoylchlorid und Tropinchlorhydrat beim Erhitzen oder aus β -oxy- β -phenylpropionsaurem Tropin beim Einleiten von HCl bei 125°, Nadeln mit $1H_2O$ aus PAe., F. 45–46° (korr.), schm., im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, bei 36–37° (korr.), unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, physiologisch inaktiv. — $C_{17}H_{21}O_2N \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus W., F. 272° (korr.) unter Zers., zwl. in W., Essigester, ll. in A. — $C_{17}H_{21}O_2N \cdot HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus Essigester, F. 254–255° (korr.), wl. in W., Essigester. — $(C_{17}H_{21}O_2N)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, Tafeln aus Essigester, F. 227–229° (korr.), wl. in W. — Chloraurat, gelbe Tafeln aus A., F. 174–175° (korr.). — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 244–245° (korr.). — *Brommethylat*, $C_{17}H_{21}O_2N \cdot CH_2Br$, Blättchen aus Essigester, F. 288–291° (korr.) unter Zers., sl. in W., wl. in A. — *Phthaloyltropein*, aus Phthaloylchlorid und 2 Mol. Tropinchlorhydrat bei 3-stdg. Erhitzen auf 130°, Nadeln aus A., F. 67–68° (korr.), physiologisch unwirksam. — $C_{24}H_{29}O_4N_3 \cdot H_2SO_4$, Nadeln aus absol. A. durch Aceton abgeschieden, zers. sich bei 160–165° (korr.), zerfließlich, sl. in W., A. — $C_{24}H_{29}O_4N_3 \cdot 2HJ + 4H_2O$, Nadeln aus W., beginnt wasserfrei bei ca. 205° (korr.) zu sintern und schmilzt dann allmählich, zwl. in W., wl. in A. — $C_{24}H_{29}O_4N_3 \cdot 2HAuCl_4 + 3H_2O$, Tafeln aus verd. A., F. 110–113° (korr.), wl. in W., absol. A., l. in verd. A.

o-Oxybenzoyltropein, aus salicylsaurem Tropin bei 15-stdg. Einleiten von HCl bei 130–135°, F. 61–63° (korr.), zeigt mydriatische Wrkg. — $C_{15}H_{19}O_3N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus absol. A., F. 267° (korr.), ll. in W., zwl. in A. — $C_{15}H_{19}O_3N \cdot H_2SO_4$, Nadeln aus absol. A., F. 254° (korr.), ll. in W., wl. in A. — Chloraurat, goldene Nadeln aus verd. A., zers. sich bei 222° (korr.). — *m-Oxybenzoyltropein*, aus m-oxybenzoesaurem Tropin bei 8-stdg. Einleiten von HCl bei 130–135°, F. 233–234° (korr.), wirkt mydriatisch. — Chlorhydrat, Nadeln aus absol. A., zers. sich bei 304° (korr.). — $C_{15}H_{19}O_3N \cdot HJ$, Nadeln aus W., F. 248° (korr.) unter Zers. nach dem Sintern bei 244°, wl. in k. W., A. — *p-Oxybenzoyltropein*, aus p-oxybenzoesaurem Tropin bei 4-stdg. Einleiten von HCl bei 130–135°, Tafeln aus absol. A., F. 232 bis 233° (korr.) unter Zers., physiologisch inaktiv. — $C_{15}H_{19}O_3N \cdot HCl$, monokline Tafeln aus W., zers. sich bei 315° (korr.), zll. in W., wl. in absol. A. — $C_{15}H_{19}O_3N$.

HAuCl_4 , gelbe Tafeln aus verd. A., zers. sich bei 222° (korr.), swl. in W., wl. in verd. A. — *Pikrat*, gelbe, monokline Blättchen, F. 235–237° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 95. 1020–32. Juni. Dartford. Kent. The Wellcome Chemical Works.)

FRANZ.

Ernest Fourneau, *Über ein neues Alkaloid, isoliert aus der Rinde von Pseudo-cinchona africana (Rubiaceae)*. (Vgl. PERRÖT, S. 303.) Die Rinde enthält ein krystallinisches, in Ä. unl., linksdrehendes u. ein bisher nicht in krystallinischem Zustand erhaltenes, in Ä. l. Alkaloid, welches ein in W. swl., optisch-inaktives Chlorhydrat bildet. — Zur Darst. des krystallin. Alkaloids erschöpft man die grob gepulverte Rinde mit der 5–6-fachen Gewichtsmenge stark verd. k. H_2SO_4 , sättigt die Auszüge durch Soda, trocknet den Nd., kocht ihn mit Essigester aus, engt die filtrierte Lsg. auf dem Wasserbade ein und fällt das Alkaloid durch Ä. aus. Die Mutterlauge enthält das amorphe Alkaloid. Farblose, lichtempfindliche, hexagonale, wasserfreie Blättchen aus absol. A. oder Holzgeist, krystallwasserhaltige Blättchen aus 60%ig. A., l. in sd. Chlf., zl. in sd. A., Holzgeist u. Essigester, wl. in den k. Fl., swl. in k. absol. A., Bzl., Ä. u. Aceton, unl. in PAe., W. u. Alkalien, reagiert auf Lackmus alkal. Die krystallwasserhaltige Modifikation scheidet sich aus sd. Bzl. unverändert in feinen, leichten Nadeln, aus absol. A. in wasserfreien, hexagonalen Tafeln ab. Zus.: $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2$, schm. auf dem MAQUENNESchen Block zunächst unterhalb 200° , um dann wieder zu erstarren und sich bei $241\text{--}242^\circ$ von neuem zu verflüssigen, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -125^\circ$ (in 97%ig. A.). Das Alkaloid löst sich in konz. H_2SO_4 zunächst farblos auf; allmählich bräunt sich die Lsg. etwas. Bringt man in diese Lsg. ein Kryställchen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, so bedeckt dasselbe sich mit einem schwarzen Überzug u. hinterläßt, wenn es bewegt wird, dunkelblaue Streifen. In verd. schwefelsaurer Lsg. reduziert das Alkaloid lebhaft KMnO_4 .

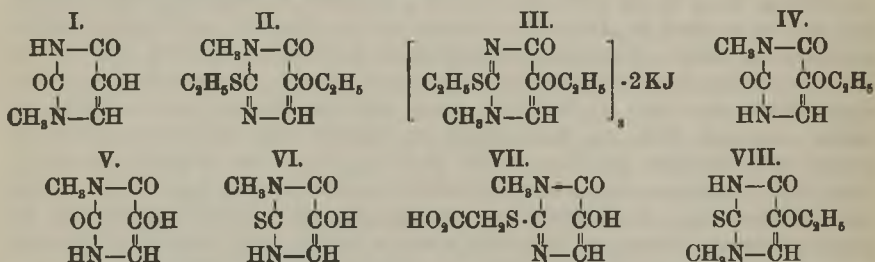
Chlorhydrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, krystallisiert aus absol. A. oder verd. HCl in hexagonalen Blättchen oder prismatischen Nadeln mit 2 oder 3 Mol. Krystallwasser, l. in W. von 20° zu 2,53%, ll. in h. absol. A. und Holzgeist, swl. in konz. HCl, fast unl. in Aceton, F. 285–290° (MAQUENNEScher Block), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -63^\circ$ in 2%ig. Lsg. — Neutrales Sulfat, glänzende, prismatische, hexagonale Nadeln aus 80%ig. A., ll. in W., fast unl. in absol. A., zl. in sd. 90%ig. A. — Tartrat, aus gleichen Mol. Base und S. in alkoh. Lsg., rechtwinklige oder rautenförmige Tafeln aus absol. A., ll. in W. u. sd. A., wl. in k. A. — *Jodmethylat*. In w. alkoh. Lsg. fixiert das Alkaloid 1 Mol. CH_3J ; prismatische Nadeln aus 80%ig. A., F. oberhalb 300° , fast unl. in sd. W., unl. in absol. A., l. in sd. 80%ig. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1770–72. [28/6.*])

DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und D. Breese Jones, *Untersuchungen über Pyrimidine. Synthese von 1-Methyl-5-oxypuracil*. 42. Mitteilung. (41. Mttlg.: JOHNS, Amer. Chem. Journ. 41. 58; C. 1909. I. 924.) Bei der Alkylierung von 5-Nitropuracil mit CH_3J entsteht, wie BEHREND u. THURM (LIEBIGS Ann. 323. 160) gezeigt haben, hauptsächlich 3-Methyl-5-nitropuracil. Das von LEHMANN (LIEBIGS Ann. 253. 77) durch Reduktion dieses Nitropyrimidins dargestellte 5-Oxypuracil ist deshalb nicht, wie LEHMANN annimmt (siehe auch BEILSTEIN, Handbuch I. 1347. 1348), das 1-Methyl-derivat, sondern 3-Methyl-5-oxypuracil (I.). Die Synthese des isomeren 1-Methyl-derivats bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Vf. haben früher (Amer. Chem. Journ. 40. 538; C. 1909. I. 193) gezeigt, daß bei Einw. von Benzylchlorid auf 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin bei Ggw. von Alkali hauptsächlich das 1-Benzylderivat gebildet wird. Wirkt Methyljodid auf dieses Mercaptopyrimidin ein, so entsteht ein Gemisch des 1- u. 3-Methylderivats, das ca. 70% der theoretischen Ausbeute an 1-Methyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (II.) enthält. — 2-Äthylmercapto-3-methyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin be-

sitzt die eigentümliche Eigenschaft, mit KJ eine wohl definierte Doppelverb. (III.) zu bilden, die aus 3 Mol. des 3-Methylpyrimidins u. 2 Mol. KJ besteht. 1-Methyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin wird beim Digerieren mit HCl glatt in 1-Methyl-5-äthoxyuracil (IV.) übergeführt, das, ebenso wie das Mercaptopyrimidin, beim Erhitzen mit konz. HCl auf 120—130° praktisch quantitativ in 1-Methyl-5-oxouracil (V.) übergeht. Dagegen entsteht aus 1-Methyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin beim Kochen mit HBr ein Gemisch aus 1-Methyl-2-thio-5-oxouracil (VI.) und 1-Methyl-5-äthoxyuracil. Der S im 1-Methyl-2-thio-5-oxouracil ist sehr fest gebunden u. kann durch Digerieren mit Chloressigsäure nicht entfernt werden. Das Thiouracil verbindet sich vielmehr mit dieser S. unter B. von 1-Methyl-5-hydroxy-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäure (VII.), die, ohne zers. zu werden, mit konz. HCl digeriert werden kann. Wird die Doppelverb. aus KJ und 2-Äthylmercapto-3-methyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin mit konz. HCl digeriert, so geht sie in 2-Thio-3-methyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (VIII.) über.

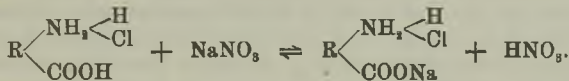


Experimentelles. 1-Methyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (II.). B. 15 g 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin (JOHNSON und MC COLLUM, Journ. of Biol. Chem. 1. 437; C. 1906. II. 889) und 4,5 g gepulvertes KOH löst man in 150 ccm sd. absol. A., fügt 15 g CH_3J hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Gemisch gegen Curcuma nicht mehr alkalisch reagiert (ca. 45 Min.). Nach dem Abkühlen filtriert man vom KJ ab, verdampft den A. unter vermindertem Druck und extrahiert den Rückstand mit Ä. Platten (aus wasserhaltigem Ä.), F. 50°, sl. in A., Bzl., Aceton. Der in Ä. unl. Rückstand ist die Doppelverb. aus 2-Äthylmercapto-3-methyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin und KJ, $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{KJ}$ (III.). Zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus W.), gut entwickelte Prismen (aus 95%ig. A.), die sich bei 177—178° langsam unter B. eines Öles und einer bei 250° nicht schm. krystallinischen Substanz (die Komponenten) zers. Aus der Doppelverb. erhält man das freie 2-Äthylmercapto-3-methyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, wenn man die Doppelverb. ca. 30 Min. lang auf 175—190° erhitzt und das krystallinische Prod. nach dem Erkalten mit wasserfreiem Essigester extrahiert. Krusten kleiner Prismen (aus Essigester), F. 149—151°. Sublimiert langsam bei 100°. — 1-Methyl-2-thio-5-oxouracil, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (VI.). B. 3,5 g 1-Methyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin digeriert man ca. 14 Stdn. lang mit HBr, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in sd. W. Schlanke Prismen (aus W.), die keinen bestimmten F. besitzen, unl. in k. W., sd. A. Beim Eindampfen der wss. Mutterlauge des Thiopyrimidins hinterbleibt als Rückstand 1-Methyl-2,6-dioxy-5-äthoxyuracil, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ (IV.). Aggregate kurzer Prismen (aus W.), die sich beim Erhitzen über 220° bräunen und bei ca. 240° schm. Gibt mit Diazobenzolsulfosäure intensive Rotfärbung. — 1-Methyl-5-oxouracil, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (V.), entsteht aus 1-Methyl-2,6-dioxy-5-äthoxyuracil oder 1-Methyl-2-äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxypyrimidin bei 2—3-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 120—130°. Krusten von Prismen (aus W.), F. 247° unter geringem Aufbrausen, ll. in sd. W. und A.

Ist in W. leichter l., als das isomere 3-Methylderivat. — *1-Methyl-5-hydroxy-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäure*, $C_7H_8O_4N_2S$ (VII.). B. 2 g Chloressigsäure u. 1 g 1-Methyl-2-thio-5-oxypyrimidin löst man in sd. W. und verdampft die Lsg. zur Trockne. Gedrungene Prismen (aus W.), die sich bei 217° unter Aufbrausen zers. — *2-Thio-3-methyl-5-äthoxy-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{10}O_4N_2S$ (VIII.). Lange Nadeln (aus W.), F. 210 bis 211° ohne Aufbrausen. Gibt bei Einw. von Bromwasser und $Ba(OH)_2$ violett gefärbte Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 590–95. Mai. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Thomas B. Osborne und S. H. Clapp, *Ein neues Zersetzungsprodukt des Gliadins*. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 429–33. — C. 1908. I. 865.) BLOCH.

Wolfgang Pauli und Hans Handovsky, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide*. 8. Mitteilung. *Studien am Säureeweiß*. Sorgfältig dialysiertes Serumweiß mit etwas S. versetzt, erlangt die Fähigkeit, im elektrischen Strome zum negativen Pole zu wandern; zugleich büßt es seine Koagulierbarkeit durch Hitze und durch A. ein, u. die innere Reibung wird sehr erhöht. Durch Überschuß von Säure wird die Alkoholfällbarkeit hergestellt u. die erhöhte Viscosität herabgesetzt. Ebenso wirkt ein Zusatz von irgend einem Neutralsalz in bezug auf die Herst. der Gerinnbarkeit von Säureeweiß durch Hitze und durch A. und auf die Abnahme der inneren Reibung. Ferner vermag ein genügender Überschuß von Säure allein oder ein Zusatz von Neutralsalz zu nicht fällenden Säuregaben schon in der Kälte eine irreversible Eiweißflockung herbeizuführen. — Die durch Salzzusatz bewirkte starke Reibungsabnahme von Säureeweiß, die relativ umso beträchtlicher ist, je größer die Zahl der vorhandenen Eiweißionen ist, führt zur Annahme, daß die Salzzugabe eine Verminderung der Zahl der Eiweißionen herbeiführt. Dafür spricht die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Säureeweiß durch Salzzusatz, die unter dem Werte liegt, der für den Fall berechnet ist, daß keine Wechselwrkg. zwischen den in einer Säureeweißlsg. vorhandenen Ionen und den zugefügten Salzionen statthat. — Der Salzzusatz zu Säureeweiß ist mit einer Vermehrung der freien H-Ionen verbunden. Die Schwankung der H-Ionenkonzentration würde sich dabei nach der SALMSchen Indicatorentabelle im Bereiche von 10^{-5} bis 10^{-4} bewegen. Wahrscheinlich geht dieser Vorgang nach der Rk. vor sich:



Über viele Einzelheiten u. die theoretische Erörterung vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 18. 340–71. 17/6. [30/4.] Wien. Biol. Versuchsanstalt. Physik.-chem. Abt.) RONA.

O. Emmerling, *Hydrolyse der Meerleuchtinfusorien der Nordsee (Noctiluca miliaris)*. Bei der Säurehydrolyse von 109,5 g (= 100 g aschefreier mit 7,74 g N) Substanz von *Noctiluca miliaris* wurden gefunden: Lysin 0,2120, Arginin 1,6492, Histidin 3,4762, Tyrosin 0,5271, Glykokoll 15,90, Alanin 2,40, Leucin 0,42, Prolin 4,60, Asparaginsäure 0,17. Es waren demnach ca. 71% des N in den Spaltungsprod. wiedergefunden. (Biochem. Ztschr. 18. 372–74. 17/6. [3/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

H. Matthes und W. Heintz, *Über Baumwollsamönl, insbesondere die unverseifbaren Bestandteile*. (Vgl. A. BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 4. 872; C. 1901. II. 1043.) Verarbeitet wurde ein englisches Öl, D. 15 0,9049, VZ. 191,46, HEHNERSche Zahl 95,6, Jodzahl 108,57, $n_D^{40} = 1,4644$, und ein amerikanisches Öl, D. 15 0,8909, VZ. 197,54, HEHNERSche Zahl 95,81, Jodzahl 108,94, $n_D^{40} = 1,4639$. Diese Öle lieferten 0,71% Unverseifbares, eine gelbbraune, mit Krystallen durchsetzte M. von angenehm aromatischem Geruch, welche die BECCHSISCHE Rk. nicht gab, frei von Cl und S war und eine Jodzahl von 77,15 besaß. Der aromatische Geruch des Unverseifbaren ist sekundärer Natur und entsteht erst bei der längeren Einw. der Kalilauge auf das Phytosterin, was Vf. an reinem Phytosterin experimentell nachweisen konnten. Beim Durchkneten des Unverseifbaren mit gekühltem PAe. vom Kp. 50° wurde dasselbe in einen festen und einen fl. Anteil getrennt. Der feste Anteil ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absol. A. in reines Phytosterin vom F. 139° und eine geringe Menge einer Verb. vom F. 80°, die sich aus A. gelatinös ausschied, zerlegen. Die Petrolätherlag. lieferte eine kleine Menge einer weißen, amorphen Verb. vom F. 165—170° und eine zähfl., in Ä., A., Chlf., Bzl. und PAe. ll. M. vom mittleren Mol.-Gew. 270, $n_D^{40} = 1,4909$, Jodzahl 98,1, die sich bei der Dest. im Vakuum in 5 Fraktionen, Kp. 98—111°, Kp. 111—175°, Jodzahl 91,1, Kp. 175—200°, Jodzahl 122,9, Kp. 200—243°, Jodzahl 101,82, Kp. 243—300°, Jodzahl 112,36, zerlegen ließ. Diese fl. Verb. stehen offenbar dem Phytosterin sehr nahe.

Phytosterin, $C_{27}H_{48}O + H_2O$, Nadeln, F. 139°, $[\alpha]_D^{15} = -23,14^\circ$ (in alkoh.-äth. Lsg., $c = 6,914$), Jodzahl 62,79, enthält also nur eine Doppelbindung. *Acetat*, $C_{29}H_{48}O_2$, weiße Nadeln aus absol. A., F. 123,5°, $[\alpha]_D^{15} = -21,42^\circ$ (in alkoh.-äth. Lsg., $c = 1,864$). *Acetaidibromid*, $C_{29}H_{48}O_2Br_2$, weiße, amorphe M., F. 125° unscharf, zers. sich bei 155°. Das aus dem Acetat regenerierte Phytosterin schm. unverändert bei 139°. — Die oben erwähnte Verb. vom F. 80° ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absol. A. zu einer amorphen, etwas gelblich gefärbten M. vom F. 81—82° reinigen; die Verb. addiert kein Jod. Bei der HIRSCHSOHNschen Rk. tritt sofort eine starke blauviolette Färbung auf. — Die oben erwähnte Verb. vom F. 165—170° bildete nach dem Umkrystallisieren aus Aceton weiße, warzenförmige Krystalle von der Zus. $C_{10}H_{16}O$, F. 172° unscharf, zers. sich bei 240°, ll. in Ä., absol. A., Chlf., Bzl., weniger in Aceton, $[\alpha]_D^{15} = +36,7^\circ$ (in A., $c = 1,008$). — Die Beobachtung von H. WAGNER u. J. CLEMENT (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 17. 266; C. 1909. I. 1345), daß der fl. Anteil des Unverseifbaren des Baumwollsamönl ca. 0,5% S enthält, konnten Vf. nicht bestätigen. (Arch. der Pharm. 247. 161—75. 19/6. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Y. Asahina, *Über die Alkaloide von Dicentra pusilla Sieb. et Zucc.* Zur Darst. der Alkaloide kochte Vf. das getrocknete Kraut mit essigsäurehaltigem, 95% ig. A. aus, entfernte den A. durch Dest., dampfte den Rückstand zur Sirupdicke ein, rührte das Extrakt mit k. essigsäurehaltigem W. an, filtrierte den entstandenen harzigen Nd. ab und extrahierte das Filtrat zweimal mit dem gleichen Volumen Ä. Die äth. Lsg. hinterließ beim Verdunsten neben Essigsäure eine geringe Menge gelber Nadeln. Die wss. vom gel. Ä. befreite Fl. wurde mit überschüssigem NH_3 versetzt, das abgeschiedene Alkaloidgemisch durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Wiederausfällen mit NH_3 gereinigt und schließlich mit Hilfe der Bromhydrate getrennt. 21 kg lufttrockenes Kraut lieferten ca. 7 g gelbe Krystalle, ca. 5 g Pro-

topin und ca. 30 g Dicentrin. — *Protopin*, $C_{30}H_{10}O_5N$, F. 207°. Das Pt-Salz, $(C_{30}H_{10}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, verliert bei 100° 2 Mol. W.

Dicentrin, $C_{30}H_{21}O_4N$, glänzende, sehr stark doppeltbrechende, rhombisch-bisphenoidische Prismen (ZIMBO), a : b : c = 0,7673 : 1 : 0,4424, $[\alpha]_D^{20} = +61,67^\circ$ (0,454 g gel. in 40 ccm Chlf.), = +62,7 (0,5034 g gel. in 25 ccm Chlf.), F. 168—169°, all. in Chlf., ll. in Eg. u. h. absol. A., ll. in Ä. in frisch gefällttem, amorphem, wl. in Ä. in krystallinischem Zustande, bläut in alkoh. Lsg. rotes Lackmuspapier. Enthält 2 Methoxylgruppen. Farbenrkk. mit konz. H_2SO_4 : anfangs farblos, rasch schön violettrot, mit 50%ig. HNO_3 : anfangs farblos, dann vorübergehend blaugrün, später gelb, zuletzt braun, mit ERDMANN'S Reagens: erst farblos, dann rasch blau, mit FRÖHDE'S Reagens: sofort tiefblau, mit MANDELIN'S Reagens: tiefblau. Diese Farbenrkk. stimmen mit denen des von HEYL (Arch. der Pharm. 241. 313; C. 1903. II. 1284) aus *Dicentra formosa* isolierten Alkaloids vom F. 168,5—169° völlig überein. $C_{30}H_{21}O_4N \cdot HCl$, fast farblose, sechsseitige Blättchen aus verd. A., swl. in W. und A., scheidet sich beim Neutralisieren der alkoh. Dicentrinlsg. mit HCl oft gallertig ab. $(C_{30}H_{21}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, gelblichweißer, allmählich krystallinisch werdender Nd. Das Au-Salz ist leicht zersetzlich. Hydrobromid, schwach rötliche Nadeln aus verd. A. $C_{30}H_{21}O_4N \cdot HNO_3$, feine, rötliche Nadeln aus W. — Durch zweistündiges Erhitzen von Dicentrin mit überschüssigem CH_3J im Rohr auf 100° erhält man ein *Jodmethylat*, $C_{30}H_{21}O_4N \cdot CH_3J + H_2O$, farblose Blättchen aus verd. A., F. 217°, nach dem Trocknen über H_2SO_4 224°, ll. in h. verd. A., wl. in k. W.; die wss. Lsg. reagiert neutral und wird durch Alkalien nicht gefällt. Verliert das Mol. Krystallwasser bei 100° nicht ohne gleichzeitige Zers., setzt sich in wss. Lsg. mit Silberoxyd zu einer stark alkal. reagierenden Fl. um. Das Dicentrin dürfte daher eine tertiäre Base sein. — Mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat reagiert das Dicentrin unter B. eines neutralen Körpers von der Zus. eines Acetylderivates, $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4N$, farblose Blättchen aus Chlf. + A., F. 202°, wl. in Ä., A. u. Essigester, sill. in Chlf., kl. in W. und verd. SS., der aber durch sd. alkoh. Kalilauge nicht verseift wird.

Die eingangs erwähnten gelben Krystalle erwiesen sich als ein möglicherweise mit dem Isorhamnetin von PERKIN u. PILGBIM identisches *Monomethylquercetin*, $C_{16}H_9(OCH_3)_6$, mattgelbe Nadeln aus h. Eg., welche gegen 290° verkohlen, ohne zu schm., swl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Alkalilaugen und NH_3 mit intensiv gelber Farbe. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grünlichbraun gefärbt, durch Bleizucker orange-gelb, durch Bleiessig rotbraun gefällt. *Acetylderivat*, $C_{16}H_9(C_2H_3O)_4O_7$, weiße, asbestähnliche Nadeln aus h. absol. A., F. 197—199°. (Arch. der Pharm. 247. 201—12. 19/6. [März.] Tokio. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Otto Wienhaus, *Zur Biochemie des Phasins*. Im Anschluß an die Arbeit von LANDSTEINER u. RAUBITSCHER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 660; C. 1908. I. 1191) untersuchte Vf. zunächst verschiedene *Papilionaceensamen* auf ihren Gehalt an *Hämagglutininen*. Von sämtlichen Samen wirkten am kräftigsten die von *Phaseolus vulgaris*. Extrakte aus Hülsen von Schotenerbsen, aus jungen grünen Bohnen, aus Leinsamen führten keine Veränderung an Hühnerblutkörperchen herbei; ein Auszug aus den Samen von *Cassia absus* war wirkungslos gegen das Blut von Katze, Kaninchen, Huhn. Verss. mit Extrakt von *Abrus precatorius* lieferten ein positives Resultat für Blut von Schwein, Katze, Rind, Huhn, Taube. Über die Darst. und Prüfung des Bohnenagglutinins, des *Phasins*, vgl. Original. Präparate von gleicher Wirksamkeit lassen sich durch Fällung eines durch physiologische NaCl-Lsg. gewonnenen Auszuges des Bohnenpulvers mit 96%ig. A. gewinnen. Die wirksamen Stoffe sind im Nd. erhalten. — Auch auf rote Blutkörperchen, die bis 4 Monate lang mit 3,6%ig. Formaldehyd gehärtet wurden, übt das Bohnenagglutin

eine Einw., die sich in einer geringen Verklebung äußert, aus. Den Angriffspunkt der Agglutination bildet, wie bei den bisher bekannten pflanzlichen Agglutininen, auch für das Bohnenagglutinin das Stroma der roten Blutkörperchen. Nicht nur die (intakten) roten Blutkörperchen, sondern auch die Leukoocyten, wie auch Zellen einzelner Körperorgane werden durch Phasin agglutiniert und verändert; Hühnerserum wie andere gel. Eiweißstoffe sind durch Phasin unbeeinflussbar. Auf das blutfrei durchströmte Froeschherz, wie auch auf ganze Tiere sind selbst sehr hohe Dosen von Phasin unschädlich; die B. eines Antiagglutinins im Blute der Tiere zeigte sich nicht. Durch 2-stdg. Kochen einer 1 $\frac{1}{10}$ ig. Phasinlg. wird diese unwirksam gemacht; ein agglutinationshemmender Stoff wurde durch das Kochen nicht erhalten. Die Grenze, bei der Phasinlgg. ihre Wirksamkeit innerhalb kurzer Zeit verlieren, liegt erst bei über 90°. Beim trockenen Erhitzen ging die Wirksamkeit selbst bei einer nicht allzulang wäherender Temp. von 133° nicht ganz verloren. Anverdauung durch Pepsin, Trypsin und Papain wirkt in keinem Falle zerstörend auf die agglutinierende Wirksamkeit des Phasins. Toluol, Chlf., H₂O₂, NaF, wie kurzdauernde Einw. von Formaldehyd (3,6 $\frac{1}{10}$ ig) schädigen das Phasin kaum. Wenn das Blut statt mit physiologischer NaCl-Lsg. mit der isotonischen Lsg. eines anderen Neutralsalzes aufgeschwemmt wird, so entfaltet das Phasin doch seine Wirksamkeit. Wie Ricin kann auch das Phasin durch verd. HCl aus seiner Verb. mit dem Stroma wieder freigemacht werden und erweist sich sowohl der betreffenden, als auch einer beliebigen anderen Blutart gegenüber als wirksam. (Biochem. Ztschr. 18. 228—60. 17/6. [19/4.] Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie.) RONA.

Burleigh B. Reed, *Die Frucht von Pyrus arbutifolia*. Die Unters. der in der Umgebung von Sylvan Beach, New York, gesammelten Früchte von Pyrus arbutifolia ergab die Ggw. von Fructose (ca. 70 $\frac{1}{10}$), eines Öles, welches bei -18° noch nicht erstarrte und D.¹⁵₂₀ 0,8 zeigte (vielleicht Myricylpalmitat), sowie von Weinsäure und Citronensäure; in der Asche wurden Si, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, Cr, Mn, SO₃ und P₂O₅ gefunden. (Chem. News 99. 302—3. 25/6. Cornell College.) HENLE.

Leonor Michaelis und Peter Rona, *Elektrochemische Alkalinitätsmessungen an Blut und Serum*. Vf. geben eine einfach reproduzierbare Form der Gasketten an, die die Messung der H-Ionen in wenigen cem Körperflüssigkeit gestattet und sich in wenigen Minuten auf ihren Gleichgewichtszustand einstellt. Die Rk. des *Bluteserums* wird zwischen 0,036 und 0,02·10⁻⁷n. in bezug auf H-Ionen gefunden. Die Schwankungen rühren von dem zufälligen jeweiligen CO₂-Gehalt her. — Durch Einleiten von CO₂ ließ sich der H⁺-Gehalt des Serums leicht auf 1,4·10⁻⁷, durch Austreiben von CO₂ mittels eines Luftstromes leicht auf 0,8·10⁻⁹ bringen. Das frische *Blut* mit oder ohne Hirudinzusatz hat einen H⁺-Gehalt von 0,2—0,4·10⁻⁷ bei 18°, also eine Alkalinität („Alkalinität“ = $\frac{C_{OH'}}{C_{H^+}}$) von rund 7; bei 33° den fast identischen H⁺-Gehalt von ca. 0,4·10⁻⁷ und eine Alkalinität von rund 20. — Das neutralitätsregulierende Vermögen des Serums geht SS. gegenüber weiter als Laugen gegenüber. — Die H-Ionen nehmen nur wenig mit steigender Temp. zu; da aber die Dissoziationskonstante des W. mit der Temp. stark ansteigt, nimmt die Alkalinität des Serums mit der Temp. etwas zu, z. B. von 35 bei 20° auf 94 bei 40°. — Beim Denaturieren des Serums durch Hitze mit oder ohne Gerinnung ändert sich, wenn man das Austreiben von CO₂ verhindert, die nach dem Erkalten bestimmte Rk. nicht, und ebensowenig das Säurebindungsvermögen des Serums. (Biochem. Ztschr. 18. 317—39. 17/6. [3/5.] Berlin. Biochem. Lab. am städt. Krankenhaus am Urban.) RONA.

L. Michaelis und P. Rona, *Untersuchungen über den Blutzucker*. VI. *Über die Verteilung des Zuckers im Blute bei Hyperglykämie*. (V. Mitteilung: Biochem. Ztschr. 16. 60; C. 1909. I. 1170.) Ein Vergleich des Zuckergehaltes des Serums und des Blutes zeigt neben Fällen genügender Übereinstimmung dieser Werte auch Verschiedenheiten, die für eine selbständige Rolle der Blutkörperchen in Hinblick auf ihren Zuckergehalt sprechen. Das Problem läßt sich am ehesten durch Studium der Zustände lösen, bei welchen ein die physiologischen Grenzen bedeutend übersteigender Zuckergehalt im Blute vorhanden ist. Wie die Unterss. ergeben, sind beim Diabetes mellitus des Menschen Plasma und Blutkörperchen bei der Erhöhung des Zuckergehaltes einigermmaßen gleichmäßig in Mitleidenschaft gezogen. Bei der alimentären Glykämie bei Hunden war in einigen Fällen Plasma und Gesamtblut fast gleichmäßig an der Steigerung des Zuckergehaltes beteiligt, in anderen war hingegen von einer erheblichen Beteiligung der Blutkörperchen an der Zunahme des Zuckers nicht die Rede. Es ist demnach, wenigstens zeitweilig, ein erheblicher Unterschied im Zuckergehalt innerhalb und außerhalb der Blutkörperchen möglich. (Biochem. Ztschr. 18. 375—79. 17/6. [4/5.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

P. Rona und L. Michaelis, *Untersuchungen über den Blutzucker*. VII. *Die Permeabilität der Blutkörperchen für Traubenzucker*. Wie die Unterss. zeigen, ist außerhalb des Organismus bis jetzt unter keiner von den vielen angewandten Versuchsbedingungen eine Permeabilität der Blutkörperchen für Traubenzucker nachweisbar gewesen, während im strömenden Blut eine Permeabilität besteht. (Biochem. Ztschr. 18. 514—20. 26/6. [28/5.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Kurt Linnert, *Enthält Kaviar (Stör-, resp. Hausencier) Purinbasen? Kaviar enthält keine Purinbasen, somit auch keine echte Nucleinsäure*. Der frische Kaviar enthielt 55,2% W., 4,28% N (fast 27% Eiweiß entsprechend). (Biochem. Ztschr. 18. 209—10. 17/6. [19/4.] Wien. Lab. d. SPIEGLERSchen Stiftung.) RONA.

Kurt Schern, *Beobachtungen über die Schardingerreaktion der Milch*. In einer Nachprüfung der *Schardingerreaktion* (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 97) fand Vf., daß diese nicht in jedem Falle geeignet ist, über die „Frische“ oder über die Hitzedenaturierung oder über die Verfälschung der Milch mit W. zu entscheiden. Zweckmäßig ist es, die Probe im allgemeinen in einem Wasserbad von 65—70° vorzunehmen; bei negativem Verlauf der Rk. muß diese mit einer anderen Milchprobe bei 45° wiederholt werden. In der allergrößten Mehrzahl der Fälle entfärbt die frische Milch „altnilchender Kühe“ das Formalin-Methylenblaugemisch; hingegen entfärbt die frische Milch „frischmilchender Kühe“ das Formalinmethylenblaugemisch nicht im Sinne der Angaben **SCHARDINGERS** u. der anderer Autoren. Dies ist namentlich dann zu beachten, wenn ein Kalb längere Zeit am Euter der fraglichen Kuh saugt, bezw. gesaugt hat. Ferner ergibt es sich, daß die Menge des die Formalinmethylenblaulsg. entfärbenden u. sich in der Milch einer frischmilchenden Kuh zeigenden Enzyms — ausschließlich der Colostralmilch — im gleichen Verhältnis mit der zeitlichen Entfernung vom Termin des Partus der Kuh allmählich zur Norm ansteigt. (Biochem. Ztschr. 18. 261—84. 17/6. [26/4.] Bromberg. Abt. f. Tierhygiene d. Kaiser-Wilhem-Inst. f. Landw.) RONA.

A. Pagenstecher, *Das Vorkommen von Lipasen in den Geweben*. Vf. stellte Unterss. über den Lipasengehalt der Organe des Rindes an mit dem Ergebnis, daß alle untersuchten Organe fettspaltende Fermente enthalten. Fleisch u. Hirn haben

am wenigsten fettspaltende Eigenschaften, dann folgen Lungen u. Nieren, während Leber u. Milch die stärksten fettspaltenden Eigenschaften haben. (Biochem. Ztschr. 18. 285—301. 17/6. [29/4.] Heidelberg. Med. Univ.-Poliklinik.) RONA.

Franz Zaribnicky, *Untersuchungen eines peritonealen Exsudates eines Karpfens*. Die Unterss. des peritonealen Exsudates von *Cyprinus carpio* ergab in 100 ccm Fl. 1,685 g koaguliertes Eiweiß, 0,0769 g Fett, 0,215 g Gesamt-N, 0,625 g Asche. Die Fl. reagiert gegen Lackmus alkal., D. 1,015. Zwischen den untersuchten Eiweißstoffen des Karpfens gegenüber den entsprechenden des Säugetierblutes bestehen keine prinzipiellen Unterschiede. (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 408—10. 18/6. [22/5.] Wien. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

S. Itami und J. Pratt, *Über Veränderungen der Resistenz und der Stromata roter Blutkörperchen bei experimentellen Anämien*. MORAWIZ u. PRATT haben nachgewiesen, daß im Verlauf der durch Injektionen von salzsaurem Phenylhydrazin hervorgerufenen Anämien sehr bald eine oft erhebliche Vermehrung der Resistenz der roten Blutkörperchen zu bemerken ist. (Münch. med. Wchschr. 1908. Nr. 35.) Die Unterss. der Vf. zeigen, daß schon am 5. Tage nach Beginn der Behandlung mit Phenylhydrazin die maximale Resistenz der roten Blutkörperchen derart erhöht ist, daß sogar destilliertes W. nicht mehr imstande ist, komplette Hämolyse zu bewirken. Fast unmittelbar nach dem Aussetzen der Behandlung mit Phenylhydrazin sinkt die Resistenz der Erythrocyten, um in 13 Tagen bereits vollkommen normale Werte zu erreichen. Bei der Aderlaßanämie des Kaninchens ist nur eine mäßige Resistenzvermehrung nachzuweisen. Ein deutlicher Einfluß der Resorption lackfarbenen Blutes auf den Grad der Resistenz ist anzunehmen. Es besteht in den Verss. ein Parallelismus zwischen Vermehrung der Stromata und der Resistenzsteigerung. (Biochem. Ztschr. 18. 302—16. 17/6. [29/4.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) RONA.

Artur Schloßmann und Hans Murehhauser, *Über den Einfluß des Alters und der Größe auf den Gasstoffwechsel des Säuglings*. Die Unterss., die an einem Säugling ausgeführt worden sind, zeigen, daß die Stoffwechselvorgänge proportional der Oberflächenentwicklung sich halten, u. sprechen dagegen, daß ältere Individuen einen geringeren Gasaustausch auf die Oberflächeneinheit berechnet hätten als jüngere. (Biochem. Ztschr. 18. 499—505. 26/6. [12/5.] Düsseldorf. Akad. Klinik für Kinderheilkunde.) RONA.

Vittorio Scaffidi, *Untersuchungen über den Purinstoffwechsel der Selachier*. I. *Über das Harnsäureserstorungsvermögen der Leber von Scyllium catulus*. Der Leber von *Scyllium catulus* kommt eine äußerst kräftige uricolytische Fähigkeit zu, die zu ihrer Betätigung des O bedarf u. bei 38—39° höchst energisch wirksam ist. Diese Eigenschaft wird durch Kochen vollständig vernichtet. Die Uricolyse vollzieht sich hier mit so großer Geschwindigkeit, u. zwar nach dem Typus der vollständig monomolekularen Rk., wie sie die Uricolyse in keinem anderen bisher darauf untersuchten Wirbeltierorgan aufweist. (Biochem. Ztschr. 18. 506—13. 26/6. [12/5.] Neapel. Physiol. u. chem. Abt. d. zoolog. Stat.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Lewin, *Zur Geschichte der Kohlenoxydvergiftung*. Der Vf. gibt eine historische Darstellung der Vergiftung. Die älteste Erwähnung der Kohlendampfvergiftung, auf welche bisher niemals hingewiesen worden zu sein scheint, findet sich in den

kleinen naturwissenschaftlichen Schriften des ARISTOTELES, nach welcher die Menschen durch den Kohlendampf einen schweren Kopf bekommen und oft sterben. Die gleiche Kenntnis dieser Giftwrkg. dürfte nach GALEN ERASISTRATUS (etwa 300 v. Chr.) gehabt haben. Der Vf. unterscheidet eine erste Epoche bis zum Ende des 2. Jahrhunderts n. Chr., eine zweite Epoche vom 3. bis zum Ende des 15. Jahrhunderts, eine dritte vom Beginn des 16. bis zum Ende des 18. Jahrhunderts (VAN HELMONT spricht als erster von einem Kohlendampf) und eine vierte Epoche, das 19. Jahrhundert. Besonders hervorgehoben wird die Beobachtung der bekannten Symptome der Kohlenoxydvergiftung. (Archiv f. Geschichte der Medizin 3. 1—35. Berlin. Sep. vom Vf.) BLOCH.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Vergiftung durch Kohlenoxydgas*. Ausgehend von dem von SEUME im „Spaziergang nach Syrakus“ beschriebenen Unfall weist der Vf. nach, daß FR. HOFFMANN in Halle 1716 und STAHL 1697, aber auch GALENOS (131—200 n. Chr.) die erstickende Wrkg. von Kohlenausdünstungen bereits bekannt war. Auch in den Schriften des römischen Kaisers JULIANUS APOSTATA (363 n. Ch.) findet sich der von ihm selbst erlebte Fall beschrieben. Der Vf. weist auf die mehrfache Verquickung hinsichtlich der Ausdünstungen aus Zimmerwänden und aus Kohlenbecken hin. (Chem.-Ztg. 33. 633 bis 634. 12/6.) BLOCH.

Heinrich Güth, *Über Kochkäse*. Der früher nur im Haushalt aus Käsequark, sogenanntem weißem Käse (Matte) gewonnene Kochkäse wird neuerdings auch von Molkereien in den Handel gebracht. Die Unters. der Handelsware ergab folgende prozentische Zus.: W. 68,2, N-Substanz 22,3, Fett 2,5, Salze 3,09, davon NaCl 2,35; in der Trockensubstanz: N-Substanz 69,19, Fett 7,86. Gleichzeitig untersuchte Proben Käsequark ergaben folgende Zus.: I. Aus saurer Milch mit 3% Fett nach Abheben des Rahmes bereitet. II. Molkereimatte nach leichtem Abpressen der anhaftenden Molke. W. I. 76, II. 75; N-Substanz I. 17, II. 18,6; Fett I. 1,12, II. 0,5. In der Trockensubstanz: N-Substanz I. 70,83, II. 74,4; Fett I. 4,66, II. 2,0. Für die Fettbestimmung empfiehlt Vf. das Verf. von WEBULL (Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genußmittel 11. 736; C. 1906. II. 563) u. für die N-Best. die GUNNING-ATTERBERGSche Abänderung. (Pharm. Zentralhalle 50. 483—84. 12/6.) HEIDUSCHKA.

R. Racine, *Die Salicylsäure als Konservierungsmittel in der neueren Rechtsprechung*. Nachdem durch das Reichsgerichtsurteil vom 3/7. 1906 u. ein zweites Gutachten der Wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen vom 9/1. 1908 die Frage nach der Zulässigkeit der Salicylsäure als Konservierungsmittel u. nach ihrer Gesundheitsunschädlichkeit im verneinenden Sinne gelöst u. die Unsicherheit in der Rechtsprechung hinsichtlich beider Punkte somit beseitigt zu sein schien, ist durch ein Urteil des Landgerichts zu D. vom 18/12. 1908, das sich auf einen dem Reichsgerichtsurteil gerade entgegengesetzten Standpunkt stellte, erneut Unsicherheit in die Beurteilung der Salicylsäure als Konservierungsmittel getragen worden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 221—24. 30/6. [31/5.] Gelsenkirchen.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fred. Eugene Wright und Esper S. Larsen, *Quars als geologisches Thermometer*. Mittels der FF. von Mineralien und eutektischen Gemischen solcher, ferner der Inversionstemp. von Mineralien, der Stabilitätsgrenzen für verschiedene Formen derselben Verb. u. dgl. müßte man ein geologisches Thermometer konstruieren

können, welches zur Aufklärung vieler geologischer, namentlich petrogenetischer Fragen dienen könnte. Quarz liefert sicher einen, vielleicht zwei Punkte für die Skala des geologischen Thermometers, da er beim Erhitzen auf 575° einen enantiotropen Wechsel in eine 2. Phase (β -Quarz MÜGGES) erfährt, und da er bei gewöhnlichem Druck nicht über 800° stabil ist, sondern in Tridymit übergeht. Diese Punkte wurden durch lange Versuchsreihen geprüft. Nach dem Vorgange von LE CHATELIER und MALLARD wurde der Inversionspunkt des α - und β -Quarzes durch Beobachtung des plötzlichen Wechsels in der Doppelbrechung, Zirkularpolarisation und des Ausdehnungskoeffizienten bei jenem Wärmeegrad erneut bestimmt. Die exaktesten optischen Beobachtungen ergaben die Inversionstemp. bei $575 \pm 2^{\circ}$. Daß bei dem Punkte ein Energiewechsel stattfindet, wurde durch die deutliche Änderung der Wärmekapazität und direkt durch Messung der spezifischen und latenten Wärme bewiesen. Die kristallographischen Vorgänge wurden von MÜGGE genau verfolgt, welcher den β -Quarz für hexagonal und trapezoedrisch anspricht, während sich der α -Quarz als hexagonal und trapezoedrisch-tetartoedrisch erweist. Mittels dieser Beziehungen zwischen den beiden Phasen kann man Quarz, der über 575° erhitzt wurde, von solchem unterscheiden, der diese Temp. nie erreicht hat. Auf Grund der von MÜGGE angegebenen Kriterien wurden viele natürliche Quarze aus verschiedenen Gesteinen untersucht und festgestellt, daß Gang- und Geodenquarze, gewisse pegmatitische Quarzmassen und -adern unter 575° entstanden sind, während die Quarze von schriftgranitischen und granitischen Pegmatiten, Graniten und Porphyren aller Wahrscheinlichkeit nach in höheren Temp. gebildet wurden. In Fällen, in denen die Altersfolge festgestellt werden kann, sind auch für die den Quarz begleitenden Mineralien Bildungsgrenzen bestimmbar. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 421—47. Juni. Washington. Geophys. Laboratory. CARNEGIE Institution.) ETZOLD.

J. Kuntz, *Beitrag zur Geologie der Hochländer Deutsch-Ostafrikas mit besonderer Berücksichtigung der Goldvorkommen*. Das Gold ist an Pyrit gebunden und sitzt hauptsächlich in gang- oder linsenartigem, klüftigem, bräunlichem, rötlichem oder gelblichem Quarz, der nach unten in Pegmatit übergeht und dadurch mit Granit in Zusammenhang steht. Dabei scheint aber das Gold nicht aus dem granitischen, sondern aus dem dioritischen Magma zu stammen, da die Quarzgänge nur nach dem Kontakt mit dem Grünstein hin goldführend sind, und letzteres im Diorit hier und da tatsächlich nachgewiesen worden ist. Die B. erfolgte vor derjenigen der Karuschichten in paläozoischer Zeit. Das V. ähnelt sehr dem in Rhodesia. Die Aussichten auf rentablen bergbaulichen Kleinbetrieb werden als nicht ungünstig bezeichnet. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 205—32. Mai.) ETZOLD.

W. Hotz, *Die Erzlagerstätten im östlichen Altai- und im Alataugebirge (West-sibirien)*. In Westsibirien existieren außer Goldseifen auch primäre Erzlagerstätten, die teilweise bereits in prähistorischer Zeit, erneut aber im 18. und 19. Jahrhundert ausgebeutet worden sind. Beschrieben werden Silber-, Blei- und Kupfererze, Eisenerze und Golderze. Die Goldquarze setzen meist in Syeniten und Dioriten auf und sind erst seit wenigen Jahren Gegenstand des Bergbaues. Das erste Gold wurde beim Aussaigern des Silbers gewonnen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 263—70. Juni. Berlin.) ETZOLD.

C. Schmidt und J. H. Verloop, *Notiz über die Lagerstätte von Kobalt- und Nickelerzen bei Schladming in Steiermark*. In den mit Glimmerschiefer, Hornblende-gneis und Amphiboliten verbundenen Gneisen treten an kiesigen Erzen reiche Lager mit brauner Verwitterungszone auf, welche „Branden“ heißen, außerdem

setzen saigere Kalkspatgänge auf, welche im Liegenden der Branden oder in der ganzen M. Fahlerz führen. Die Branden bestehen aus chloritischem und serizitischem Material der krystallinen Schiefer, aus Quarzlinzen und Lagen und Knollen von Carbonatgestein (Rohwand), an das die Nickelerze in erster Linie gebunden sind, welche letztere augenscheinlich am reichlichsten dort auftreten, wo sich die Branden mit den saigeren Gängen kreuzen. Begleitet von gediegenen Wismut und Arsen, Arsenkies und Löllingit treten auf: Rotnickelkies (Nickelin), NiAs (43,61 Ni, 56,39 As), Weißnickelkies (Chloanthit), NiAs_2 (28,2 Ni, 71,8 As), Nickelarsenkies (Gersdorffit), NiAsS (35,4 Ni, 45,3 As, 19,3 S), Speiskobalt (Smaltit), CoAs_2 (28,1 Co, 71,9 As). (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 271—75. Juni. Basel.) ETZOLD.

H. A. Brouwer, *Über einen sodalithführenden Nephelinsyenit aus Transvaal*. Der weiß-, rot- und blaufleckige Ägirinfoyait von Zeekoegat besteht aus gleich großen weißen, stark abgeplatteten Feldspäten, blaugrauen Sodalithen und rotbraunen Nephelinen, neben denen nur spärlicher, stark pleochroitischer Ägirin und noch weniger Titanit, Biotit, sowie Flußspat (dieser bisweilen mit Analcim und Calcit als Emanationsprodukten) vorhanden ist. Sodalith und Ägirin sind die ältesten Ausscheidungsprodd. PISANIS Analyse ergibt große Übereinstimmung mit dem Gestein von Kangerdluarsuk in Grönland. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1274—77. [10/5.].) ETZOLD.

Albert Michel Lévy, *Über einige tertiäre französische Basalte des Alpenvorlandes mit eläolithischem Herd*. Vf. gibt 6 Analysen französischer Basalte, welche PISANI ausgeführt hat, ordnet dieselben in das amerikanische System ein, berechnet die von ihm selbst aufgestellten Magmaparameter und zeigt, daß von der Analyse nicht immer auf die mineralische Zus. geschlossen werden kann. Im allgemeinen scheinen die Eruptivgesteine des Alpenvorlandes nach Osten hin eläolithisch, nach Westen syenitisch zu sein; im einzelnen zeigt aber jede derartige Einteilung Ausnahmen von mancherlei Art, wie denn auch die von BECKE versuchte geographische Gliederung sich in sehr zahlreichen Fällen als unzutreffend erweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1528—31. [7/6.].) ETZOLD.

Franz Henle, *Bemerkung zur Abhandlung von M. Rakusin: Über optische Drehungsvermögen der natürlichen Erdöle im polarimetrisch leeren Zustande*. Aus der Tatsache der optischen Aktivität des Erdöls kann man einen zwingenden Schluß auf den pflanzlich tierischen Ursprung des Erdöls nicht ziehen. Die von RAKUSIN, S. 146, in die Diskussion gezogene Möglichkeit eines asymmetrischen Einflusses des Erdmagnetismus auf synthetische Vorgänge ist, wenn auch nicht bewiesen, so doch noch viel weniger widerlegt. Es besteht die Möglichkeit, daß der Erdmagnetismus die Asymmetrie der Molekeln dort erzeugt, wo die nötige Voraussetzung gegeben ist, also bei gewissen KW-stoffen im Gegensatz zu Wasser. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2453—54. 26/6. [15/6.].) BLOCH.

J. A. Pollock, *Die Ionen der Atmosphäre*. In der Atmosphäre finden sich Ionen von einer Beweglichkeit von ca. 1,5, die sogenannten kleinen Ionen, und solche von sehr kleiner Beweglichkeit ($\frac{1}{3000}$), die von LANGEVIN entdeckten großen Ionen. Zu diesen beiden Arten von Ionen fügt der Vf. eine dritte Art hinzu, die charakterisiert ist durch eine Beweglichkeit von ca. 0,01 unter normalen Bedingungen. Er nennt sie Ionen mittlerer Geschwindigkeit oder mittlere Ionen. Die von BLOCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 54; C. 1907. II. 1297) entdeckten Ionen, die sich in Luft vorfinden, die durch Wasser gegangen ist, scheinen einer vierten Klasse von Ionen anzugehören (Beweglichkeit 0,01—0,02). Es werden die

neueren Forschungen auf dem Gebiete der Iontionen besprochen (u. a. die Arbeiten von LANGEVIN, SUTHERLAND, PHILIPS, TOWNSEND, WELLISCH). Die großen Ionen sind eingehend vom Vf. u. seinen Schülern untersucht worden. Die Beobachtungen mußten meist nachts angestellt werden, da die Ionisation nach Sonnenuntergang gleichförmiger ist. Zu den Messungen wurde der von ZELNY (Phil. Trans., LIEBIGS Ann. 195. 193) zur Best. der Beweglichkeit kleiner Ionen verwendete App. benutzt. Die Ionisation ist gleichförmiger, wenn man die Luft, bevor sie die Messungselektrode erreicht, durch mehrere Meter lange Röhren von Eisen oder galvanisiertem Eisen streichen läßt. Der verlängerte Kontakt mit dem Metall der Röhren ist ohne Einfluß auf die Natur der Ionen.

Man könnte annehmen, daß die Existenz der großen Ionen auf die Ggw. von Wasserdampf zurückzuführen sei. Es konnte nachgewiesen werden, daß zwischen der Beweglichkeit der Ionen und dem Feuchtigkeitsgrad der Luft in der Tat bestimmte Beziehungen bestehen. Anscheinend ist, innerhalb der Feuchtigkeitsgrenzen von 4—100%, diese Beziehung eine lineare Funktion. Die Beobachtungen sind aber nicht einwandfrei genug, um einen Schluß in der Frage zuzulassen, ob zwischen der Beweglichkeit positiver und negativer Ionen ein Unterschied besteht. Man darf infolge der ionisierenden Wrkg. des Phosphors als Trockenmittel nicht P_4O_6 benutzen, sondern wählt hierzu besser Chlorcalcium.

Die Messungen, die mit mittleren Ionen angestellt wurden, zeigen, daß auch ihre Beweglichkeit in weitem Maße durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflußt wird. Wenn die absolute Feuchtigkeit von 0,5—15 variiert (Temp. = ca. 22°), so beträgt der entsprechende Wert für die Beweglichkeit $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{10}$. — Zum Schluß werden die mitgeteilten Tatsachen angewandt auf die Meteorologie, speziell auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität. (Radium 6. 129—35. Mai. [15/4.] Sydney, Phys. Lab. der Univ.) BUGGE.

C. Negro, *Beitrag zur Erforschung der Elektrizitätszerstreuung in der Atmosphäre*. Der Vf. hat mit dem ELSTER- und GETTELSchen App. bei Turin und bei Bologna auf dem Lande Messungen angestellt. Von den Resultaten sei mitgeteilt, daß die Zerstreuung an unbedeckten Tagen regelmäßig gefunden wurde (nachmittags ein Maximum, ein Minimum in den Frühstunden). An Gewittertagen war bald a_+ , bald a_- unregelmäßig. (Physikal. Ztschr. 10. 449—53. 1/7. [23/5.])

W. A. ROTH-Greifswald.

George P. Merrill, *Die Zusammensetzung der Meteorsteine verglichen mit derjenigen der irdischen vulkanischen Gesteine und betrachtet in bezug auf ihren Anteil am Aufbau der Erde*. Vf. sagte sich, daß ein möglicher genetischer Zusammenhang zwischen den Meteorsteinen und den vulkanischen Gesteinen ersichtlich werden müßte, wenn die mittlere chemische Zus. beider nebeneinander gestellt würde. Es zeigten sich jedoch zwischen dem auf Grund von 99 brauchbaren Meteorsteinanalysen ermittelten Durchschnittsgehalt solcher und der durch CLARKE und WASHINGTON berechneten mittleren Zus. der vulkanischen Gesteine derartig große Differenzen, daß dieselben fundamentaler Natur sein müssen. Selbst wenn das metallische Fe (samt Ni, Co und P), sowie das Schwefeleisen aus den Analysen entfernt und das übrige wieder in % ausgerechnet wird, ergeben diese sauersten Meteorsteine nur einige Ähnlichkeit mit den basischsten irdischen Peridotiten. Wenn daher die Erde aus kosmischem Material bestehen sollte, so müßte früher wesentlich kieselsäurereicherer als jemals in historischen Zeiten zu uns gelangt sein. Auf dem Wege magmatischer Differenzierung sind die vulkanischen Gesteine nicht von den Meteorsteinen ableitbar, welch letztere selbst eine extreme Phase magmatischer Differenzierung von einem wesentlich saureren Magma darstellen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 469—74. Juni.) ETZOLD.

Armand Gautier, *Über die Gase der vulkanischen Fumarolen*. Vf. hat die Gase der Fumarolen des Vesuvs kurz nach der großen Eruption vom April 1906 und Mitte Oktober 1907 analysiert. Beim Auffangen dieser Gase wurde besonderer Wert darauf gelegt, den Zutritt der äußeren Luft zu verhüten und den in den Gasen enthaltenen Wasserdampf sofort durch CaCl_2 oder P_2O_5 zu absorbieren, um eine Einw. des W. auf etwa vorhandene Chloride, COS etc. zu verhindern. I. u. II. stammen aus 1906, III. u. IV. aus 1907; I. u. III. waren durch P_2O_5 , II. u. IV. durch CaCl_2 entwässert worden.

	I.	II.	III.	IV.
HCl	0,78	Spur	0	0
CO ₂	11,03	6,68	0,80	0,66
CO	0	0	0,15	0,02
H	1,24	Spur	0,54	0,02
O	3,72	6,00	4,59	3,68
N	} 15,49	24,88	21,23	17,62
Argon etc.				0,243
Wasserdampf	67,74	62,44	72,69	77,76.

COS, H₂S, SO₂, HF, KW-stoffe, S, Silicium- und Borfluoride fehlten. Die Gase IV. griffen Stahl und Kupfer rasch an und besaßen einen entfernt an Chlor oder Brom erinnernden Geruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1708—15. [28/6.*])

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Oreste Carrasco, *Die Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher*. Das Verf. von CARRASCO-PLANCHER (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. II. 608. 613; C. 1906. I. 699. 701; Gaz. chim. ital. 36. II. 492; C. 1907. I. 299) hat durch eine Abänderung der Form der Verbrennungsröhre und durch den Ersatz des Kupferoxyds durch Platinbiskuit (vgl. CARRASCO und BELLONI, Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 469; C. 1908. II. 85; Gaz. chim. ital. 38. II. 110; C. 1908. II. 1206) weitere Vereinfachung erfahren. Das 50 cm lange, 2 cm weite Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem, böhmischem Glase (Fig. 13) trägt oben einen Gummi- oder besser einen guten Korkpfropfen *F* mit Vorrichtungen zur Zuführung des O, zur elektrischen Zündung eines Drahtes und zur Abführung der Rk.-Prodd. Diese vom Vf. „elektrischer Verbrenner“ genannten Vorrichtungen bestehen aus 2 Nickelteilen; der obere Teil *a* hat die Form eines hohlen, konischen Metallstutzens, trägt an der Außenseite einen Stechkontakt und innen angelötet einen 23 cm langen, 1 mm dicken Silberdraht *d*, dessen unteres Ende in eine Platinöse *g* ausläuft. Das Metallrohr *a* leitet den O nach dem das Verbrennungsrohr in der Mitte durchsetzenden Porzellanrohr *c* und wird durch einen starken Gummischlauch mit dem Gegenstück *b* luftdicht verbunden. Der Metallstutzen *b* wird gasdicht von dem Stopfen *F* getragen, hat, wie *a*, einen Stechkontakt u. trägt einen seitlichen Rohransatz *h* zur Abführung der Verbrennungsgase nach den Absorptionsapp. In seinem oberen Teile ist luftdicht die 23 cm lange Porzellanröhre *c* eingelagert. Sie überragt den Stutzen *b* um einige mm, stellt so die elektrische Isolierung zwischen den beiden Stutzen *a* u. *b* her und wird ihrer ganzen Länge nach von dem oben erwähnten Silberdraht durchzogen. Zwischen dem herausragenden Teile der Porzellanröhre und der inneren Wand des Metallstückes *b* ist das Platinhäkchen *f* befestigt, das mit der Öse *g* durch einen 30 cm langen, 0,2—0,3 mm dicken, sich um das Spiralrohr *c* spiralig windenden Platiniridiumdraht leitend verbunden ist. Wegen der Einrichtung des Stativs sei auf die frühere Beschreibung verwiesen.

Die Gesamtanordnung des App. in seiner jetzigen Form gibt die folgende Fig. 14 wieder. In dieser Form ist der App. für alle festen, nicht allzuflüchtigen Substanzen anwendbar. Für flüssige oder für leicht flüchtige feste Stoffe dient ein besonderes Verbrennungsrohr (vgl. Fig. 16 ohne Spitze). Die zu verbrennenden Körper werden

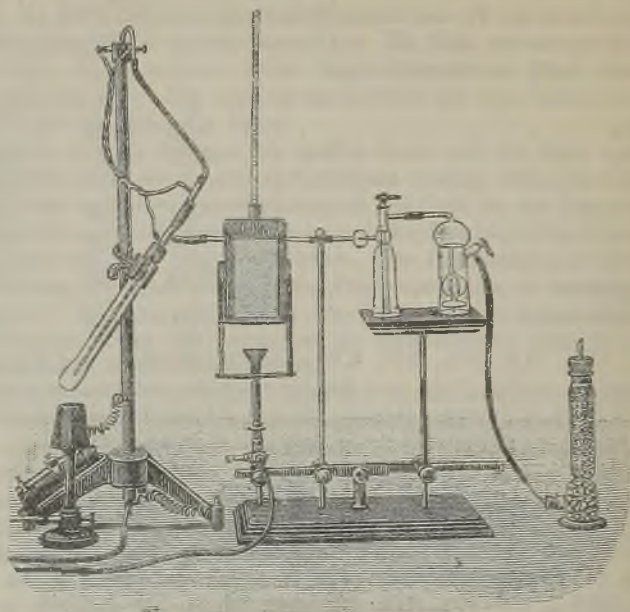


Fig. 14.

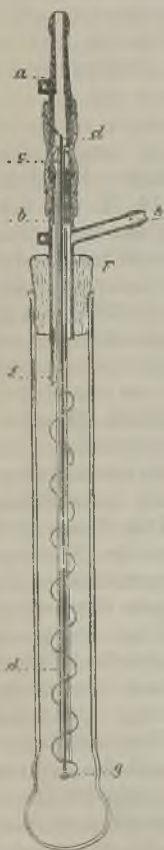


Fig. 13.

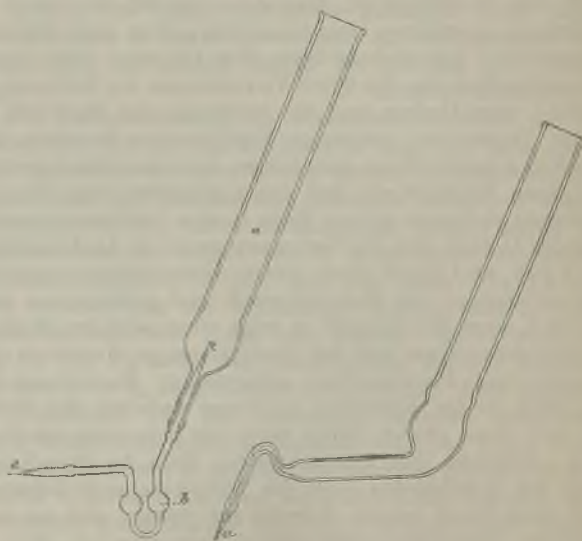


Fig. 15. Fig. 16.

vorher immer mit Platinbiskuit gemischt. Durch das Platinbiskuit erhöht sich im allgemeinen die Verwendungsdauer der Verbrennungsröhren, während bei der Verbrennung chlorhaltiger Substanzen mit Platinbiskuit, statt mit Bleichromat, die Platinspirale einen schnelleren Verschleiß erleidet. Bei leicht flüchtigen Fl. mit niederem Kp. verwendet man, statt des gewöhnlichen Verbrennungsröhres ein solches der Fig. 15 (a), das am unteren Teile einen etwa 3 cm langen, 6 mm breiten, offenen Rohransatz hat, an dem ein Vakuumgummischlauch angeschlossen ist, der bis zu 120° flüchtige Substanzen nicht entläßt. Die einzuwägende Fl. wird in das in Fig. 15 b ebenfalls ersichtliche Röhrchen, dessen Ende in Capillaren c u. d ausgezogen ist, eingesaugt, bis sie zu den kugelförmigen Erweiterungen des Rohres gelangt. Das Rohr b wird, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit Rohr a durch einen Gummischlauch luftdicht verschlossen. Bei der Verbrennung von nur C, H und O enthaltenden Substanzen werden an das Abzugsrohr h (Fig. 13) lediglich die Absorptionsapp. für H, O und CO₂ eingeschaltet (vgl. O. CARRASCO, Chem.-Ztg. 31. 342; C. 1907. I. 1454), während bei Ggw. von Hal., N und S noch ein mit granuliertem Bleidioxyd (nach DENNSTEDT) gefülltes U-Rohr vorgelagert wird, das in der früher beschriebenen Weise erhitzt wird.

Sodann gibt Vf. genaue Analysenvorschriften für a) nicht flüchtige Substanzen, die C, H und O enthalten und sich langsam bei hoher Temperatur zersetzen. b) Substanzen, die C, H u. O enthalten u. beim Erhitzen rasch sich zersetzen. c) Substanzen, die außer C, H und O auch N, S, Halogene etc. enthalten unter Vorlegung des PbO₂-Rohres. d) Flüssige, schwer flüchtige Substanzen. Verbrennungsröhr nach Fig. 16 (ohne Spitze). e) Flüssige, leicht flüchtige Substanzen. Verbrennungsröhr nach Fig. 15 und f) Substanzen, welche mit großer Schwierigkeit verbrennen (Kohlen, Harze etc.). In diesem Falle benutzt Vf. ein Verbrennungsröhr nach Fig. 16, bei dem der Ansatz eine schwanenhalsartig geformte, höchstens 0,5 mm breite, capillare Verlängerung a hat. Bezüglich dieser eingehenden Analysenvorschriften muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. — In einer Anmerkung wendet sich Vf. gegen LENZ (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 557; C. 1907. II. 1547), der vermutlich beim Arbeiten nach PLANCHER-CARRASCO die Verbrennungen so ausgeführt hat, daß sie am unteren Teil des Porzellanrohres erfolgten. LENZ hat offenbar mit einer ungenügenden Menge O gearbeitet und Anlaß zur B. von CO gegeben. (Chem.-Ztg. 33. 733—34. 8/7. u. 755—56. 14/7. Mailand. Lab. Chem. Fabrik CARLO ERBA.)
ROTH-Cöthen.

G. v. Knorre, *Über die Analyse des Leuchtgases und ähnlich zusammengesetzter Gasgemische, insbesondere über die Stickstoffbestimmung im Leuchtgase.* Bei dem meist angewandten Verf. der Unters. des nicht absorbierbaren, aus H, CH₄ und N bestehenden Gasrestes durch Verbrennung von H und CH₄ kann nur ein Bruchteil des Restes Verwendung finden, wodurch sich die Versuchsfehler stark vergrößern. Deshalb verdient das Verf. der *fraktionierten Verbrennung von H und CH₄* mittels CuO von JÄGER (Journ. f. Gasbeleuchtung 1898. 764), bei dem der ganze Gasrest verwendet wird, volle Beachtung. Die Ausführung dieses Verf. und die Apparatur werden eingehend beschrieben. (Chem.-Ztg. 33. 717—19. 3/7. [Mai.] Charlottenburg.)
RÜHLE.

Kurt Arndt, *Ein Beitrag zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Borsäure.* Es lag eine, geringe Mengen B₂O₃ enthaltende, hochfeuerfeste, im wesentlichen aus geschmolzenem Al₂O₃ bestehende M. vor. Der Aufschluß geschah durch Schmelzen mit KOH im Ni-Tiegel, die Best. der B₂O₃ in der mit H₂SO₄ angesäuerten wss. Lsg. der Schmelze nach GOOCH-JONES (Ztschr. f. anorg. Ch. 19. 417 und GLASSEN,

„Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie“ 2. 592 [1903] durch Abdestillieren mittels Methylalkohol. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben. Unter den vorliegenden Umständen gelang es nicht, eine völlige Trennung der B_2O_3 von der Tonerde herbeizuführen, vielmehr wurde von den hier in Betracht kommenden Mengen B_2O_3 etwa $\frac{1}{4}$ vom Salzurückstande zurückgehalten. (Chem.-Ztg. 33. 725 bis 726. 6/7.) RÜHLE.

Arthur E. Hill und William A. H. Zink, *Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Bariums.* (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 448—56. — C. 1909. I. 789.)

BLOCH.

C. S. Tatlock, *Bestimmung von Nickel in Nickelerzen, Stahl etc. auf elektrolytischem Wege.* Da die gewöhnliche Nickelbest. in Erzen etc. besonders wegen der vielen Operationen mit Fehlern behaftet ist, empfiehlt Vf. folgendes Verf., welches ihm gute Resultate gegeben hat und rasch (in 3 Stdn.) ausführbar ist: 5 g des fein gepulverten Erzes werden mit HCl u. HNO_3 gelöst und zur Trockne gebracht; nach Aufnehmen mit W. wird die Lsg. (nicht über 200 ccm) in der Kälte mit Br-W. versetzt, und Fe u. Mn. durch Ammoniak gefällt. Nach Wiederlösen in HCl wird nochmals gefällt und das Filtrat mit 2—4 Ampère bei etwa 30° und 3—4,5 Volt in 1—2 Stdn. elektrolysiert. Um festzustellen, ob alles Nickel ausgeschieden ist, wird die Elektrode herausgenommen, gewogen wieder hineingehängt und nach einiger Zeit wieder gewogen; wenn keine Zunahme mehr erfolgt, ist die Abscheidung beendet. Die ganze Analyse dauert 3 Stdn.

Zur *Trennung von Nickel und Kobalt* wird nach CLARK die Lsg., welche Nitrate, Chloride oder Sulfate enthalten kann, aber frei von Mn sein muß, mit einem Überschuß von Ammoniumphosphat (5-fache Menge des Metalls) versetzt und für jeden Teil Ammoniumphosphat 5 Teile gewöhnliche HCl hinzugegeben; wenn hierauf durch mehrere Minuten langes Erhitzen alle Phosphorsäure in Orthosäure übergeführt ist, versetzt man die heiße Lsg. nach Entfernung der Flamme mit Ammoniak, bis der Nd. sich eben wieder löst. Nun wird eine Minute heftig gerührt, wobei sich Kobaltammoniumphosphat abscheidet; schließlich werden 10 Tropfen Ammoniak zugegeben, 1—2 Min. auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Absitzen filtriert; nach dem Glühen wird der Nd. als $Co_2P_2O_7$ gewogen (Co = 40,4%). Das bei Anwesenheit von Ni blaue Filtrat wird gekocht, wobei es, wenn es noch Co-haltig ist, mehr oder weniger rot gefällt wird; in diesem Falle muß man den Nd. nochmals in HCl lösen und das Co wie oben fällen. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 433—37. Juli-August.) DITTRICH.

John M. Wilkie, *Die colorimetrische Bestimmung von Blei in Gegenwart von Eisen mit einigen Notizen über die Herstellung bleifreier Reagenzien durch Niederschlagen des Bleies zusammen mit Eisenhydroxyd.* Es wurden eine Reihe von Fragen untersucht, welche die Möglichkeit der colorimetrischen Best. des Bleies durch die Alkalisulfidmethode in Ggw. von Eisen zum Gegenstand haben. Es zeigte sich, daß es einen wesentlichen Unterschied macht, ob Eisen als Ferro- oder als Ferrisalz zugegen ist, indem nur Ferroverb. durch KCN in farblose Substanzen verwandelt werden, auf welche Alkalisulfid nicht einwirkt. *Ferrihydroxyd* hat die Eigenschaft, Blei zu adsorbieren; ist zweimal soviel Eisen wie Blei zugegen, so wird das Blei in vielen Fällen vollständig durch NH_3 ausgefällt, und es bleibt in der Lsg. nichts zurück. Diese Eigenschaft des Ferrihydroxyds, Blei mit niederschlagen, erleichtert die Herst. bleifreier Reagenzien außerordentlich. — Das Verf. von TEED (The Analyst 17. 142; C. 92. II. 556) erfordert einige Modifikationen; Eisen, das als Ferrisalz anwesend ist, muß zu Ferrosalz reduziert werden, und das Niederschlagen des Ferrohydroxyds muß nach Zusatz des KCN erfolgen. Nur

wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, ist Zusatz von Weinsäure überflüssig. Ein geeignetes Reduktionsmittel für genannten Zweck ist Natriumthiosulfat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 636—38. 30/6. [7/6.*]) HENLE.

H. Morawitz, *Volumetrische Bestimmung von Quecksilbersalzen*. Erwiderung gegen ANDREWS (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 171; C. 1909. I. 1834; in dem Referat muß es 66 mm von oben anstatt acidinatriische Fl. acidimetrische Fl. heißen.) (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 310—12. 17/6. [22/4.] Leipzig. Physik-chem. Inst.) BUSCH.

Graham Edgar, *Jodometrische Bestimmung von Chrom- und Vanadinsäure nebeneinander*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 344—47. 17/6. [25/3.]. — C. 1908. II. 2037.) BUSCH.

Tarak Nath Das, *Oxalatreaktionen*. Bequemer als eine oxalsäurehaltige Lsg. einzudampfen und den Rückstand zu glühen, ist es, wenn man den durch $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ erzeugten Nd. in HNO_3 löst, überschüssiges KClO_3 zuzügt und einige Minuten kocht, wodurch die anwesenden Oxalate in Nitrate verwandelt werden, während die Oxalsäure zu CO_2 oxydiert und verjagt wird. — Zum Nachweis von Oxalsäure bei Ggw. von Carbonaten oder Sulfiten empfiehlt es sich, die Mischung mit verd. HNO_3 zu kochen, bis die entweichenden Gase Kalkwasser nicht mehr trüben; alsdann setzt man KClO_3 hinzu und kocht wiederum. Wird das Kalkwasser wieder getrübt, so ist Oxalsäure anwesend. (Chem. News 99. 302. 25/6. Benares City, Indien. Central Hindoo College.) HENLE.

K. Fischer und O. Gruenert, *Über den Nachweis der Benzoesäure in Fleisch und Fetten*. Bei der Nachprüfung der bisher zum Nachweis der Benzoesäure gebräuchlichen Verff. (Rk. mit FeCl_3 , Rk. von J. DE BREVANS, Rk. von E. MOHLER, Überführung in Benzaldehyd, in Benzoesäureäthylester nach RÖHRIG, Sublimation) erwies sich das MOHLERSche Verf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 3. 414; Ztschr. f. anal. Ch. 36. 202; C. 90. I. 879) als zum Nachweis kleiner Mengen nicht geeignet und wurde deshalb bei den weiteren Verss. nicht mehr verwendet. Die von den Vf. ausgearbeitete *Salicylsäureprobe* wird wie folgt ausgeführt: Die Substanz wird mit einigen Tropfen NaOH und etwa 1 cem W. gel. und im Silber-tiegel nach dem Eindampfen mit 2 g grob zerstoßenem KOH geschmolzen u. etwa 2 Min. mit kleiner Flamme im Schmelzen erhalten. Die Schmelze wird in W. gel. und nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit Ä. ausgezogen. Die mit etwa 1 cem W. versetzte äth. Lsg. wird vorsichtig verdunstet u. im Rückstand mit 0,05%ig. FeCl_3 -Lsg. auf Salicylsäure geprüft. Hiernach sind noch 0,5 mg Benzoesäure nachzuweisen; genaue Einhaltung der Vorschrift ist erforderlich. — Zum Ausziehen der Benzoesäure aus Fleisch (frisch u. gesalzen oder geräuchert) werden 50 g Fleisch mit 100 cem 50%ig. A. vermischt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und nach $\frac{1}{2}$ Stde. auf einem Gazetuch abgepreßt. Die Fl. wird dann alkal. gemacht und nach dem Verdunsten des A., Zusatz von 5 g NaCl u. Auffüllen auf 50 cem wieder angesäuert und eben so Sd. erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert u. das Filtrat mit Ä. ausgezogen. Der Rückstand der äth. Lsg. ist bei frischem und gesalzenem Fleisch sofort zu den weiteren Prüfungen auf Ggw. von Benzoesäure zu verwenden, bei geräuchertem Fleisch ist zuvor eine Reinigung mittels Sublimation in dem von BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 238) empfohlenen App. nötig. Die Prüfung der Sublimate u. Mk. erwies sich als nicht sicher. Überhaupt gestaltete sich die weitere Unters. geräucherten Fleisches viel schwieriger als von frischem, da die meisten Rkk. versagten oder Gehalt an Benzoesäure vortäuschten. Nach dem angegebenen Verf. werden etwa 50—60% der vorhandenen Benzoesäure erhalten. — Zum Ausziehen der Benzoesäure aus zubereiteten Fetten (Schmalz, Mar-

garine, Butter) werden 50 g des fl. Fettes mit 100 ccm A. von 20 Raumprozenten u. 0,2 g HCl (D. 1,124) 40—50-mal geschüttelt; nach der Trennung der Schichten bei etwa 70° wird der wss.-alkoh. Auszug neutralisiert, der A. verdunstet, filtriert, das Filtrat mit Ä. ausgezogen und der Rückstand der äth. Lsg. zu den einzelnen Prüfungen verwendet.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind folgende: 1. Die Eisenchloridrk. gelang bei frischem und geräuchertem Fleisch noch bei einem Zusatz von 0,02% Benzoesäure; blinde Verss. verliefen bei geräuchertem Fleisch des Handels negativ, nur bei selbstgeräuchertem Fleisch entstand bei Räucherung mit Tannenh Holz auf Zusatz von FeCl₃ schon in der Kälte eine Trübung, bei Behandlung mit Holzessig ein dunkel gefärbter Nd. Bei Fetten konnten noch 0,01% Benzoesäure nachgewiesen werden; blinde Verss. verliefen negativ. — 2. Die Bk. nach DE BREVANS (Journ. Pharm. et Chim. [6] 14. 438; Ann. Chim. analyt. appl. 7. 43; C. 1901. II. 1370), auch in der Abänderung von v. GENESICH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 223; C. 1908. II. 1127) versagte bei Fleisch u. Fetten völlig. — 3. Das Verf. von RÖHRIG (Bericht d. chem. Unters.-Anst. Leipzig 1906. 12; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 29) versagte bei geräuchertem Fleisch, da auch häufig bei Abwesenheit von Benzoesäure ein vom Benzoesäure-äthylester nicht zu unterscheidender Geruch auftrat; bei frischem Fleisch ließen sich noch 0,02% und bei Fetten noch 0,01% Benzoesäure nachweisen. — 4. Die Benzaldehydprobe (vgl. K. B. LEHMANN, Chem.-Ztg. 32. 949; C. 1908. II. 1380 und BREUSTEDT, Arch. der Pharm. 237. 170; C. 99. I. 1226) versagte bei geräuchertem Fleisch und bei Butter völlig; bei frischem Fleisch konnten noch 0,04%, bei Schmalz noch 0,01% Benzoesäure nachgewiesen werden, bei Margarine aber 0,05% nur bisweilen. — 5. Die Salicylsäureprobe ließ bei frischem Fleisch noch 0,01%, bei geräuchertem noch 0,02%, bei zubereiteten Fetten noch 0,005—0,01% Benzoesäure erkennen; blinde Verss. verliefen ergebnislos. Bei künstlich gefärbter Margarine u. Butter ist noch eine Nachprüfung des Verf. nötig, da nicht unmöglich ist, daß die zum Färben verwendeten Farbstoffe beim Schmelzen mit KOH Salicylsäure liefern. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 721 bis 734. 15/6. [16/5.] Benthelm. Chem. Lab. d. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Maurice Piettre, Trennung und Bestimmung des Glykogens und der Stärke. Nachweis von Pferdefleisch in Wurstwaren. 25 g der zu untersuchenden Substanz, welche von dem Darm befreit ist, werden gut zerkleinert in einer Porzellanschale mit 80—90 ccm einer alkoh. Kalilauge (20 ccm Kalilauge von 35° Bé. und 80 ccm absol. A.) übergossen; das Gemisch wird mit einem Trichter überdeckt, an welchem ein Rückflußkühler angebracht ist, u. alles erwärmt, bis die Muskelteile sich gelöst haben. Schließlich wird warm filtriert, wobei Glykogen, Stärke und Unreinigkeiten zurückbleiben. Diese wäscht man erst mit 80%ig. A. und sodann zur Entfernung des Alkalis mit wenig ebensolchen salzsäurehaltigem A. aus. Der Rückstand wird mit wenig W. übergossen, worin sich Glykogen löst, welches entweder mit Jod in essigsaurer Lsg. nachgewiesen oder durch starken A. gefällt und gewogen werden kann. Ist gleichzeitig Stärke zugegen, so muß man den Rückstand am besten mit warmem, schwach alkal. W. ausziehen u. die Auszüge nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen A. fällen; beim Filtrieren bleibt die ausgefallene Stärke zurück, im Filtrat kann nach dem Eindampfen, wie oben das Glykogen nachgewiesen werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 206—7. Juni. Paris. Lab. des Halles centrales. Service veterinaire sanitaire de la Seine.) DITTRICH.

M. Dominikiewicz, Eine neue Methode der Fettsäurenbestimmung in der Seife. Vf. beschreibt seinen nach Form und Handhabung den Butyrometern für Milch-

fettbest. ähnelnden App. zur schnellen technischen Best. der Fettsäuren in Seife. Der App. ist eine Vereinfachung des LÜRINGSchen App. (Seifensieder-Ztg. 1906. 25) und von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig zu beziehen. (Chem.-Ztg. 33. 728. 6/7. Lodz. Chem.-techn. u. physiolog. Lab. der „Vereinigten Chemiker“.) RÜHLE.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Physikalisch-chemische Bestimmung der Asche der Weine*. (Vgl. Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 703; C. 1908. II. 1955.) Eine genaue Best. der Asche aus den Leitfähigkeiten ist, wie Vf. im theoretischen Teil der vorliegenden Abhandlung darlegen, in der Schärfe, wie dies bei der Best. der Sulfate und der Gesamtacidität der Fall ist, nicht zu erwarten, dagegen läßt sich das Gewicht der Asche mit einer genügenden Genauigkeit nach der vereinfachten Formel: $\frac{x \cdot 10^5 + \beta(A + 2(t))}{330}$ berechnen. x bedeutet die spezifische Leitfähigkeit des Weines, β einen bekannten Korrektionsfaktor (s. u.) u. A den Alkoholgehalt des Weines in Vol. In der folgenden Tabelle gibt I. den Wert von $x \cdot 10^5$, II. den diesem Wert entsprechenden Korrektionsfaktor β an:

I.	100—149	150—174	175—199	200—249	250—299	300—399	400—500
II.	0	5	9	15	22	30	40

Der mittlere Fehler dieser Methode beträgt 0,12 g pro l. Nur in den Fällen, wo der Aschengehalt die zulässige Grenze nahezu erreicht, ist eine Kontrolle des berechneten Wertes durch eine gravimetrische Best. zu empfehlen.

Die *Chloride* lassen sich im Wein ebenfalls durch die Leitfähigkeitsmethode genau und rasch bestimmen. Man versetzt den Wein in kleinen Portionen mit n. AgNO₃-Lsg. und bestimmt nach jedem Zusatz die Leitfähigkeit. Trägt man die Leitfähigkeiten als Ordinaten, die cem AgNO₃-Lsg. als Abszissen ein, so erhält man zwei Gerade, welche sich schneiden; der Schnittpunkt gibt das Ende der AgCl-Fällung an. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 402—8. 26/6. Lausanne. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.) DÜSTEREHN.

J. Schindler und H. Svoboda, *Vergleichende Glycerinbestimmungen im Wein nach der Jodid- und Kalkmethode*. Für das Jodidverf. nach ZEISEL und FANTO (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 549; C. 1903. II. 1148) wurde der von STRITAR (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 579; C. 1903. II. 1148) angegebene App. benutzt. Zur Best. des Glycerins nach dem Kalkverfahren in trockenen Weinen wurde das wenig abgeänderte Verf. von BOGMANN benutzt. Bei der Best. des Glycerins in Süßweinen mit mehr als 5 g Zucker in 100 cem wurden zunächst nach WEIGERT 100 cem Wein zur Sirupdicke eingedampft, mit 100 cem 96%ig. A. gel. und darauf das 1,5-fache Vol. Ä. zugefügt und geschüttelt. Nach dem Absetzen wurde die alkoh.-äth. Lsg. abgegossen und das Ausziehen des Glycerins mit kleineren Mengen A. (50 cem) in Ä. (75 cem) wiederholt. Mit dem Rückstande der vereinigten Auszüge wurde wie bei trockenen Weinen weiter verfahren. Die Ergebnisse der an 12 trockenen und 12 Süßweinen ausgeführten Unterss. sind: Das Jodidverfahren ist sicher, leicht und rasch ausführbar; der App. von STRITAR ist praktisch und widerstandsfähig. Das Kalkverfahren gibt in trockenen und Weinen mit nicht mehr als 5 g Zucker in 100 cem übereinstimmende, gegenüber dem Jodidverf. etwas niedrigere Werte; für diese Weine kann daher das billigere Kalkverf. beibehalten werden. Bei Süßweinen mit mehr als 5 g Zucker in 100 cem gibt das Kalkverf. zu niedrige, mit dem Jodidverf. nicht übereinstimmende Werte; bei solchen Weinen muß dem Jodidverf. der Vorzug vor dem Kalkverf. gegeben werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 735—41. 15/6. [20/5.] St. Michele a. E. Lab. der Landesvers.-Stat. u. Klagenfurt. Landesvers.-Stat. des Herzogtums Kärnten.) RÜHLE.

P. Carles, *Zur Bestimmung der Gesamtweinsäure in weinsäurehaltigen Rohmaterialien.* (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 459—60. — C. 1909. I. 1907.) BLOCH.

G. Perrin, *Vorkommen und Nachweis des Inosits in natürlichen Weinen.* Inosit, welcher sich nur in natürlichen Weinen findet, aber die Polarisationsebene des Lichtes nicht dreht, läßt sich in folgender Weise nachweisen: 200 ccm Wein werden mit 20 ccm basisch essigsaurem Blei und einigen Tropfen einer alkoh. Tanninlag. gefällt; aus dem Filtrat wird das Blei durch H_2S entfernt und das Filtrat davon bei Rotwein mit Tierkohle entfärbt. Das jetzt erhaltene farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Sirupdicke, auf etwa 10—20 ccm eingedampft. Davon werden 1. 2 Tropfen auf einem Platinblech mit 1 Tropfen Silbernitratlg. verdampft und der Rückstand verascht: man erhält eine schöne rosa Färbung, welche beim Erkalten verschwindet und beim Erhitzen wiederkehrt; 2. 2 Tropfen mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure auf Platinblech verdampft und verascht, fügt man 1 Tropfen Ammoniak zum Rückstand u. verdampft von neuem, so erhält man ebenfalls eine, wenn auch nicht so schöne Rotfärbung. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 182—83. Mai. Cette. Lab. d. Ministeriums d. Finanzen.) DITTRICH.

Blanc und Bameau, *Modifikation des Grimbertschen Verfahrens zum Nachweis des Urobilins im Harn.* Das von GRIMBERT angegebene Verf. (Journ. Pharm. et Chim. 19. 425; C. 1904. I. 1623) zum Nachweis von Urobilin im Harn gibt bei größeren Mengen eine kräftigere grüne Fluorescenz, bei normalem Harn nur eine sehr geringe. Da nun aber Urobilin in gleichbleibender Menge täglich abgeschieden wird, muß die Rk. bei geringerer täglicher Harnmenge viel stärker ausfallen, als wenn der Harn verdünnt ist. Deshalb nehmen Vf. nicht 30 ccm, sondern berechnen die anzuwendende Menge jedesmal in folgender Weise:

$$\frac{30 \times \text{die in 24 Stdn. abgeschiedene Harnmenge}}{\text{die in 24 Stdn. abgeschiedene normale Harnmenge}}$$

fügen hierzu 20 ccm des Reagens von DENIGÈS, lassen 10 Min. stehen u. filtrieren dann erst. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 217—19. Juni.) DITTRICH.

Frank X. Moerk, *Die Anwendung der Zentrifuge bei der Untersuchung ätherischer Öle.* Diese empfiehlt sich nach Verss. des Vfs. in solchen Fällen, wenn die Öle in einer Flasche oder Bürette mit gewissen Reagenzien geschüttelt werden und das Volumen des nicht absorbierten Öles gemessen werden soll, also beim Ausschütteln von Nelken-, Piment- und Thymianöl mit Alkali, von Cassiaöl mit Natriumbisulfatlg. und von Terpentinöl mit konz. H_2SO_4 . Das Ausschütteln erfolgt zweckmäßig in graduierten und verstopften Gefäßen, die Ausschüttelung ist, bei 800 bis 1000 Umdrehungen der Zentrifuge in der Minute, in etwa 3—10 Minuten beendet. Cassiaöl wird zur Aldehydbest. am besten mit dem gleichen Volumen Terpentinöl verd. verwendet; allerdings muß dann nebenher ein blinder Vers. mit dem Terpentinöl selbst gemacht werden. (Amer. Journ. Pharm. 81. 326—28. Juli.) HELLE.

Richard Kissling, *Die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren des Tabaks und das Verhalten der Oxalsäure.* Bezugnehmend auf die Ausführungen von TÓTH (Chem.-Ztg. 33. 338; C. 1909. I. 1361) weist Vf. eine Reihe von Irrtümern in TÓTH'S Arbeit nach. (Chem.-Ztg. 33. 719—20. 3/7.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Ed. Bonjean, *Bildung von Stickstoffsauerstoffverbindungen und deren Metallverbindungen (Eisen und Blei) bei der Darstellung von Ozon für die Sterilisation des Wassers.* Vf. weist darauf hin, daß in den großen Ozonisierungsanlagen, mindestens aber in solchen, welche mit relativ großer Konzentration arbeiten, sich beträchtliche Mengen von Stickstoffsauerstoffverb. bilden, die weiterhin in HNO_3 übergehen. Die HNO_3 greift sodann die Metallröhren an; schließlich kann das entstehende Nitrat (Fe- oder Pb-Nitrat) die Röhren verstopfen und in das zu sterilisierende W. gelangen. Die Weiterleitung der ozonisierten Luft hat daher in Ton- oder Glasröhren zu erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1765—66. [28/6.*])

DÜSTERBEHN.

Bernthsen, *Über Luftsalpetersäure.* In diesem Vortrag vor dem Wissenschaftlichen Verein in Berlin und auf dem VII. internationalen Kongreß in London bespricht der Redner den Verbrauch und Ersatz des Stickstoffs, insbesondere für die Düngung, die verschiedenen Verf. zur Überführung des Stickstoffs der Luft in für Düngezwecke geeignetes Material, sodann die wissenschaftlichen und technischen Methoden zur Überführung desselben in Stickoxyde, bezw. Salpetersäure oder deren Salze (technische Methoden der Genfer und Freiburger Studienges., Atmospheric Products Co., Niagara Falls, de Norsk Hydroelectrisk Kvaelstof-Cie., Badischen Anilin- und Sodafabrik, Salpetersäure-Industrie-Ges. etc.). Hauptsächlich bespricht er das besonders von SCHÖNHEER (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1633; C. 1907. II. 1137) ausgearbeitete Verf. der Badischen Anilin- und Sodafabrik (sowie das Verf. von BIRKELAND und EYDE) zur hauptsächlichlichen Darst. von Salpetersäure und Nitrit. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1167—78. 11/6. Mannheim.)

BLOCH.

N. Caro, *Industrien des Kalkstickstoffs und verwandter Verfahren.* Der Redner bespricht den Zusammenhang der chemischen Rkk., welche die Grundlage der Kalkstickstoffindustrie bilden, mit den technischen Maßnahmen, die Konstitution des Calciumcyanamids, ferner die Anwendung des Hauptprod. selbst, wie die Nebenprod. oder aus Kalkstickstoff selbst darstellbaren Körper und deren Anwendung (Dicyandiamid, Ammoniak, Graphit, Cyanide, Harnstoff, Guanidin etc.). (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1178—82. 11/6. Vortrag vor dem VII. Internat. Kongreß f. angewandte Chemie in London.)

BLOCH.

F. Raschig, *Bestimmung der schwefligen Säure in den Gasen der Bleikammern.* Der App. von REICH ist wohl zur Best. der schwefligen S. in Röstgasen, nicht aber in Kammergasen geeignet. Denn der aus Jod durch SO_2 gebildete HJ wird durch vorhandene salpetrige S. teils wieder zu Jod oxydiert, welches neue Mengen von SO_2 erfordert. Man findet den Gehalt an SO_2 also kleiner, als er in Wirklichkeit ist. Dazu kommt, daß die bereits entfärbte Jodlg. in folgedessen immer wieder nachbläut, das Ende der Titration also nicht genau zu erkennen ist. Man kann nun den Fehler dieser Methode umgehen, wenn man durch Zusatz von Natriumacetat an Stelle der freien Mineralsäure freie Essigsäure setzt. Dann wird aus der freien HNO_3 , NaNO_3 , aus SO_2 , Na_2SO_3 , welche nicht aufeinander wirken. Man fügt also zur Füllung des REICHschen App., die in der Regel aus 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg., etwa 100 ccm W. u. etwas Stärkelsg. besteht, noch ca. 10 ccm einer k. gesättigten Lsg. von Na-Acetat u. verfährt wie sonst. Man kann so den App. an jeder Stelle der Bleikammer benutzen. Sorgt man dafür, daß keine Tröpfchen von Schwefelsäure mit den Kammergasen zur Jodlg. treten können, indem man sie durch ein

Röhrchen mit Glaswolle streichen läßt, so kann man nachträglich ihren Gehalt an Nitrose feststellen. Man gibt nach Best. der schwefligen S. einen Tropfen Phenolphthalein zur entfärbten Fl., titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur Rotfärbung u. bringt vom gefundenen Volumen 10 ccm für die Jodwasserstoffsäure aus den 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag., weitere 10 ccm für die entsprechende Menge Schwefelsäure, die nach der Gleichung $\text{SO}_2 + 2\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$ entstanden ist, in Abzug. Der Mehrverbrauch über diese 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zeigt Salpetersäure oder salpetrige S. an. Ganz genau ist die Bestimmungsmethode nicht, weil bei Titration mit Phenolphthalein die Kohlensäure der Luft stört. Es empfiehlt sich, den Nitrosengehalt am Ende der Kammer zu bestimmen, weil man da ein großes Volumen Kammergase absaugen muß u. viel Nitrose in den App. bekommt.

Diese Best. gestattet die Frage zu beantworten, ob der Gloverturn außer seinen bekannten Funktionen des Denitrierens und Konzentrierens noch die ausübt, große Mengen von schwefliger S. in Schwefelsäure überzuführen. Was die Eintrittsgase mehr an schwefliger S. enthalten, als die Austrittsgase, muß eben in Schwefelsäure übergegangen sein. Nach Beobachtungen von QUINCKE in Leverkusen stellte der Glover in einem Falle 16,9%, in einem anderen Falle 15,1% der gesamten Schwefelsäureproduktion des Systems her, entsprechend einem Sechstel aller eingeführten SO_2 . Das gibt auf den cbm Reaktionsraum 33,2, bezw. 29,6 kg S. in 24 Stdn., also 20–30 mal soviel als bei intensivstem Betrieb in der Bleikammer. Diese hohe Produktionskraft des Glover beruht einmal auf der hohen Temp., die in ihm herrscht, weiter darauf, daß er die an SO_2 reichsten Gase enthält, drittens, worauf schon LUNGE hingewiesen hat, in der Abkühlung von innen heraus durch Berieselung mit k. Schwefelsäure, wodurch sich der Glover der oberen Temperaturgrenze der beim Kammerprozeß vorgehenden Rkk. — die obere Temperaturgrenze dürfte ziemlich tief, etwa bei 120–150° liegen — gut anpaßt; es ist wohl der Hauptvorzug, den der Glover als Schwefelsäureproduzent vor der Kammer hat, die im wesentlichen auf die Wärmeausstrahlung durch die Wände angewiesen ist. — Der Vf. verspricht sich von der Übertragung dieser Abkühlung von innen heraus auf alle Gase des Kammer-systems die gute Folge, daß sie dann auf kürzerem Weg als bisher zu Ende reagieren werden. Man muß dazu die Konzentration der zur Kühlung bestimmten Schwefelsäure der Zus. der Gase anpassen, etwa solche von 48° Bé. wählen und eine sehr große Menge S., für ein System von 15000 kg etwa 250000 kg in 24 Stdn. zur Verdünnung auf 48° Bé. und dann zur Kühlung, Zerstäubung oder Berieselung verwenden. Beim Ersatz der Wasserverstäubung durch Schwefelsäurekühlung wird zugleich der bei verd. Schwefelsäure, also leicht bei Wasserverstäubung, eintretenden abnormen B. von Stickoxydul u. den dadurch veranlaßten Salpeterverlusten entgegengearbeitet. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1182 bis 1185. 11/6. Ludwigshafen. Vortrag auf d. VII. Internat. Kongreß in London.)

BLOCH.

H. Friedrich, *Über Konzentration von Schwefelsäure*. (Nachtrag zu Chem.-Ztg. 33. 478; C. 1909. I 2030). Der Vf. schlägt vor, zwecks Konzentration des Destillates hinter der Konzentrationsanlage, ganz gleich welchen Systems, ein Türmchen einzuschalten, ähnlich dem Gloverturn, das mit Steinen gefüttert u. mit Füllkörpern oder Normalsteinen ausgesetzt ist, diesen Turm von oben mit Kammer-säure zu berieseln, u. zwar nur so stark, daß die aus dem Turm abziehenden Gase eine Temp. von 100° haben. Bei dieser Temp. kann in der Hauptsache W. entweichen, und die Wärme des Eintrittsgases wird gleichzeitig zum Konzentrieren ausgenutzt. Außerdem hat die vom Turm ablaufende S., welche dann in die Konzentration eingeführt wird, gleich eine Temperatur von 100°. (Chem.-Ztg. 33. 634. 12/6.)

BLOCH.

Georges Charpy, *Über die Abscheidung von Graphit in dem unter Druck erhitzten weißen Gußeisen*. Vf. hat in einem von ihm konstruierten, im Original genau beschriebenen u. schematisch abgebildeten App. Gußeisen mit 3% Kohlenstoff und 4% Ni, bezw. mit 3% Kohlenstoff u. 2% Si, bezw. Eisencarbid unter einem Druck, welcher bei verschiedenen Vers. 15000 Atm. erreichte, auf 600—1200° erhitzt u. nachher bei allen Proben, die lange genug erhitzt worden waren, Graphit gefunden. Die Graphitmenge war um so besträchtlicher, je intensiver die Erhitzung gewesen war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1767—69. [28/6.*]) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Befreiung des Weins von schwefligem Geschmack*. Die Anwendung von metallischem Kupfer hierzu nach GIMEL (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 478; C. 1909. I. 1051) ist gefährlich für den Geschmack u. den Trinker. H_2O_2 greift zu energisch Alkohole u. Farbstoffe an. Das einzige geeignete Mittel ist schweflige Säure. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 986. 10/4. Lima.) BLOCH.

A. Dondain, *Zur Geschichte der Türkischrotöle*. Gegenüber WUTH (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 141; C. 1909. I. 2033) hält Vf. daran fest, daß die Priorität der Erfindung der aus Ricinusöl erzeugten Türkischrotöle FRIEDRICH STORCK zuzusprechen sei. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 175—76. 1/6.) HENLE.

B. Wuth, *Zur Geschichte des Türkischrotöles*. Erfindung und Einführung des Ammoniak-Türkischrotöles rührt von FRITZ STORCK her; die Erfindung und Einführung des Natron-Türkischrotöles geschah schon früher durch A. WUTH sen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 201. 1/7.) HENLE.

W. G. Schaposchnikow, *Studien über Färbeerscheinungen*. (I. Mitteilung.) Es werden eine Reihe neuer Veröffentlichungen über Färbeprozesse in Aussicht gestellt. Die Arbeiten unterscheiden sich von anderen, das gleiche Gebiet behandelnden Unterss. dadurch, daß das Färben unter Bedingungen ausgeführt wird, welche denen der technischen Verf. möglichst nahe kommen, daß das zu färbende Material durch sukzessive Behandlung mit Lösungsmitteln vollständig gereinigt wird, daß die Farbstoffe gleichfalls nur in reinem Zustande verwendet werden, und daß die Best. des auf der Faser fixierten Farbstoffs nach genauen quantitativen Methoden geschieht, zu welchem Zwecke in erster Linie Farbstoffe gewählt werden, die viel Halogen oder Schwefel enthalten, so daß auf der gefärbten Faser S oder Halogen als $BaSO_4$ oder Halogensilber bestimmt und so die fixierte Farbstoffmenge ermittelt werden kann. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 187—88. 15/6. 199—201. 1/7. Kiew.) HENLE.

Frédéric Reverdin, *Neue Farbstoffe*. Übersicht mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Forts. von Moniteur scient. [4] 23. I. 14; C. 1909. I. 473.) (Moniteur scient. [4] 23. II. 431—41. Juli.) BLOCH.

A. Granger, *Photographie*. Übersicht über den Stand und die Neuigkeiten. (Moniteur scient. [4] 23. I. 361—82. Juni.) BLOCH.

Chr. Bolz, *Über die Wirtschaftlichkeit von Vertikalofenanlagen und ein neues Großvertikalofensystem*. Auf Grund einer Zusammenstellung der Anlage- und Betriebskosten der verschiedenen modernen Ofensysteme kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Vergasung in vertikalen Retorten oder Kammern nach dem heutigen Stand der Gastechnik allen anderen Ofensystemen überlegen ist. Immerhin haften den

Vertikalöfen in der von der Dessauer Vertikalofengesellschaft gebaute Ausführung noch gewisse Mängel an, denen Vf. durch eine neue, von der Dessauer Konstruktion abweichende Ofenkonstruktion abgeholfen hat. Eine solche Anlage ist auf dem städtischen Gaswerk in Triest von der Stettiner Schamottefabrik erbaut worden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 591—96. 3/7. Budapest.) HENLE.

H. Schlegel, *Schutz gegen Selbstentzündung des Benzins*. Es wurde untersucht, durch welche Mittel zuverlässig eine Entzündung des Benzins durch elektrische Funkenentladung zu hindern sei. Dabei zeigte sich, daß die Erdung der Apparate die wirksamste Schutzmaßregel vorstellt. Sie verdient vor dem Zusatz von benzinlöslichen Seifen, wie Richterol und dergl., noch deshalb den Vorzug, weil sie leicht der Kontrolle unterstellt werden kann. (Chem.-Ztg. 33. 672. 19/6. Städt. Unters.-Anstalt f. Nahrungs- u. Genußmittel Nürnberg.) BLOCH.

Patente.

Kl. 4a. Nr. 212255 vom 23/10. 1908. [26/7. 1909].

Grüner & Grimberg, G. m. b. H., Bochum, *Cereisenzündung für Grubensicherheitslampen*. Bei der bisherigen Cereisenzündung, welche durch Reibung zwischen einem harten Körper (geraute Stahlscheibe od. dgl.) und einem Cereisenstück erzeugt wird, verbrennt ein großer Teil der abgeriebenen Cereisenstücke nicht oder nur unvollkommen, und diese sich in der Grubenlampe ansammelnden Teilchen bilden eine große Gefahr, indem sie bei gelegentlichen Stößen u. Erschütterungen in den erhitzten Drahtkorb gelangen, hier zur Entzündung gelangen u. Explosionen verursachen. Um diese gefahrbringende Ansammlung losgelöster, unverbrannt gebliebener Cereisenstücke zu verhindern, wird gemäß vorliegender Erfindung eine sichere und vollkommene sofortige Verbrennung aller abgeriebenen Cereisenteilchen im Entstehungsmoment dadurch bewirkt, daß ihnen eine hierzu genügende, bezw. überschüssige Menge Sauerstoff mittels eines festen *Sauerstoffträgers*, wie Brauneisenstein, chloresäures Kalium, geboten wird. Zu diesem Zweck kann z. B. das Cereisenstück hohl ausgebildet u. mit dem Sauerstoffträger ausgefüllt werden; auch kann das Cereisen mit dem Sauerstoffträger innig vermischt werden, so daß in dem festen Zündkörper Cereisen und Sauerstoffträger in feinsten Verteilung unmittelbar benachbart liegen.

Kl. 10a. Nr. 212332 vom 7/12. 1905. [28/7. 1909].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren, bei der Verkokung von Brennstoffen Zersetzungen der gasförmigen Destillationsprodukte im Ofen durch beschleunigtes Abführen derselben aus der Verkokungskammer mittels in diese unter Druck eingeleiteter Gase zu verhüten*. Gemäß vorliegendem Verf. werden bei der Verkokung von Brennstoffen Zersetzungen der gasförmigen Destillationsprodd. im Ofen durch beschleunigtes Abführen derselben aus der Verkokungskammer mittels in diese unter Druck eingeleiteter Gase dadurch verhütet, daß ein Teil der gekühlten Destillationsgase selbst, nach Befreiung von den Nebenprodd., in die Verkokungskammer zurückgeführt wird. Hierdurch wird erreicht, daß man infolge Nichtbeeinflussung der Zusammensetzung der Destillationsgase bei der Spülung und gleichzeitigen Kühhaltung der Zone über der Kohlefüllung in bezug auf die einzuführenden Gasmenge unbeschränkt ist.

Kl. 12i. Nr. 212423 vom 20/4. 1907. [30/7. 1909].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H. Berlin, Bitterfeld, Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure aus den bei der Behandlung von Luftstickstoff im elektrischen Ofen gewonnenen verdünnten Stickstoffoxydluftgemischen. Zur Gewinnung einer möglichst konz. Salpetersäure aus Luftstickstoff werden nach diesem Verf. den im elektrischen Ofen in üblicher Weise erhaltenen verd. Stickstoffoxydluftgemischen die Stickstoffoxyde durch ein schwach basisches Oxyd, wie Zink-, Kupfer-, Magnesium-, Bleioxyd, entzogen, hierauf durch Erhitzen der gebildeten Verb. event. im Vakuum ausgetrieben und so in konz. Form auf Salpetersäure in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Kl. 12q. Nr. 212389 vom 12/4. 1908. [30/7. 1909].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, Verfahren zur Darstellung von Guajacol-5-sulfosäure ($OH:O \cdot CH_3:SO_3H = 1:2:5$) und deren Salzen. Nach Pat. 188506 (vgl. C. 1907. II. 1467) entstehen bei der Sulfurierung von Guajacol zwei Sulfosäuren, von denen sich die als Guajacol-o-sulfosäure bezeichnete als die m-Säure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2731 u. 2773) erwiesen hat. Nach vorliegendem Verf. wird nun diese S. allein und frei von Guajacol-p-sulfosäure erhalten, wenn man an Stelle von Guajacol die Acidylguajacole sulfuriert, die entstandenen *Acidylguajacol-5-sulfosäuren*, z. B. die aus Guajacolcarbonat gewonnene *Guajacolcarbonat-sulfosäure* (F. 115—117°), die *Acetylguajacolsulfosäure* (nicht isoliert) oder die *Benzoylguajacolsulfosäure* (*Kaliumsalz* farblose feinnadelige, in W. ll. Krystalle) verseift u. nach Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure und gegebenenfalls der aus der Hydroxylgruppe des Guajacols abgespaltenen SS. Guajacol-5-sulfosäure, bezw. deren Salze in bekannter Weise isoliert.

Kl. 12q. Nr. 212422 vom 26/5. 1907. [31/7. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Darstellung von bromacidylierten Salicylsäuren. Gemäß vorstehender Erfindung erhält man *Bromacidylsalicylsäuren*, wenn man Salicylsäuren und deren Salze mit den *Chloriden, Bromiden oder Anhydriden bromierter Säuren der Fettreihe*, zweckmäßig bei Ggw. eines säurebindenden Mittels, z. B. einer tertiären Base, *Dimethylanilin*, behandelt.

Bromacetylsalicylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \end{matrix}$ mittels Bromacetylbromid in Ggw.

von Dimethylanilin, aus Bzl. weißes, geruchloses, in k. W. und in Bzl. wl., in der Wärme leichter l., beim Kochen mit W. zersetzliches Krystallpulver von säuerlichem Geschmack, F. 136—137°, gibt mit Eisenchlorid, falls sie ganz frei von Salicylsäure ist, keine Färbung. — *α -Brompropionylsalicylsäure*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$,

mittels *α -Brompropionylbromid*, aus Bzl. umkrystallisiert, F. 106—107°, sonst ähnlich der vorigen. — *Tribromacetylsalicylsäure*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Br})_3 \end{matrix}$, mittels Tribrom-

acetylbromid, aus Bzl. weißes, feines, krystallinisches Pulver, F. 170—171° mit vorherigem Erweichen, sonstige Eigenschaften wie die vorigen; wird vom Magen anstandslos vertragen selbst da, wo Acetylsalicylsäure nicht mehr vertragen wurde, und zeigt stärkere physiologische Wrkgg.

Die Bromacidylsäuren haben, wahrscheinlich infolge ihres Bromgehaltes, besonders in denjenigen Krankheitsfällen eine bessere Wrkg. als Acetylsalicylsäure, wo es sich um die Bekämpfung schmerzhafter Affektionen handelt, die mit leichten Erregungszuständen, Schlaflosigkeit etc., verbunden sind.

Kl. 18b. Nr. 212294 vom 9/8. 1905. [27/7. 1909].

Paul Gredt, Luxemburg, *Verfahren zum Reinigen von Roheisen unter Verwendung von Eisenoxydverbindungen im elektrischen Induktionsofen*. Dieses Verf. zum Reinigen von Roheisen unter Verwendung von Eisenoxydverb. im elektrischen Induktionsofen besteht darin, daß das zu verarbeitende Roheisen in der beim Talbotverf. bekannten Weise in ein im Ofen vorhandenes überoxydiertes Eisenbad gegossen wird. Dabei können mit den in größerer Menge zugeführten oxydierenden Zuschlägen Reduktionsmittel in das Bad eingeführt werden, wodurch die Ausbeute beträchtlich erhöht wird.

Bibliographie.

- Arnold, C.**, Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich u. a. Pharmakopöen. 13. Auflage. Hamburg 1909. 8. Leinenband. Mark 7.
- Arrhenius, S.**, Theorien der Chemie. Nach Vorlesungen an der Universität von Kalifornien zu Berkeley. Übersetzt von **A. Finkelstein**. 2., neubearbeitete u. vermehrte Auflage. Leipzig 1909. gr. 8. 242 SS. Mark 7,50.
- Boyer, J.**, La synthèse des Pierres Précieuses. Paris 1909. 8. 32 pg. av. 6 planches et 6 figures. Mark 2,50.
- Brunswig, H.**, Explosivstoffe. Auf Grund des in der Literatur veröffentlichten Materials bearbeitet. Leipzig 1909. (Aus **BREDIGS** Handbuch der angewandten physikalischen Chemie.) gr. 8. XII u. 177 SS. mit 45 Figg. Mark 8.
- Buschmann, J. O. v.**, Das Salz, dessen Vorkommen und Verwertung in sämtlichen Staaten der Erde. Band I: Europa. Leipzig 1909. Lex. 8. XIV. u. 768 SS. Mark 26.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1909. 782 u. 522 SS. Mark 46.
- Facchini, S.**, L'industria delle Materie Grasse. Parte I: Grassi e Cere. Parte generale e analitica. Milano 1909. 12. 674 pg. Mark 5,50.
- Fritsch, J.**, Fabrication des Engrais chimiques. Paris 1909. gr. in-8. 543 pg. av. 4 planches et 69 figures. Mark 16.
- Gallo, G., e Morelli, G.**, Farmacopea Italiana ossia dizionario di Farmacia e Therapeutica. 3. edizione, riveduta ed arricchita da **C. O. BARBERIS**. Volume II: I—Z. Torino 1908. 8. 1700 pg. c. figure.
- L'opera completa. 2 volumi c. fig.
- Glafey, H.**, Rohstoffe der Textilindustrie. Leipzig 1909. 8. 144 SS. mit 47 Figuren. Mark 1.
- Glikin, W.**, Biochemisches Taschenbuch. Hilfsbuch für Biologen, Nahrungsmittel- u. Agrikulturchemiker, Pharmazeuten etc. Berlin 1909. 8. XII u. 348 SS. Lederband. Mark 8,50.
- Greenwell, A., and Elsdon, J. V.**, Analyses of British Coals and Coke and Characteristics of the chief Coal-seams worked in the British Isles. 3. edition. London 1909. 4. cloth. Mark 10,50.
- Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere.** Unter Mitwirkung von **G. BREDIG, J. LOEB, R. TIGERSTEDT** u. a. herausgegeben von **C. Oppenheimer**. (4 Bände.) Band I: Chemische Baustoffe der tierischen Substanz. Jena 1909. gr. 8. XXIV u. 932 SS. mit 43 Figg. Mark 30.
- Hawk, P. B.**, Practical Physiological Chemistry. 2. edition. London 1909. roy. 8. cloth. Mark 16,50.

- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der Organischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 7., verbesserte Auflage. Leipzig 1909. gr. 8 mit Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Ipatjew, W.**, Kursus der Organischen Chemie. 2. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1909. 8. 378 SS. mit Figuren. Mark 7,50.
- Joly, J.**, Radioactivity and Geology. Account of the influence of Radioactive Energy on Terrestrial History. London 1909. 8. XV and 287 pg. with 6 plates and 3 figures. cloth. Mark 7,80.
- Jüptner, H. v.**, Heat Energies and Fuels. London 1909. 8. cloth. Mark 12,80.
- Kausch, O.**, Die Kohlensäure, ihre Herstellung und Verwendung. Hannover 1909. 12. 156 SS. mit 47 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Kilian, H.**, Chemisches Praktikum für Mediziner. 2. Auflage. München 1909. 8. 79 SS. Gebunden. Mark 2,40.
- Kossel A.**, Die Probleme der Biochemie. Heidelberg 1908. 4. 19 SS.
- Lavori e Riviste di Chimica e Microscopia clinica.** (Revue der klinischen Chemie und Mikroskopie.) Herausgegeben von **L. Zoja**. (Redaktion für Deutschland: **MEINERTZ**.) Parma. 8. — Anno I 1909 (12 fascicoli). Mark 24.
- Le Bon, G.**, Die Entwicklung der Materie. Nach der 12. Französischen Ausgabe übersetzt von **M. IKLÉ**. Leipzig 1909. gr. 8. 307 SS. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 4,80.
- Lee, G.**, Experimental Chemistry. Textbook, with descriptive notes, of general Inorganic Chemistry. Philadelphia 1909. 8. 433 pg. with 57 illustr. bd. Mark 7,50.
- Lehner, S.**, Die Tintenfabrikation. 6., erweiterte Auflage. Wien 1909. 8. 260 SS. mit 6 Figuren. Mark 3.
- Lewkowitsch, J.**, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. 4. edition, rewritten and enlarged. 3 volumes. London 1909. 8. 562, 828 and 416 pg. cloth. Mark 52.
- Loebe, R.**, Die Beseitigung städtischer Abwässer, mit besonderer Berücksichtigung der Berliner Abwässerfrage. Berlin 1909. 8. Mark 1.
- Lorenz, B., und Kaufler, F.**, Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1909. (Aus **BREDIGS** Handbuch der angewandten physikalischen Chemie.) gr. 8. 90 SS. mit 17 Figg. Mark 3,60.
- Lueger, O.**, Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. 2., neu bearbeitete Auflage. (8 Bände.) Band 7 (Papierfärberei-Schwefelsäure). Stuttgart 1909. Lex. 8. 848 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Halbfranzband. Jeder Band Mark 30.
- Luhmann E.**, Kakao und Schokolade. Ausführliche Beschreibung der Herstellung aller Kakaopräparate. Hannover 1909. 8. 210 SS. mit 68 Figg. Mark 4.
- Matthews, J. M.**, Laboratory Manual of Dyeing and Textile Chemistry. New York 1909. 8. 383 pg. cloth. Mark 17,50.
- The Textile Fibres. Their physical, microscopical and chemical properties. New-York 1909. 8. with figures. cloth. Mark 20.
- Meinecke, G.**, Zuckeruntersuchungen am Pangani. Vegetationsbilder von **O. Warburg**. 2. Auflage. Berlin 1909. gr. 8. 202 SS. mit Kartenskizze u. 40 Abbildungen. Mark 2,50.
- Die **Methoden der Organischen Chemie**. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von **K. ARNDT, BUCHERER, DENNSTEDT** u. a., herausgegeben von **T. Weyl**. (2 Bände.) Lieferung 5 (Band II. Liefg. 2): **Stoermer, K.**, Reduktion. Leipzig 1909. gr. 8. S. 135—256. Mark 3,20.
- Miller, W. v., und Kiliani, H.**, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. 6. Auflage. München 1909. 8. 654 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel u. 92 Figg. Mark 10.

- Minet, A.**, *Le Four Electrique, son origine, ses transformations et ses applications.* Fascicule 3: Travaux récents; le four Clerc-Minet; galvanométrie; pyrométrie; l'arc voltaïque. Paris 1908. gr. in-8. av. 22 figures. Mark 2,50.
Fascic. 1. 1905. 74 pg. avec portraits et fig. Mark 4. — Fascic. 2 en préparation.
- Morel, A.**, *Précis de Technique chimique à l'usage des laboratoires médicaux.* Paris 1909. 8. 839 pg. av. 2 planches et 160 figures.
- Mumby, A. E.**, *Introduction to the Chemistry and Physics of Building Materials.* London 1909. 8. 366 pg. cloth. Mark 6,50.
- Oesterle, O. A.**, *Grundriß der Pharmakochemie.* Berlin 1909. gr. 8. XI und 526 SS. Leinenband. Mark 17,50.
- Oppenheimer, C.**, *Grundriß der Organischen Chemie.* 6. Auflage. Leipzig 1909. 8. 145 SS. Leinenband. Mark 2,80.
Grundriß der Anorganischen Chemie. 5. Auf. 1908. 172 SS. Leinenband. Mark 3,50.
- Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften.** Herausgegeben von **M. J. v. Oettingen.** Nr. 170. Leipzig 1909. 8. 95 SS. mit 4 Figuren. kart. Mark 1,80.
Inhalt: **Wurtz, A.**, *Abhandlung über die Glykole.* Übersetzt von **M.** und **A. Ladenburg.**
- Otto, L.**, *L'industrie des Parfums d'après les théories de la Chimie moderne.* Paris 1909. 8. 553 pg. av. 1 portrait et figures. Mark 19.
- Parsons, C. L.**, *Chemistry and Literature of Beryllium.* London 1909. 8. cloth. Mark 8,80.
- dal Piaz, A.**, *Weinbereitung und Kellerwirtschaft.* 5., vermehrte Auflage. Wien 1909. 8. 432 SS. mit 101 Figuren. Mark 4.
- Ramsay, W.**, *Essays, Biographical and Chemical.* London 1908. 8. 254 pg. cloth. Mark 7,80.
Cont.: The great London Chemists; **BLACK**; Lord **KELVIN**; **BERTHELOT**; **BECQUEREL RAYS**; what is an element? Radium and its products; etc.
— *Vergangenes und Künftiges aus der Chemie.* Biographische u. chemische Essays. Deutsche Ausgabe, mit autobiographischer Skizze, übersetzt von **W. Ostwald.** Leipzig 1909. gr. 8. 296 SS. mit 1 Bildnis. Mark 8,50.
- Redgrove, St.**, *On the calculation of thermochemical Constants.* London 1909. VIII u. 102 pg. cloth. Mark 6,20.
- Roth, W. A.**, *Exercises in Physical Chemistry.* Authorised translation by **A. T. Cameron.** London 1909. 8. 208 pg. cloth. Mark 6,20.
- Schimpf, H. W.**, *Manual of Volumetric Analysis.* 5. edition, rewritten. New York 1909. 8. 745 pg. with 102 figures. cloth. Mark 25.
- Sommerfeld, P.**, *Handbuch der Milchkunde.* Unter Mitwirkung von **A. BURR**, **H. NEUMANN**, **B. PROSKADER** u. a. Wiesbaden 1909. gr. 8. XIV u. 999 SS. mit 3 Tafeln und Figuren. Mark 20.
- Sprengstoffe.** — Bestimmungen über die Prüfung von Sprengstoffen. Berlin 1909. Lex. 8. 24 SS. Mark 1,20.
- Sudborough, J. J., and James, T. C.**, *Practical Organic Chemistry.* London 1909. 8. 396 pg. cloth. Mark 5,20.
- Vogel, H. W.**, *Photographie.* Kurzes Lehrbuch für Liebhaber und Fachleute. 2., vermehrte Auflage, bearbeitet von **H. Spörl.** Braunschweig 1909. 8. XI u. 324 SS. mit 1 Bildnis, 2 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 2,50.
- Wilbrand, F.**, *Leitfaden für den methodischen Unterricht in der Chemie.* 9. Auf. Hildesheim 1909. 8. 256 SS. Gebunden. Mark 4,20.