

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 8.

25. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. v. Waldheim, *Die Zukunft der Chemie*. Der Vf. bespricht einen Vortrag von Prof. BANCROFT, in welchem dieser versucht, zu zeigen, daß Physik, Technik, Geologie, Biologie und Medizin Unterabteilungen der Chemie sind. Die Zukunft der Chemie wird darin bestehen, daß sie aus einer gleichgestellten Wissenschaft in eine dominierende sich umwandeln wird. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 241—42. 22/5.)
BLOCH.

G. Oddo und E. Scandola, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure. Zweite Mitteilung. Erwiderung an A. Hantzsch*. (Gazz. chim. ital. 39. I. 569—84. 13/7. — C. 1909. I. 1734.)
BLOCH.

J. Stark, *Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen*. (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn Kohlschütter. S. 94.) Die kinetische Energie eines Kanalstrahlenteilchens ist unter sonst gleichen Umständen unabhängig von der M. des Teilchens, dagegen kann die von dem Teilchen abgegebene Energie nach den Stoßgesetzen von seiner M. abhängen. Die Erscheinungen sind zu kompliziert, als daß vorläufig eine genaue Unters. der Abhängigkeit von Zerstäubung u. Kathodenfall aussichtsvoll erscheinen könnte. Die chemische Natur des Zerstäubungsvorganges ist keineswegs erwiesen, vielmehr scheint aus den Verss. KOHLSCHÜTTERS hervorzugehen, daß verschiedene Metalle durch Atomstrahlen aus verschiedenen Gasen bei gleicher Stromstärke und gleichem Kathodenfall nicht in einfachen multiplen Proportionen zerstäubt werden. Auch bei Werten des Kathodenfalles, die unterhalb des von KOHLSCHÜTTER angegebenen Schwellenwertes liegen, tritt eine wenn auch geringe Zerstäubung ein. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 509—12. 15/7. [5/6.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.)
SACKUR.

Franz Fischer, *Über Kathodenzerstäubung. Einige Worte zur Mitteilung 5 des Herrn Kohlschütter*. (S. 94.) Die Schlußfolgerung KOHLSCHÜTTERS betreffend die chemische Natur des Zerstäubungsvorganges wird einer Kritik unterzogen, der dieselbe nicht Stand halten kann. Vor allem erscheint die von KOHLSCHÜTTER den einzelnen Metallen zugeschriebene Wertigkeit als willkürlich. Die Verss. sind nicht genau genug, um z. B. eine Vierwertigkeit von Nickel beweisen zu können. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 512—13. 15/7. [8/6.] Berlin.)
SACKUR.

A. H. W. Aten, *Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen. Erste Mitteilung*. R. LORENZ hat gefunden, daß einige Metalle, Blei, Cadmium, Wismut in ihren geschmolzenen Halogensalzen löslich sind. Hier soll untersucht werden, wie sich eine solche Metallsg. gegen den elektrischen Strom verhält, wie groß ihre Leitfähigkeit in Abhängigkeit von ihrer Konzentration ist, für welchen Anteil die Leitfähigkeit elektrolytisch, durch Ionen besorgt, und für

welchen Anteil sie metallisch, durch Elektronen besorgt ist, u. versucht soll werden, aus dem Verhalten der Lsgg. gegen den elektrischen Strom etwas über ihre Natur zu erfahren. Aus allen möglichen Beispielen wurde das System *Wismutchlorid—Wismut* zur näheren Unters. gewählt, weil hier die Mischbarkeit relativ groß ist, und Salz sowohl wie Metall niedrig schmelzen. Eine unangenehme Komplikation verursacht hier allerdings die B. des *Wismutsubchlorids*, BiCl .

Zur Best. der Leitfähigkeit wurde wie gewöhnlich die Wechselstrommethode benutzt, unter Anwendung des von LORENZ u. KALMUS (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 17; C. 1907. I. 1659) angegebenen Prinzips, die Fl. in eine Capillare einzuschließen, um dem zu messenden Widerstand eine geeignete Größe zu erteilen. Das BiCl_3 wurde im App. selbst aus Bi und Cl₂ dargestellt. Alle Feuchtigkeit mußte ausge-

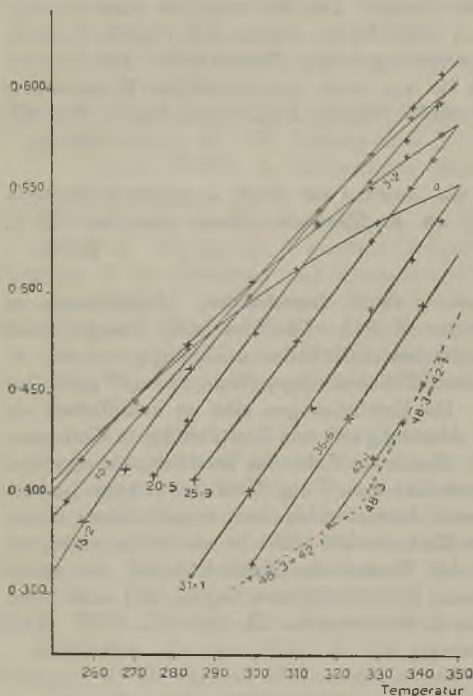
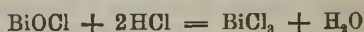


Fig. 17.

der Temperaturkoeffizient zu, u. zwar bei höherer Temp. mehr als bei niedriger. Bei sehr hohem Bi-Gehalt sind die Kurven fast gerade. Wird die spez. Leitfähigkeit als Funktion der Zus. für verschiedene Temp. gezeichnet, so fallen die Kurven bei niedriger Temp. immer, bei höherer Temp. aber steigen sie anfangs, um später wieder zu sinken. Die Stelle des Maximums verschiebt sich bei höherer Temp. nach der Seite des höheren Bi-Gehalts. Die gestrichelte Linie in der Figur ist die sog. „Grenzkurve“, d. i. die Summe derjenigen Punkte, über die hinaus man trotz fortwährenden Bi-Zusatzes keine Veränderung der Leitfähigkeit mehr beobachtet, weil die Mischungen schließlich nicht mehr homogen sind. Bei Temp. unter 320° scheidet sich festes BiCl ab, bei Temp. über 320° spaltet sich die Mischung in 2 Fl., eine Bi- oder BiCl -reiche u. eine arme Fl.

geschlossen werden, weil die Leitfähigkeit des BiCl_3 durch sie stark heruntergedrückt wird, und sich außerdem BiOCl bildet und ausscheidet. Um beim Öffnen des App. sich bildendes BiOCl wieder zu zersetzen, konnte Salzsäure eingeleitet werden, zur Vertreibung aber des nach der Gleichung:



entstehenden W. diente ein Strom von CO_2 , der auch die ebenfalls zur B. von BiOCl Anlaß gebende Luft aus dem Apparat verdrängte. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen für BiCl_3 , rein u. mit wechselnden Zusätzen von Bi, bei verschiedenen Temp. sind tabellarisch und graphisch übersichtlich dargestellt. Nebenstehend (Fig. 17) sind die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Mischungen als Funktionen der Temp. wiedergegeben. Die Zahlen an den Kurven bedeuten den Prozentgehalt des BiCl_3 an Bi. Für reines BiCl_3 ist der Temperaturkoeffizient bei niedriger Temp. groß u. nimmt bei höherer Temp. ab. Mit dem Zusatz von Bi nimmt

Für die Bi-reichen Mischungen wurden die Leitfähigkeitsmessungen in besonders konstruierem App. vorgenommen. Die Erscheinungen gestalteten sich hier einfacher als an der Seite von BiCl_2 . Zusatz von BiCl_3 verursacht eine stetige Abnahme des Leitvermögens, der Temperaturkoeffizient aber scheint bei zunehmendem BiCl_3 -Gehalt im absoluten Wert etwas zu sinken, also weniger negativ zu werden. Mischungen mit mehr als 98,92 Mol.-% Bi konnten nicht mehr untersucht werden, weil sich der Widerstand wohl infolge Ausscheidens von BiCl bei Temp. unterhalb 300° ganz unregelmäßig veränderte. Aus seinen Bestst. berechnet Vf. die Leitfähigkeit des geschmolzenen Bi bei 353° zu $0,757 \cdot 10^4$.

Außer der Leitfähigkeit k der Bi-BiCl_3 -Mischungen wurde auch noch die Viscosität η bestimmt, um zu sehen, ob mit dem gefundenen Maximum der Leitfähigkeit ein Minimum der Viscosität zusammenfiel. Es zeigt sich aber, daß zwischen beiden Größen keine einfache Beziehung besteht. Für eine Mischung gegebener Zus. nimmt zwar bei steigender Temp. k zu, η ab, das Prod. $k \cdot \eta$ ist aber nicht konstant, sondern nimmt bei zunehmender Temperatur ab. Vergleicht man Mischungen verschiedener Zus. bei einer konstanten Temp. miteinander, so zeigt sich, daß bei niedriger Temp. k mit zunehmendem Bi-Gehalt ab- η zunimmt, bei höherer Temp. aber nimmt η mit zunehmendem Bi-Gehalt immer zu, während k erst zu-, dann abnimmt.

Die Deutung des Verlaufs der Leitfähigkeitskurven der Bi-BiCl_3 -Mischungen wird durch die Tatsache erschwert, daß diese Mischungen außer BiCl_3 und Bi eine unbekannte Menge BiCl enthalten können. Aus dem von EGGINK (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 449) gegebenen Zustandsdiagramm geht hervor, daß man bei den Lsgg. von Bi in BiCl_3 die Ggw. von Bi, BiCl und BiCl_3 annehmen darf und nur, wenn sehr wenig Bi dem BiCl_3 zugesetzt worden ist, sie als Lsgg. von BiCl in BiCl_3 auffassen muß. Die Leitfähigkeit des BiCl hätte allerdings einen sehr großen Temperaturkoeffizienten, was aber nicht unmöglich erscheint, wenn man bedenkt, daß die in Betracht kommenden Temp. zum größten Teil unterhalb des F. des BiCl liegen. Der Verlauf der Kurven erklärt sich dann aus der Annahme, daß ein Zusatz von metallischem Bi zu BiCl oder BiCl_3 dessen Leitvermögen erniedrigt. Wenn man Bi zu BiCl_3 setzt, so wird die erste Menge BiCl bilden, bei größerer Menge Bi bleibt dies teilweise unverbunden in der Fl. bestehen. Weil nun die Leitfähigkeit bei niedriger Temp. sowohl durch BiCl als auch durch Bi erniedrigt wird, so wird die Leitfähigkeitskurve bei niedriger Temp. stets mit zunehmendem Bi-Gehalt sinken. Bei höherer Temp. aber erhöht BiCl die Leitfähigkeit, und Bi erniedrigt sie. Während also anfangs die Leitfähigkeitskurve mit zunehmendem Bi-Gehalt steigen muß, wird sie bei größerem Bi-Gehalt, wo eine beträchtliche Menge Bi in der Fl. anwesend ist, sinken.

Daß die Lsg. des Metalls Bi in seinem Salz dessen Leitvermögen erniedrigt, ist nur möglich, wenn die Elektronen des Metalles, deren große Beweglichkeit die große Leitfähigkeit verursacht, nicht in die Lsg. übergehen, wenn also das Kennzeichnende des metallischen Zustandes verschwindet. Eine entsprechende Deutung findet die Erniedrigung des Leitvermögens von Bi durch BiCl_3 . Es verschwinden eine gewisse Anzahl Elektronen, an deren Stelle negative Cl-Ionen treten mit viel geringerer Beweglichkeit. Außerdem läßt sich aber aus den Werten der Leitfähigkeit berechnen, daß das BiCl zu höchstens rund 10^{-3} bis 10^{-4} in Ionen zerfallen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 641—71. 8/6. [Febr.] Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Anton Lonius, *Die Abhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis*. Die Abhandlung, die auf Vers. von dem Vf. u. den Herren R. Schmidt, O. Jackmann u. R. Deutsch beruht, befaßt sich mit folgender Fragestellung:

Ist der Gasdiffusionskoeffizient eine Konstante, u. ändert er sich mit dem Mischungsverhältnis, bezw. Dichtigkeitsgefälle? STEFAN u. MAXWELL haben sich für die Konstanz entschieden, während nach O. E. MEYER der Diffusionskoeffizient als Funktion des Mischungsverhältnisses aufzufassen ist. Die Verss. der Vf. wurden mit Gemischen von *Wasserstoff-Sauerstoff*, *Wasserstoff-Stickstoff*, *Stickstoff-Sauerstoff*, *Wasserstoff-Kohlensäure*, *Helium-Argon* angestellt, die Apparatur ist bereits von SCHMIDT beschrieben worden. (Ann. der Physik [4] 14. 801; C. 1904. II. 758.) Die Verss. zeigen sämtlich eine deutliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis. Die größten Differenzen betragen etwa 8%. Die O. E. MEYERSche Theorie ist also qualitativ bestätigt und vermag auch den Sinn der Abweichung wiederzugeben. Doch erweist sie sich zur Darst. der quantitativen Verhältnisse als ungeeignet. Die vorliegenden Verss. sind zur Aufstellung und Prüfung einer neuen quantitativen Theorie noch nicht ausreichend. (Ann. der Physik [4] 29. 664—78. 6/7. [26/4.] Halle a. d. S. Phys. Inst.) SACKUR.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf unter 0°*. Die alten REGNAULTSchen Messungen des Dampfdruckes von *Wasser* und *Eis* unter 0° sind ungenau, und die neueren Werte von JUHLIN (Bih. till. K. Svenska Vet.-Akad. Handl. 17. Afd. I. No. 1 1891) und MARVIN (Extract No. 10 from Annual Report of the Chief Signal Officer 1891. 351—83. Washington 1892) stimmen miteinander nicht überein. Die Vf. haben daher eine neue Best. dieser wichtigen Werte vorgenommen und den Dampfdruck von W. zwischen 0 und -16°, von Eis zwischen 0 und -68° sehr genau bestimmt. Sie verwandten eine statische Methode und maßen den Druck mit Hilfe des Neigemanometers von Lord RAYLEIGH (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 713; C. 1901. II. 450). Als Temperaturbäder dienten bis -21° Gemische von Eis mit verschiedenen Salzen, bis -50° eine Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure, in die ein elektrisch heizbares Alkoholbad eingesetzt war. Zur Herstellung konstanter Temp. kühlte man zunächst das Bad auf unterhalb -50°, heizte dann bis nahe an die gewünschte Temp. und ließ nach Ausschluß des Heizstromes Ausgleich eintreten. Zwischen -50 u. -70° wurde das Gemisch von Alkohol und Kohlensäure durch fl. Luft ersetzt. Die Versuchsergebnisse sind sehr genau u. lassen sich durch Gleichungen der HERTZschen Art von der Form $\log p = a - b \log T - \frac{c}{T}$ nicht ganz genau wiedergeben. Ebenso wenig streng gelten die Formeln von THIESEN (Ann. der Physik [3] 67. 690). Die Vf. geben daher ihre Werte in Tabellenform wieder; dagegen findet eine andere von THIESEN thermodynamisch abgeleitete Beziehung volle Bestätigung, nämlich die, daß der Unterschied der Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über W. und über Eis bei -11,7° ein Maximum haben muß. (Ann. der Physik [4] 29. 723—37. 6/7. [15/5.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

M. Moulin, *Über die „anfängliche Wiedervereinigung“ von Ionen, die von α -Teilchen in Gasen erzeugt werden*. Die vom Vf. beobachtete Tatsache, daß der Sättigungsstrom in Luft leichter zu erhalten ist, wenn man das elektrische Feld senkrecht zur Bahn der ionisierenden α -Strahlen anwendet, als wenn es parallel dazu angeordnet ist, spricht zugunsten der LANGEVINSchen Hypothese, nach welcher die intensive Wiedervereinigung der Ionen darauf zurückzuführen ist, daß diese Ionen nicht gleichförmig in dem Gasvolumen verteilt sind, sondern anfangs längs der Bahnen der α -Teilchen in größerer D. vorhanden sind. Der Vf. hat analoge Verss. mit *Kohlendioxyd* und mit *Wasserstoff* angestellt; im ersteren Fall ist die erwähnte Erscheinung viel ausgeprägter, im zweiten Falle sehr schwach. In beiden

Fällen stehen die beobachteten Resultate mit der angegebenen Theorie im Einklang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1757—59. [28/6.*])
BUGGE.

K. Försterling, *Über die Reflexion des Lichtes an natürlich aktiven Körpern*. Vgl. Physikal. Ztschr. 9. 782; C. 1909. I. 124. Die Formeln werden ausführlich abgeleitet und diskutiert. Verss. mit *Natriumchlorat*, *Rechtsquarz*, *Linksquarz* und *Turmalin* (in einem Bzl.-Schwefelkohlenstoffgemisch) bestätigen qualitativ die entwickelte Theorie vollkommen. (Ann. der Physik [4] 29. 809—32. 6/7. [11/6.] Göttingen.)
W. A. ROTH-Greifswald.

A. Byk, *Über die Differentialgleichung der umkehrbaren photochemischen Reaktion*. Der Vf. leitet seine früher (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 454; C. 1908. I. 2075) aufgestellte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit u. das Gleichgewicht bei der *Photopolymerisation des Anthracens* nochmals ausführlich u. streng ab. Es resultiert die früher vom Vf. zur Berechnung der Verss. von LUTHER u. WEIGERT gebrauchte integrierte Formel, die inzwischen für Toluol als Lösungsmittel durch neue Verss. von WEIGERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 853; C. 1909. I. 1137) innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler bestätigt worden ist. (Physikal. Ztschr. 10. 480—83. 15/7. [Juni.] Berlin. Inst. f. theor. Phys. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehrcke und **G. Leithäuser**, *Über Gitterkopien mit metallischer Oberfläche*. Um transparente Gitter in metallisch reflektierende zu verwandeln, kann man sie durch kathodische Zerstäubung mit einem gleichmäßigen dünnen Überzug von Platin oder dergl. überziehen. Man muß während des Zerstäubens in der Wasserstoffatmosphäre Fremdgase fernhalten, etwa durch Anschließen eines in fl. Luft tauchenden, mit Cocosnußkohle gefüllten Rohres; ferner muß der Gasdruck konstant, die Stromstärke nicht zu groß sein, und die zerstäubende Elektrode muß stets Kathode bleiben.

Die Vff. arbeiten mit ca. 5 Milliamp., wobei in den Sekundärstrom des Induktors außer dem Zerstäubungsapp. eine Ventilröhre eingeschaltet war, die ein mit CaO-BaO überzogenes Pt-Blech als Kathode enthält. Die Homogenität des Überzuges und die Lichtstärke bei der Verwendung als Reflexionsgitter sind überraschend gut. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 310—12. 30/7. [2/7.*] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.)
W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald, *Radioaktivität*. (Amer. Chem. Journ. 41. 515—57. — C. 1908. II. 8.)
JOST.

C. Barus, *Fehlen von Polarisation in künstlichen Nebeln*. Bei dem TYNDALL'schen Experiment mit in W. fein verteiltem Mastix ist die Vollständigkeit der Polarisation des rechtwinklig zum auffallenden Strahl reflektierten oder zerstreuten Lichtes auffallend. Der Vf. hat denselben Vers. mit dichten, künstlich erzeugten Nebeln angestellt u. findet, daß in diesem Fall die Polarisation fehlt. Die Einzelheiten sind chemisch kaum von Interesse und müssen im Original nachgelesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 402. Mai. Providence, R. S., Brown Univ.)
BUGGE.

Edward Charles Cyril Baly, **Katharine Alice Burke** und **Effie Gwendoline Marsden**, *Die Absorptionsspektren der Nitrate in Beziehung zur Ionen-theorie*. $\frac{1}{10}$ -n. wss., wss.-alkoh. und alkoh. Lsgg. von *Lithium-*, *Ammonium-* u. *Silbernitrat* zeigen bei Veränderung des Wassergehaltes der Lsgg. große Unterschiede in der Persistenz des *ultravioletten Absorptionstreifens* (HARTLEY, Journ. Chem. Soc. London 83. 221;

C. 1903. I. 862). Für alle drei Salze zeigt die Kurve Persistenz-Wassergehalt bei 3% W. im Lösungsmittel ein Minimum; die Kurve für LiNO_3 hat ferner bei ca. 50% W. ein zweites Minimum. Da aber die elektrischen Leitfähigkeiten derselben Lsgg. mit dem Wassergehalt stetig zunehmen, kann die Ursache der Persistenzänderungen jedenfalls nicht in Änderungen der Ionisation der Salze zu suchen sein. Dagegen zeigen die *Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung* ähnliche Veränderungen wie die Persistenz der Absorptionstreifen. Die Verminderung der Absorption muß also dieselbe Ursache haben wie die Verminderung der Ionen geschwindigkeit; beide dürften wohl durch eine *Hydratation der Salze* bedingt sein, die durch die beträchtliche Restaffinität der NO_3 -Gruppe ermöglicht ist. Eine nach Eintritt des Maximums der Hydratation fortgesetzte Steigerung des Wassergehaltes läßt dann die Grenzleitfähigkeiten wieder steigen. Nur beim LiNO_3 tritt bei 45% W. eine zweite Hydratation ein, die zu der Annahme führt, daß die Li- und NO_3 -Ionen in zwei Hydratstufen existieren, die den Wasserkonzentrationen 3% und 45% entsprechen. Hiermit kann über die Zus. des Hydrats nichts gesagt sein, denn es ist einmal sehr wohl denkbar, daß bei dem zweiten Hydrat alles vorhandene W. gebunden ist, es würde dies der Formel $\text{LiNO}_3 + 250\text{H}_2\text{O}$ entsprechen, es ist aber auch möglich, daß das zweite Hydrat nur in Ggw. eines größeren Überschusses an W. existenzfähig ist.

Salpetersäure unterscheidet sich von den Nitraten durch die fehlende Absorption und sehr geringe Leitfähigkeit in reinem A. Sobald aber W. zum Lösungsmittel hinzukommt, erscheint auch das Absorptionsband bei gleichzeitig stark erhöhter Leitfähigkeit. Die Grenzleitfähigkeit zeigt bei 3% W. wieder ein deutliches Minimum. *Chlorwasserstoff* zeigt bekanntlich die Eigenschaft, daß bei einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. in A. mit 0,5% W. ein Minimum der molekularen Leitfähigkeit liegt, das man durch Verminderung der Ionisation erklärt hat. Zweifellos liegt aber bei 3% W. Hydratbildung vor, denn wenn man auch bei der diaktinischen Natur des HCl hierfür keine Stütze in einer veränderten Absorption finden kann, so folgt dies doch aus dem hier eintretenden Minimum der Grenzleitfähigkeit. Da diese bei 0,5% W. ebenfalls schon stark vermindert ist, muß hier schon eine beträchtliche Hydratisierung erfolgt sein; nach dem molekularen Verhältnis von $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ in der Lsg. ist es möglich, daß das Hydrat $\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit könnte dann so erklärt werden, daß das Hydrat schwieriger als HCl in absol. A. zu ionisieren ist. Die hier erhaltenen Resultate bilden eine wichtige Stütze für die *Theorie des Wasserstoffions* von LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 93. 2187; C. 1909. I. 640). — Ein Zusammenhang zwischen Viscosität des Lösungsmittels und der Leitfähigkeit (WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 55. 207; C. 1906. I. 1520) konnte bei den LiNO_3 -Lsgg. nicht beobachtet werden. — Bemerkenswert ist, daß die alkoholreichen Nitratlsgg. außerordentlich leicht CO_2 absorbieren, womit eine starke Verminderung der Persistenz des Absorptionsspektrums verbunden ist; es hat den Anschein, als wenn hierbei lose Additionsverb. aus NO_3 -Ionen und CO_2 entstehen. (Journ. Chem. Soc. London. 95. 1096—1105. Juni. London. Univ. College. Spektroskopisches Lab.)

FRANZ.

H. Bulsson und Ch. Fabry, *Vergleich der Spektren des Sonnensentrums und -randes*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 828; C. 1909. I. 1848.) Das *Spektrum des Sonnensentrums* unterscheidet sich von dem des *Sonnenrandes* durch eine Verschiebung der Linien, die auf den Doppler-Fizeau-Effekt zurückzuführen ist. Dieser Unterschied besteht nicht, wenn man zwei diametral entgegengesetzte Punkte beobachtet. Aber auch nach Ausschaltung der durch die Rotation des Gestirns bewirkten Verschiedenheit der Spektren zeigen die Linien zum Teil verschiedenes Verhalten. So sind z. B. einige Linien am Band verstärkt, andere

schwächer. Ferner hat HALM (Astronomische Nachrichten, Nr. 41, 46, 47, 1907) gezeigt, daß gewisse Linien vom Zentrum zum Rande hin ein allmähliches Wachsen der Wellenlänge aufweisen. Die Vff. wenden auf diese Erscheinungen die früher beschriebene Methode an. Die Resultate HALMS werden bestätigt. Für 14 beobachtete Metalllinien wächst die Wellenlänge um $0,004-0,006$ Angström. Nur die Linien des Vanadiums zeigen keine Verschiebung.

Außer einer Verschiebung von $0,005$ Angström nach Rot zu zeigen die meisten Linien, wenn man vom Zentrum zum Rande hin beobachtet, eine Verbreiterung von $0,010$ Angström. Man kann diese beiden Resultate auch so aussprechen: Die Veränderung der Linien besteht in einer Verschiebung ihres roten Randes (bis zu $0,010$ Angström), während der andere Rand sich nicht verändert. Eine Ausnahme bilden die Vd-Linien; hier ist die Verbreiterung symmetrisch. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nehmen die Vff. an, daß eine Absorption durch die tiefen Schichten der Sonnenatmosphäre stattfindet, in denen ein höherer Druck herrscht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1741—44. [28/6.*.] BUGGE.

F. Paschen, *Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren. II. (Spektren von Thallium, Aluminium, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium; vgl. Ann. der Physik [4] 27. 537; C. 1909. I. 253).* Die ultraroten Spektren der Erdalkali- und Erdmetalle sind bisher nur wenig bekannt. Es war zu erwarten, daß ihre Erforschung wichtige Aufschlüsse über die noch sehr unvollständigen Seriengesetze bringen würde, besonders da RITZ (Physikal. Ztschr. 9. 521; C. 1908. II. 1008) die Vermutung ausgesprochen hat, daß die noch fehlenden Hauptserien der Erdalkalien im langwelligen Teile des Spektrums zu suchen seien. Tatsächlich wurden starke Linien der Hauptserien im Ultrarot gefunden. Es erwies sich als leicht, die Glieder einer Hauptserie nach ihrem Aussehen aus dem Spektrum herauszugreifen, aber der rechnerische Beweis für ihre Zusammengehörigkeit konnte nicht recht erbracht werden; denn keine einzige der neu gefundenen Hauptserien befolgt die bisher bekannten Gesetze der bei anderen Elementen gefundenen Serien.

Die Spektren der meisten in der Überschrift genannten Metalle wurden mit einem Lichtbogen, der zwischen Kohleelektroden in Luft oder im Vakuum brannte, erzeugt. Das ultrarote Gebiet wurde nach der früher beschriebenen Methode mit der Thermoskule aufgenommen. Die untere Kohle wurde mit einer Höhlung versehen, in die das Metall eingebracht wurde. Der rote, gelbe und grüne Spektralbezirk wurde in der üblichen Weise photographiert. Das Thalliumspektrum, das nunmehr zu den bestbekanntesten Spektren gehört, wurde nach zwei Methoden hergestellt. 1. In einer GEISSLERSchen Röhre, in deren Capillaren einige Stücke Thalliumcarbonat oder -chlorür gelegt wurde, und 2. mit einer Quarzglasvakuumbogenlampe mit Thalliumelektroden. Durch Verdampfen von Thalliumchlorür in einem seitlichen Ansatz wurde der Bogen gezündet. (Ann. der Physik [4] 29. 625 bis 663. 6/7. [26/4.]) SACKUR.

U. Meyer, *Die magnetische Rotationsdispersion im ultraroten Teil des Spektrums.* Um den Zusammenhang der elektromagnetischen Drehung mit anderen optischen Eigenschaften zu prüfen, hat man die Messungen meist möglichst ins Ultraviolett ausgedehnt. Nach den DRUDESchen Vorstellungen müssen sich die Formeln im Ultrarot wesentlich vereinfachen. Der Vf. arbeitet mit Steinsalz, Sylvin und Flußpat. In keinem Fall läßt sich eine Entscheidung zwischen den beiden DRUDESchen Formeln fällen; die BECQUEEELSche Formel versagt bei den längsten Wellen vollständig. Die Werte für $\frac{\epsilon}{m}$, die sich aus der Konstante der einen DRUDESchen Formel berechnen, stimmen mit den sonst gefundenen genügend überein (NaCl

1,512 $\times 10^7$, KCl 1,4108 $\times 10^7$, CaF₂ 1,208 $\times 10^7$, W. 1,47 $\times 10^7$). (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 281—89. 15/7. [28/5.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Eva von Bahr, *Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase*. ANGSTRÖM (Ann. der Physik [4] 6. 163) und andere haben gezeigt, daß die Absorption ultraroter Strahlen in Gasen dem BEERSchen Gesetz nicht folgt. Die Verfasserin hat die nähere Untersuchung dieser Erscheinung aufgenommen. Die Strahlungsmessung erfolgte mittels eines Spektrobolometers, das mit einem Registrierapp. verbunden war. Die Verss. wurden an Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickoxydul, Schwefelkohlenstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, Ammoniak, Wasserdampf, Ätherdampf und Methyläther ausgeführt. Mit Ausnahme der letzten beiden Dämpfe erwies sich die Absorption in hohem Grade vom Gesamtdruck abhängig (zwischen 1 u. 760 mm Hg). Die Änderung der Absorption ist die gleiche, ob die Druckänderung durch Vermischung mit einem fremden Gase oder durch Erhöhung der D. hervorgerufen wurde. Die Zunahme der Absorption mit wachsendem Gesamtdruck ist bei niedrigen Drucken sehr stark, nimmt dann aber schnell ab. Mit wachsendem Druck scheint die Absorption einem Maximum zuzustreben, das bei den einzelnen Gasen bei verschiedenen Druckwerten erreicht wird. Bei einigen Gasen dagegen nimmt die Absorption mit wachsendem Druck ab. Die Änderung der Absorption ist für alle Banden eines und desselben Gases die gleiche, eine Verschiebung der Banden tritt nicht ein. Nur bei Kohlendioxyd wurde eine Verbreiterung der Bande bei 4,3 μ beobachtet. (Ann. der Physik [4] 29. 780—96. 6/7. [22/5.] Upsala. Physik. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

B. W. Wood, *Absorption, Fluorescenz, magnetische Rotation und anomale Dispersion des Quecksilberdampfes*. (Vgl. S. 411.) Die Messungen beziehen sich sämtlich auf das Ultraviolett. Vielleicht läßt sich der Quecksilberdampf in Prismen untersuchen, die mit einem Gemisch von geschmolzenen Silberhaloiden gekittet sind. Zunächst sind alle Verss. bei hohen Temp. in Quarzkölbchen vorgenommen. Im Ultraviolett zeigen sich drei Absorptionsbanden, deren Verhalten bei verschiedenen Temp. untersucht und an der Hand der Spektrogramme erläutert wird.

Die erste Gruppe besteht aus zwei Linien bei 253,94 $\mu\mu$ und 253,67 $\mu\mu$. Mit steigender Temp. dehnt sich die Bande stark nach dem sichtbaren Gebiet hin aus. Die zweite Gruppe besteht aus vier nahe beieinander liegenden Banden; schließlich tritt noch weiter im Ultraviolett eine allgemeine Absorption auf. Am interessantesten ist das Verhalten der bei 253,6 $\mu\mu$ liegenden Bande. Sie verbreitert sich bei Zutreten irgend eines Gases und ändert scheinbar ihre Lage, was nicht auf chemische Einw. zurückgeführt werden kann, sondern von dem Verlust der Fluorescenzfähigkeit des Dampfes herrührt. Das Aussehen der Bande in Ggw. von Luft läßt darauf schließen, daß Quecksilber u. Luft eine Art Molekularaggregat bilden. Der Vf. beschickt ein 3 m langes, luftgefülltes Stahlrohr mit einer großen Anzahl Porzellanschiffchen, die je einen Tropfen Quecksilber enthalten. Alsdann tritt die Linie 253,6 $\mu\mu$ in der Photographie des *Absorptionsspektrums* schon bei Zimmertemp. auf. Beim Auspumpen des Rohrs verschwindet die Linie fast ganz u. tritt beim Wiedereinlassen von Luft wieder auf. Man hat hier also ein empfindliches Mittel, *Spuren von Quecksilber* in luftgefüllten Gefäßen *nachzuweisen*. Man hat es hier mit einer interessanten Druckwrkg. zu tun, wie sie ähnlich am Kohlenoxyd und am Natriumdampf beobachtet, aber mitunter falsch interpretiert worden ist.

Das *Fluorescenzlicht* des Quecksilbers — in einem evakuierten, ein wenig Quecksilber enthaltenden, erhitzten Quarzkölbchen durch Zink- oder Cadmiumfunken erzeugt — ist bläulichgrün, mit viel Weiß dabei. Das *Spektrum* ist konti-

nulierlich, fängt bei Gelb an und zeigt bei $360,0 \mu\mu$ ein Minimum. Bei Ggw. von Luft tritt keine Fluoreszenz ein. Siedet Quecksilber lebhaft u. wird dabei bestrahlt, so ist die Fluoreszenz sehr stark. In sehr wenig dichtem Dampf zeigt das Fluoreszenzspektrum auf dem kontinuierlichen Grund die helle Linie $253,6 \mu\mu$. Diese wird durch ganz kurze Wellen erregt, wie sich einige im Al- u. Cd-Funkenspektrum finden. Die Nebenlinie $253,93 \mu\mu$ ist schwach zu sehen.

Bei höherer Temp. verschwindet die Fluoreszenz, wie durch verschiedene einfache Verss. gezeigt wird. Ob dabei auch die Linie verschwindet, konnte noch nicht festgestellt werden.

Bei der Linie $253,6 \mu\mu$ tritt eine stark anomale Dispersion auf. Die Krümmung des Spektrums ist auf der steilen, kurzwelligen Seite der Bande am stärksten. Der Einfluß der Bande auf die magnetische Drehung der Polarisationsenebene ist auf der kurzwelligen Seite sehr ausgeprägt, auf der anderen ist sie schwach. Die Linie rührt nach dem Sinn der Drehung von negativen Elektronen her. (Physikal. Ztschr. 10. 466—71. 15/7. [Mai.]; Philos. Magazine [6] 18. 240—49. Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Colson, *Über die zu den direkten Reaktionen nötigen Bedingungen und den Verlauf des elektrischen Stromes beim Angriff von Metallen durch Schwefel.* Nicht nur ist die Bildungswärme von Verb. nicht maßgebend für ihre Beständigkeit (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 837; C. 1909. I. 1743), sondern auch, wenn zwei Körper sich zu einem dritten verbinden, so ist die bei einer bestimmten Temp. entstehende Verb. nicht notwendig diejenige, bei deren B. am meisten Wärme frei wird. *Aluminium* oxydiert sich schwer, selbst bei höherer Temp., die Oxydation des *Kupfers* beginnt schon unter 100° . *Oxydiert man ein Gemisch der beiden Metalle*, so oxydiert sich Kupfer zuerst, trotzdem die Vereinigung mit O nur 39700 cal., die von Al $\frac{1}{2}$ dagegen 131000 cal. erzeugt. *Kupfer* und *Silber* schwärzen sich mit *Schwefel*, während Al und Mg unverändert bleiben, wenn man diese Metalle in einer evakuierten Flasche mit S auf 100° erhitzt, trotzdem bei der Verb. von Ag mit S nur 3000, bei der B. von MgS dagegen 79400 cal. frei werden. Erhitzt man Aluminium- und Kupfer- oder Silberdraht in einer Lsg. von Schwefel in Bzn., so bleibt nur Al unverändert, selbst wenn man die Metalle zusammendrehet. Bildet man ein elektrisches Paar aus Cu und Al als Elektroden und gelbem Schwefelammonium, so zeigt der Gang des Stromes wie das Aussehen des Cu, daß dieses Metall durch den gel. S in der Kälte ohne zugeführte Hitze angegriffen worden ist. Ersetzt man das Cu durch Ag, so zeigt die Stromrichtung, daß dieses angegriffen worden ist trotz der enormen Differenz der Bildungswärmen. Nimmt man gelbes Schwefelnatrium als Elektrolyt, so herrscht zwischen dem elektrischen und dem thermischen Gang der Rk. teils Übereinstimmung, teils nicht. — Bei der B. von Cuprisulfid werden nach BERTHELOT 10000 Cal., nach THOMSEN 9720 Cal. frei, bei der des Cuprosulfids 20270 Cal. Trotzdem entsteht, wenn man Cu mit S-Dampf oder gel. S zusammenbringt, im allgemeinen CuS (in stark ammoniakal. Lsg. entsteht rotes Cu_2S).

Aus diesen Beispielen erweist sich, daß bei konstanter Temp. (hoch oder niedrig) die direkten Rkk. nicht entscheidend beeinflußt sind durch die Größe der Wärmeentw. Es kommen als Bedingungen noch in Betracht die Temp., von welcher ab die Verb. beginnt, und diejenige, von welcher ab sich die Verb. zers. Diese Temp. begrenzen die Reaktionszonen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 126 831. 1136. 1505; C. 98. I. 1089; II. 248), deren Angabe bei Lösung einer derartigen chemischen Frage unerlässlich ist. Von Wichtigkeit erscheint die zweite Temp., die Dissoziationstemp., für derartige Fälle: Für die Aluminothermie; die B. von Al entwickelt mehr Wärme als die B. von Chromoxyd. Zinkoxyd, dessen Bildungswärme 8400 Cal.

beträgt, wird durch H reduziert, obgleich diese Reduktion nur 58300 Cal. gibt. Geschmolzenes MgS gibt mit Cu den Schwefel ab. Die Ursache der Rk. von Al auf Cr_2O_3 liegt in der Tatsache, daß Al_2O_3 im Gegensatz zu Cr_2O_3 gegen 2000° keinen Dissoziationsdruck hat. Der Dissoziationsdruck ist selbst bei 2000° ziemlich leicht nachzuweisen, die Kenntnis der Bildungswärmen bei diesen hohen Temp. ist aber unmöglich.

Die Bildungswärme, deren Kenntnis unerlässlich ist für das Studium des chemischen Gleichgewichts, hat also keinen Einfluß auf die direkten irreversiblen Rkk., deren Verlauf allein geregelt wird durch Temperaturfragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1183—86. [3/5.*])
BLOCH.

F. Stähli, *Über die Gesetze der Temperaturstrahlung und ihre praktische Verwendbarkeit*. Zusammenfassender Bericht. (Apoth.-Ztg. 24. 452—54. 23/6. 465—66. 26/6. 476—77. 30/6. 488—89. 3/7. 496—97. 7/7.)
BUGGE.

Edmond Bauer, *Über die Temperatur der Sauerstoff-Wasserstoffflamme*. Man kann durch Messung der Emission u. Absorption der Flamme in bezug auf die aus CaF_2 restierenden Strahlen u. in bezug auf die D-Linie des Na die Temp. der Bunsenflamme bestimmen (vgl. Le Radium 6. 110; C. 1909. I. 1960). Die dort benutzte Methode wird jetzt auf die *Flamme eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches* angewandt, dessen Emissions- und Absorptionsvermögen für die von CaF_2 durchgelassenen Strahlen ziemlich groß ist. Die Messungen ergeben für die Temp. einer solchen Flamme den Wert 2240° . Benutzt man die Methode der Umkehrung der D-Linie des Na mittels eines elektrischen Bogens u. eines Systems absorbierender Prismen, so erhält man, je nach dem O-Gehalt der Flamme, den Wert 2200 — 2300° . Die Zahlen stimmen also gut überein. FÉRY hatte als Maximaltemp. 2420° gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1756—57. [28/6.*])
BUGGE.

Anorganische Chemie.

Hermann Schelenz, *Antimon*. Nach dem Vf. hängt der Name nicht mit Mönch (Antimonk, Antimoine, *ἀντιμόνος*) zusammen, sondern ist arabischen Ursprungs, die Griechen übernahmen das zum Augenlidfärben etc. verwendete Präparat als Stimmi, die Römer machten daraus stibium, diese wurden zum arabischen Ithmid oder Ismid, zu Aitmad und Athmoud, welche latinisiert wurden zu Athimodium, Atmodium und schließlich zu Antimonium. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1311—12. 25/6. [7/1.])
BLOCH.

A. Besson und L. Fournier, *Über die Siliciumchloride*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 839; C. 1909. I. 1742.) Die Zers. der mit H gemischten Siliciumchloroformdämpfe durch dunkle elektrische Entladungen, welche, wie l. c. angegeben ist, zur B. von gesättigten Siliciumchloriden u. nicht, wie zu erwarten war, zur B. von Silicoäthylenverb. führt, kann nur durch eine Abspaltung von H:



erklärt werden. Eine Wiederholung der l. c. beschriebenen Verss. in einem langsamen Strom von trockenem HCl bestätigte die Entw. von H; neben den gesättigten Verb. entstanden anscheinend auch geringe Mengen ungesättigter Verb. — In der Erwartung, zu ungesättigten Siliciumchloriden der Silicoäthylen- u. Silicoacetylenreihe zu gelangen, unterwarfen Vf. die Verb. SiH_2Cl_2 u. SiH_3Cl , bezw. die flüchtigsten Prodd. der Einw. von trockenem HCl auf amorphes Si den dunklen elektrischen Entladungen, doch entstanden auch hier in der Hauptsache nur gesättigte Siliciumchloride.

Gesättigte Siliciumchloride lassen sich ebenfalls, wenn auch weniger rasch, durch Einw. der dunklen elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von H und SiCl_4 -Dämpfen erhalten; die Rk. scheint auch bei Ggw. von überschüssigem H eine begrenzte zu sein. Das Reaktionsprod. unterscheidet sich in seiner Zus. nicht wesentlich von dem Zersetzungsprod. des SiHCl_3 ; das feste Chlorid Si_2Cl_4 fehlt hier fast vollständig, während die beiden vorhergehenden Glieder in ziemlich großer Menge gebildet werden. Bei der näheren Unters. dieser Prodd. stellte sich heraus, daß die früher beschriebene fl. *Verb.* vom Kp.₁₅ ca. 150°, nicht die Zus. $\text{Si}_2\text{Cl}_{12}$ besitzt, sondern das Homologe $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ist u. unter 15 mm Druck bei 149—151° sd. Die *Verb.* $\text{Si}_2\text{Cl}_{12}$ ist dagegen eine sehr zähe Fl. vom Kp.₁₅ 190°. Der Destillationsrückstand besteht aus einer gelben, glasigen M. von unbestimmter Zus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 34—36. [5/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Über eine neue Methode zur Isolierung der Terbiomerde.* Die fraktionierte Fällung des Gadolinium-Terbiumgemisches durch NH_3 (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 521; C. 1905. II. 1222) läßt sich, wie Vf. gefunden hat, mit Vorteil durch eine fraktionierte Krystallisation ersetzen, welche, wie das Verf. zur Trennung des Samariums und Europiums (URBAIN und LACOMBE, C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 792; C. 1904. I. 52) auf der Verwendung des Bi als Trennungsmittel beruht. Unter den einfachen Nitraten mit 5 Mol. Krystallwasser ist das Gadoliniumnitrat am wenigsten l. Das Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist in HNO_3 löslicher, als das Gadoliniumnitrat, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, schwerer l., als das Dysprosiumnitrat, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und ein wenig schwerer l., als das Terbiumnitrat. In Ggw. einer großen Menge von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ müßte es also durch methodische Krystallisation nach genügend langer Zeit gelingen, Gd u. Tb völlig voneinander zu trennen. In Wirklichkeit ist dieses Ziel noch nicht völlig erreicht worden. Die reinste Wismutfraktion enthielt immer noch etwa 4‰ Terbium. Die Prüfung des Bogenspektrums zeigte jedoch, daß diese neue Methode genau die gleiche Erde liefert, wie das alte Verf. Der Magnetisierungscoefficient $\times 10^6$ des Terbiemesquioxids wurde von neuem bestimmt und in 3 Fraktionen in Übereinstimmung mit den früher von URBAIN u. JANTSCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1286; C. 1909. I. 344) ermittelten Werten zu 242,5, 242,7 u. 243,2 gefunden. Bei dieser Gelegenheit erkennt Vf. die Priorität von STEPHAN MEYER hinsichtlich des Magnetismus der seltenen Erden (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien vom 23. Jan. 1902) ausdrücklich an. — Die eingangs beschriebene neue Methode gestattet eine glatte Trennung des Terbioms vom Dysprosium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 37—39. [5/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Neoytterbium und Lutetium.* Vf. schildert die Schwierigkeiten der Abcheidung dieser Elemente in reiner Form, insbesondere der Trennung des Europiums vom Samarium, berichtet über die Entdeckung des Lutetiums und Neoytterbiums und die Eigenschaften des Eu, Gd, Tb u. Dy, sowie über die physikalisch-chemische Untersuchungsmethode. Von den spektroskopischen Unters. erwiesen sich diejenigen der Phosphoreszenzspektren als besonders schwierig. Hierbei fand sich folgendes Gesetz über die *Phosphoreszenz fester Gemische*: In jedem binären Phosphoreszenzsystem, dessen relativen Gehalt an Phosphorogen und Verdünnungsmittel man verändert, bemerkt man 1., daß jede Phosphoreszenzbande ein Optimum durchläuft, 2. daß die Optima der verschiedenen Banden notwendigermaßen nicht zusammenfallen müssen, obwohl sie stets verhältnismäßig kleinen Mengen der Phosphorogene entsprechen. Hieraus ergibt sich, daß die den „Absätzen“ der aus den Reihenzahlen der Fraktionen als Abszissen und den At.-Geww. als Ordinaten gebildeten Kurven entsprechenden Anteile der reinen Körper nicht phosphorescieren, daß die intermediären

Gemische im allgemeinen phosphoreszierend sind, u. daß die Phosphoreszenzfarbe, sowie das Phosphoreszenzspektrum von einer Fraktion zur anderen einer fortschreitenden u. regelmäßigen Umwandlung unterliegt. Dieses letztere gab fälschlich Veranlassung zur Annahme einer Trennung mehrerer phosphoreszierender seltener Erden.

Die Unterss. des Vfs. führten zu folgenden Schlüssen. — 1. Die *Elemente Sδ* von CROOKES, *Zε* u. *Zζ* von LECOQ DE BOISBAUDRAN sind identisch mit dem Eu von DEMARÇAY. Dieses Element besitzt ein Emissions-, Absorptions- u. Phosphoreszenzspektrum, das sich nur feststellen läßt, wenn man die Derivate des Eu mit geeigneten Verdünnungsmitteln mischt. Das At.-Gew. des Eu ist 152,0. — 2. Das *Victorium* von CROOKES ist identisch mit dem Gd; dieses Element zeigt ebenfalls die 3 Spektrumarten, sein At.-Gew. ist 157,3. — 3. Die *Elemente Γ* von DEMARÇAY, *Zδ* u. *Zβ* von LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Gβ*, *Ionium* u. *Incognitum* von CROOKES sind identisch mit Terbium. Das At.-Gew. des Tb ist 159,2. — 4. Die *Elemente Zγ* u. *Zα* von LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Gδ* von CROOKES u. *X₂* von EXNER u. HASCHEK sind identisch mit dem Dy von LECOQ DE BOISBAUDRAN. Das At.-Gew. des Dy ist 162,5. — 5. Das *Ytterbium* von MARIIGNAC ist ein Gemisch von mindestens 2 Elementen. Das eine derselben, das Lutetium, At.-Gew. etwa 174, hat Vf. bekanntlich durch ein Linien- u. Bandenspektrum charakterisiert. Den übrigen Teil des alten Ytterbiums, das Neoytterbium, ist Vf. geneigt, ebenfalls als ein Gemisch zweier Elemente anzusehen. (Chem.-Ztg. 33. 745—46. 10/7.; Le Radium 6. 166—70. Juni; Chem. News 100. 73—75. 13/8. Lab. d. Chim. Fac. des Sciences Paris. Vortr. auf dem 7. Intern. Congr. f. angew. Chem. in London.) DÜSTERB.

H. W. Woudstra, *Eine rote kolloide Chromoxydlösung*. Eine solche wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten; einmal durch Dialyse einer wss. Chromacetatlg., ein zweites Mal, indem man die gleiche Chromacetatlg. mit Wasserdampf destillierte, bis sich in der Lsg. ein grüner Nd. bildete, zum Rückstand k. W. hinzufügte u. nach einiger Zeit filtrierte. Das durch Dialyse erhaltene Sol soll *S₁*, das andere *S₂* genannt werden. Beide Lsgg. waren im durchfallenden Licht klar und braunrot gefärbt und im auffallenden Licht schmutzigrün. *S₁* war im elektrischen Feld (65 Volt) elektropositiv; die rote Farbe entfernte sich ziemlich schnell von der positiven Elektrode. Die Fl. in der Nähe dieser Elektrode wurde aber nicht entfärbt, sondern es blieb ein lila Farbenton. *S₁* enthielt ca. 1,384 g *Cr₂O₃* im Liter. *S₂* war gleichfalls elektropositiv; beim Durchleiten des Stroms aber trat Koagulation ein, und es setzten sich grüne Flocken zu Boden (Spannung 20 Volt). Beide Sole waren sehr unempfindlich gegenüber Elektrolyten. Sie wurden mit 20% ig. Lsgg. von *MgSO₄*, *BaCl₂*, *Na₂CO₃*, *KCN*, *KCNS*, *KMnO₄*, *H₂SO₄*, *HCl*, *HNO₃*, *NaOH*, *(NH₄)₂CO₃* u. *(NH₄)₂(CO₂)₂* versetzt, aber niemals trat Koagulation ein. Die SS. lösten das Chromoxyd und ergaben eine grüne Lösung. (Chemisch Weekblad 6. 375—77. 29/5.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 5. 33. Juli. Helder.) HENLE.

P. Krassa, *Zur Passivität des Eisens*. RICHARDS u. BEHR haben das Normalpotential des Eisens zu $-0,76$ Volt gegen die Dezinormalelektrode bestimmt (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 301; C. 1907. I. 1175). Diesen Wert erhielten sie bei Ausschluß von Sauerstoff infolge von Wasserstoffspülung. Zu nahezu dem gleichen Wert gelangt man, wenn man den Sauerstoff durch Kochen der Ferrolsg. ausschließt, nämlich in der Hitze zu $-0,74$ Volt, nach dem Erkalten zu $-0,77$ Volt. Auch in konz. Alkali ist Eisen aktiv und besitzt in 20% iger Kalilauge das Potential $-1,14$ Volt. Aus diesem Wert berechnet sich das Löslichkeitsprod. von Ferrohydroxyd zu $8,7 \cdot 10^{-14}$.

Das durch kochende konz. Alkalilauge aktiv gewordene Eisen läßt sich durch anodische Polarisation passivieren. Der passive Zustand, verbunden mit Sauerstoffentw., stellt sich allmählich ein, u. zwar um so rascher, je größer die polarisierende Stromstärke und je verdünnter die Lauge ist. Nach Unterbrechung des Stromes stellt sich allmählich wieder Aktivität ein. Der Eintritt der Passivität muß also eine bleibende Ursache haben, die erst langsam verschwindet. Bei langsamer Passivierung durch schwachen Strom färbt sich die Lag. infolge Auflösung von Eisen bläulichgrün, und die Elektrode überzieht sich mit einem feinen, samt-schwarzen Überzug. Seine chemische Unters. ergab, daß er aus einer Oxydationsstufe besteht, die niedriger als das Oxyd ist, aber nach Auflösung in SS. Ferrirk. zeigt. Er ist also als eine Ferro-Ferriverb. aufzufassen. Durch kathodische Polarisation wird der Überzug zu metallischem Eisen reduziert, das infolge seiner großen Oberfläche eine relativ hohe Kapazität besitzt. In heißen konz. Laugen kann die Oxydhaut unter Umständen beträchtliche Dicke erreichen, ehe die vollständige Passivität eintritt. In verd. Laugen tritt dieselbe schon ein, auch wenn die Haut optisch noch nicht nachweisbar ist. Doch ist auch in 2—3-normaler Lauge Aktivität des Eisens und Wasserstoffentw. nachzuweisen, falls man durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß die Temp. auf 200° steigert.

Alle Verss. des Vfs. stützen die Theorie von HABER u. GOLDSCHMIDT, welche die Passivität des Eisens in alkal. Lag. durch B. einer Oxydhaut erklärt (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 49; C. 1906. I. 641). Die zur gegenteiligen Ansicht führenden Verss. von MÜLLER und KÖNIGSBERGER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 659; C. 1907. II. 1591) über das Reflexionsvermögen von aktivem und passivem Eisen sind nicht beweisend, weil schon eine Schichtdicke des Oxyds von einem Hundertstel der Wellenlänge des benutzten Lichtes die Passivität hervorrufen kann, während sie sich der optischen Beobachtung noch entzieht. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 490 bis 500. 15/7. [27/5.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. techn. Hochschule.) SACKUR.

Blanquies, Vergleich zwischen den von verschiedenen radioaktiven Substanzen produzierten α -Strahlen. Im allgemeinen nimmt man an, daß die von verschiedenen radioaktiven Körpern emittierten α -Strahlenteilchen sich nur durch ihre Geschwindigkeit unterscheiden. Dann müssen sie, in gleicher Entfernung vom Ende ihrer Reichweite, genau dieselben Eigenschaften zeigen. Dies sucht die Verfasserin durch Aufstellung von Ionisationskurven für Polonium, Radium C und Aktinium B nachzuweisen. Bekanntlich hängt die Form der Ionisationskurve für eine und dieselbe Substanz von der Dicke der aktiven Schicht u. von der Form des App. ab. Wenn man daher stets denselben App. benutzt u. unendlich dünne Schichten anwendet, kann man Kurven erhalten, welche die α -Strahlung einer aktiven Substanz vollständig charakterisieren und Vergleiche mit den α -Strahlen anderer Körper zulassen. Um vergleichbare Kurven zu bekommen, müssen verschiedene Korrekturen angebracht werden (z. B. beim RaC Berücksichtigung der durch β -Strahlen erzeugten Aktivität), die im Original eingehend besprochen werden. Ordnet man die 3 Kurven so an, daß die Maximalordinaten zusammenfallen, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Kurve von Ra C und Polonium, so daß also für diese beiden Substanzen die α -Partikel identisch sind, wenn das α -Teilchen des Ra C einen um 3 cm größeren Weg in Luft durchheilt hat wie das Poloniumteilchen. Die für das Aktinium B erhaltene Kurve weicht dagegen beträchtlich von den beiden anderen ab; die Abnahme der Aktivität vom Maximum abgerechnet vollzieht sich hier viel weniger plötzlich. Es wird ausführlich gezeigt, wie man diese Abweichung dennoch mit der Annahme stets identischer α -Teilchen in Einklang bringen kann; wahrscheinlich ist die beobachtete Strahlung, deren Quelle

eine durch Berührung mit Aktiniumemanation aktivierte Platte war, komplexer Natur. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1753—56. [28/6.*].) BUGGE.

J. Sehnal, *Über die Löslichkeit von Bleisulfat*. Für die Löslichkeit von PbSO_4 in W. fand FRESNIUS 1:228 16, RODWELL 1:316 95, KREMERS 1:130 00. Der Vf. fand an einem aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. überschüssiger H_2SO_4 dargestellten, mit kochendem, dest. W. mehrmals ausgewaschenen Präparat, daß die Löslichkeit bei 100° gleich ist der bei gewöhnlicher Temp. u. 1:121 35 Tle. (0,0824 g PbSO_4 in 1000 ccm H_2O) beträgt. Die Sättigung ist in der Hitze viel rascher erreicht als in der Kälte, in der Kälte nach 48 Stdn. Nur die Reinheit des PbSO_4 variiert die Löslichkeit, eine Spur Schwefelsäure wirkt sehr stark verändernd. Die Löslichkeit ist wahrscheinlich auf die Zers. in Bleihydroxyd und H_2SO_4 zurückzuführen, die Menge des gel. Pb ist proportional der in Freiheit gesetzten Schwefelsäure; ist eine bestimmte Menge der letzteren frei geworden, so hört die Zers. auf, es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. — *Bleihydroxyd* löst sich leicht und in beträchtlicher Menge in h. u. k. W. Die Löslichkeit in W., das eine bestimmte Menge H_2SO_4 enthält, entspricht den für die Löslichkeit von PbSO_4 erhaltenen Zahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1394—96. [24/5.*].) BLOCH.

S. W. J. Smith, *Über die Einwirkung von Metallen auf Säuren und die Bedingungen, unter denen Quecksilber eine Entwicklung von Wasserstoff hervorruft*. Alle Metalle reagieren mit SS. nach der Gleichung $\text{Me} + \text{HX} = \text{MeX} + \text{H}$, doch macht bei den edleren Metallen, wie Quecksilber, die Rk. schon vor der sichtbaren Entw. von Wasserstoff Halt, da sie schon durch eine sehr geringe Konzentration des Metallsalzes MeX gehemmt wird. Es müßte gelingen, Wasserstoffentw. hervorzurufen, falls die Salzkonzentration dauernd sehr klein gehalten wird. Dies ist dem Vf. mit Hilfe folgender Versuchsanordnung für Quecksilber in konz. Schwefelsäure und Salzsäure gelungen (s. Fig. 18). Bei *J* tropft Quecksilber in einem feinen Strahl in die Lsg. *S* ist eine kleine Quecksilberkuppe. Während der Strahl fließt, entwickeln sich bei *S* kleine Wasserstoffbläen, die in einem Capillarrohr aufgefangen werden können. Hierfür gibt der Vf. folgende Erklärung: Da die Oberfläche des bei *J* austretenden Quecksilbers ziemlich oxydfrei ist, so ist die Lsg. in der Umgebung von *J* an Quecksilbersalz ärmer als in der Nähe von *S*. Daher wird bei *S* Quecksilbersalz ausgefällt, bis die Konzentration bei *S* so klein wie bei *J* ist. Infolge der Verarmung der Lsg. an Quecksilbersalz in der Nähe von *S* kann Wasserstoffentw. nach der eingangs erwähnten Gleichung bei *S* eintreten. Außerdem tritt als Nebenrk. bei *S* in Schwefelsäure eine Reduktion zu Schwefelwasserstoff und Schwefel ein. (Philos. Magazine [6] 17. 833—48. Juni.) SACKUR.

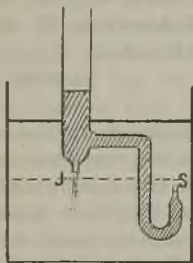


Fig. 18.

P. Melikow und E. Jeltschaninow, *Orthopervanadate*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 340; C. 99. II. 16.) Ältere Verss., Orthopervanadate mit verd. Wasserstoffsperoxyd herzustellen, waren nicht gelungen, bei Anwendung von 30% H_2O_2 gelangen die neuen Verss. wohl. — $(\text{NH}_4)_2(\text{NH}_4\text{O}_2)\text{VO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ fällt als bläulicher Nd. aus bei Zugabe von H_2O_2 zu einer ammoniakalischen Lsg. von vanadinsaurem Ammonium. Bei Zugabe von mehr H_2O_2 fällt ein mehr Sauerstoff enthaltendes, aber kein einheitliches Salz aus, das sich in der Zus. dem sauren Salz $(\text{NH}_4\text{O}_2)_2(\text{HO}) \cdot \text{VO}_2$ nähert. — $(\text{KO})_2(\text{KO}_2)\text{VO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entsteht ähnlich dem obigen Salze aus dem Kaliumsalz der Metavanadiumsäure oder Pyropervanadiumsäure mit KOH u. Wasser-

stoffsuperoxyd. Es fällt aus der Lsg. auf Zusatz von A. als dunkelblaue, schwere, ölige Fl. aus, kann aber durch nochmaliges Lösen und Füllen als blauer, flockiger Nd. erhalten werden. Bei Überschuß von H_2O_2 entstehen gleichfalls saure Salze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2291—94. 26/6. [29. Mai.] Odessa. Univ.) FRÖHLICH.

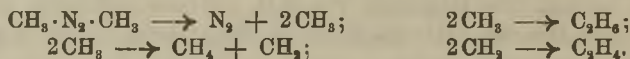
Organische Chemie.

Fritz Ackermann, *Organisch-chemische Arbeitsmethoden*. Bericht über Neuerungen von Mai 1908 bis Mai 1909. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie I. 179—84. 1/7.) BLOCH.

G. Chonin, *Über ein neues isomeres Heptan (Tetramethylpropan, Dimethyl-2,4-pentan) und sein Vorkommen in der kaukasischen Naphtha*. (Vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 731; C. 1905. II. 813.) Vorliegende Verss. hatten den Zweck, den Nachweis zu führen, daß die in der kaukasischen Naphtha vorkommende Fraktion, Kp. 80—82°, das auch synthetisch hergestellte (über das Carbinol und Jodid) Tetramethylpropan enthält. — *Dimethylisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, nach GRIGNARD-MASSON aus Isovaleriansäureäthylester u. Jodmethyl. Ausbeute 80%. Kp.₇₄₀ 133°; D.₀ 0,8326, D.₂₀ 0,8158. — *Dimethyl-2,4-jod-4-pentan*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(J)(CH_3)_2$, aus Dimethylisobutylcarbinol durch Sättigen mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure in der Kälte. Ausbeute 95,6%. Kp.₇₅₈ 140—142°. — *Dimethyl-2,4-pentan* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 910; C. 1906. I. 330) aus obigem Jodid mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr bei 200 bis 230° 7 Stdn. lang. Ausbeute 47 g aus 151 g Jodid. Leichtbewegliche Fl., nach Petroleum riechend, ll. in HNO_3 (D. 1,52). Kp.₇₆₄ 83—84°; D.₀ 0,6971, D.₂₀ 0,6805; $n_{20} = 1,3825$. — *Dimethyl-2,4-nitro-4-pentan*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$, aus Dimethyl-2,4-pentan mit verd. Salpetersäure nach KONOWALOW im Einschmelzrohr bei 100—105° während 9 Stdn. Fast farblose Fl. von campherartigem Geruch. — *Dimethyl-2,4-amino-4-pentan*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$, aus obiger Nitroverb. mit Zinn und Salzsäure (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 1122; C. 1906. I. 737). Farblose Fl. vom Kp.₇₅₃ 121—122,2°; D.₀ 0,7887, D.₂₀ 0,7720; $n_{14,5} 1,4199$. — $C_7H_{15} \cdot NH_2 \cdot HCl$. Nadeln aus W., hygroskopisch, F. 208—209° (ca.). — $(C_7H_{15} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, aus W., l. in A., orangefarbige Krystalle; Zers. 180—183°. — *Tetramethylpropylphenylthioharnstoff*, $CS(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus dem Amin mit Phenylsenfö. Rhombische, farblose Krystalle, F. 111—112°; ll. in A., Bzl. — Das aus der Naphthafraktion vom Kp. 80—82° erhaltene Amin u. seine Derivate waren identisch mit oben beschriebenen Verb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 327—44. 2/5. [17/2.] Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

Johannes Thiele, *Über Hydrazo- und Azomethan*. Der Vf. erhielt bei weiteren Unters. über Nitrosohydrazine und aliphatische Isozotate (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2806; C. 1908. II. 1259) als Spaltprod. eines Dimethylnitrosohydrazins das *Bichlorhydrat des Hydrazomethans*. Diformylhydrazomethan u. aus diesem Hydrazomethan sind leicht mit guten Ausbeuten vom Diformylhydrazin her durch Verbesserung der Methode von HABBIES und HAGA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 62; C. 98. I. 461) zugänglich. Durch Oxydation geht Hydrazomethan in *Azomethan*, $CH_3 \cdot N_2 \cdot CH_3$, über, ein farbloses, nicht alkal., in W. ll. Gas vom Kp. 1,5°, das als Fl. wie die Ester der Azoisobuttersäure (THEILE, HEUSER, LIEBIGS Ann. 290. 5. 30; C. 96. I. 645) nur einen ganz leichten gelblichen Stich zeigt. Das Gas ist explosiv und verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Zers. man es in der Hitze, nachdem es mit CO_2 so weit verd. ist, daß keine Explosion mehr eintritt, so zer-

fällt es wesentlich in Stickstoff und Äthan, daneben bilden sich in untergeordneter Menge Äthylen und Methan, wohl nach:



Bei der Explosion von Azomethan durch den elektrischen Funken tritt das Äthan an Menge stark zurück, dafür werden reichlich H, Äthylen und Methan gebildet; Acetylen ist nicht nachweisbar.

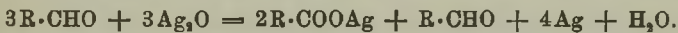
Die Abkömmlinge der Azoisobuttersäure sind zweifellose Azoverbb. Ihrem Zerfall unter B. von Tetramethylbernsteinsäurederivaten entspricht die Entstehung von N und Äthan aus Azomethan vollkommen, und so dürfte diese Rk. dafür beweisend sein, daß in letzterem eine echte Azoverb. und nicht das isomere Formaldehydmethylhydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH}_3$, vorliegt. Gegen letztere Formulierung spricht ferner die schwache, aber deutliche Farbe, das Fehlen jeder Neigung zur Polymerisation und die glatte Reduzierbarkeit zu Hydrazomethan [Acetaldehydphenylhydrazon ist nach E. FISCHER nicht reduzierbar; die leichte *Reduzierbarkeit der Hydrazondoppelbindung* scheint durch die Nachbarschaft von Phenyl (Benzaldehydzone) oder Carbonyl (Phenylhydrazon der Glyoxylsäure) bedingt zu sein]. Andererseits wird das Azomethan durch SS. leicht in Methylhydrazin und Formaldehyd gespalten, so daß eine Verschiebung der Doppelbindung vorausgegangen sein muß. Eine solche Umlagerung ist schon öfter beobachtet worden, z. B. beim Benzolazoäthan.

Experimenteller Teil. *Diformylhydrazomethan*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CHO}) \cdot \text{N}(\text{CHO})\text{CH}_3$; aus 44 g Diformylhydrazin, suspendiert in 125 ccm W., mit 400 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und 96 ccm Dimethylsulfat in je 4 Portionen bei ca. 20° unter gutem Rühren u. Neutralhaltung der Fl. nach 5–8 Stdn.; man zieht im KUTSCHER-STEUDELschen App. mit Ä. aus; farblose, harte, glänzende Krystalle (aus wenig Essigester + absol. Ä.), F. 52°; zerfließt an feuchter Luft; ll. außer in Ä. u. PAe.; die konz. Lsg. in W. oder A. gibt mit NaOH wenig Hydrazomethan und erheblich NH_3 , mit rauch. HCl *Hydrazomethanbishydrochlorid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot 2\text{HCl}$; zu seiner Darst. dampft man nach beendigter Methylierung des Diformylhydrazins stark ein, versetzt mit 1 $\frac{1}{2}$ –2 Vol. rauch. HCl, dampft wieder möglichst stark ein, nimmt mit etwas W. auf, dest. mit einem Überschuß von konz. NaOH im Dampfstrom, solange das Destillat alkal. reagiert, fängt in 1 Mol. verd. HCl auf, dampft die schwach saure Fl., welche wesentlich das sehr ll. zerfließliche Monochlorhydrat enthält, möglichst weit auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand mit absol. A. auf und setzt so viel rauch. alkoh. HCl zu, daß noch 10% HCl über die zur B. des Dichlorhydrats nötige Menge in der Fl. enthalten sind. Das Dichlorhydrat bildet Prismen (aus W.) vom F. 168° (vorher Sintern, dann stürmische Zers.), ist sll. in W., ll. in absol. A., swl. in rauch. HCl oder in HCl-haltigem A.; die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 und etwas NaNO_2 eine indigblaue Färbung (kommt dem Dimethylnitrosohydrazin zu), die nicht zu verd. Lsg. gibt mit CuSO_4 und Na-Acetat einen braunroten, krystallinischen Nd. Beim Kochen mit Formaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd in wss.-alkoh. Lsg. tritt höchstens eine schwach gelbe Färbung ein (Unterschied von Methylhydrazin und asymm. Dimethylhydrazin).

Azomethan, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$; man bringt in einen mit Tropftrichter versehenen Fraktionskolben von $\frac{1}{2}$ l, an welchen sich ein CaCl_2 -Rohr, ein mit Kohlensäureäther gekühltes Gefäß u. wieder ein CaCl_2 -Rohr luftdicht anschließen (letzteres steht durch Hahn mit einer Wasserpumpe in Verbindung), eine konz. Lsg. von 30 g K_2CrO_4 , läßt die konz. Lsg. von 12 g Hydrazomethanbishydrochlorid unter Vermeidung von zu starker Erwärmung und ohne zu evakuieren einfließen, und beginnt, wenn alles Salz eingetropft ist, vorsichtig zu pumpen, wobei man den Hahn sofort schließt,

wenn die Fl. aufschäumt. Das Azomethan dest. bei etwa 20 mm Druck in die gekühlte Vorlage und kann nochmals umdestilliert werden. Kp_{760} 1,8°; Kp_{761} 1,5°; D_{16} 0,744; sein Geruch erinnert an niedere ungesättigte KW-stoffe; erstarrt bei -78° zu farblosen Blättern; in jedem Verhältnis mischbar mit organischen Lösungsmitteln; gibt (3 g fl.) in 300 ccm 8%ig. NaOH bei 0° gel., mit 15 g Zinkstaub beim Stehen in Eis (auch mittels Natriumamalgam) Hydrazomethan. Bei der Spaltung mit HCl in Formaldehyd und *Methylhydrazin* weist man letzteres nach, indem man Phloroglucin in rauch. HCl zusetzt, auf dem Wasserbad erhitzt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. alkal. macht, mit Dampf dest. und das übergegangene Methylhydrazin in das *Sulfat* vom F. 142° (aus Holzgeist) überführt; gibt mit $FeCl_3$ und Nitrit eine violette Färbung (B. von Nitrosomethylhydrazin), färbt sich, mit Formaldehyd gekocht, tiefgelb, gibt mit p-Nitrobenzaldehyd gelbe Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2575-80. 10/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Straßburg.) BLOCH.

Marcel Delépine und Pierre Bonnet, Über die Oxydation der Aldehyde durch Silberoxyd. Zur Ausführung dieser Oxydation ist die vorherige Darst. von frisch gefälltem, ausgewaschenem Silberoxyd unnötig. Man gibt direkt in die wss. Aldehydlsg., die nötigenfalls mit so viel A. versetzt ist, daß der Aldehyd gelöst bleibt, $AgNO_3$ u. trägt in die Fl. unter ständigem Rühren innerhalb 2 Stdn. in Zwischenräumen von 5-10 Min. in gleichen Portionen so viel $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{3}$ -n. KOH, NaOH oder besser $Ba(OH)_2$ ein, daß nicht nur das Silberoxyd freigemacht, sondern auch die gebildete S. neutralisiert wird. Nach etwa 12-stdg. Stehen wird das Reaktionsprod. in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Rk. dürfte sich zu Beginn, solange erst 2 Mol. NaO zugesetzt sind, zwischen dem gefällten Silberoxyd und dem Aldehyd abspielen, wobei $\frac{2}{3}$ des Aldehyds oxydiert werden:



Das dritte Äquivalent NaOH zers. dann das Ag-Salz der organischen S. und oxydiert das letzte Drittel des Aldehyds:



Ein Überschuß von $AgNO_3$ verzögert nur die Zers. des organischen Ag-Salzes, ohne daß jemals größere, für den Aldehyd schädliche Mengen freien Alkalis vorhanden sind.

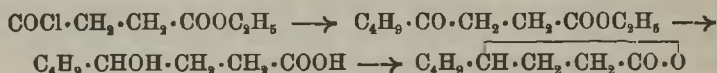
Oxydiert wurden auf diese Weise mit ausgezeichnetem Resultat: Crotonaldehyd, Brenzschleimsäurealdehyd, das Dimere des Crotonaldehyds, $C_8H_{14}O_2$, Methyl-3,4-dioxyhydratropaaldehyd, Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5-hydratropaaldehyd u. Citral. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 39-41. [5/7.*]) DÜSTERBEHN.

Julius Meyer, Die Zersetzung der Ameisensäure durch konzentrierte Schwefelsäure. Ameisensäure zerfällt in konz. Schwefelsäure quantitativ in W. u. Kohlenoxyd. Nach VELEY (Chem. News 57. 233; C. 88. 992) ist der Reaktionsverlauf bimolekular, nach LAMPLOUGH (Proceedings Chem. Soc. 22. 280; C. 1907. I. 28) dagegen trimolekular. Das letztgenannte Resultat erscheint sehr auffällig und bedarf daher der Nachprüfung. Der Vf. bedient sich zu diesem Zweck der Methode von BREDIG und LIGHTY (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 459; C. 1906. II. 596) und bestimmt volumetrisch die Mengen CO , die nach bestimmten Zeiten entwickelt werden. Als Lösungsmittel dient 90%ige H_2SO_4 , in die Ameisensäure oder Natriumformiat eingebracht wurde. Bei starker Rührung verlief die Rk. sowohl bei 18° wie bei 25° ziemlich genau monomolekular. Die Rk. verläuft daher entweder nach dem Schema $HCOOH = CO + H_2O$ oder, falls die Ameisensäure bimolekular in der Schwefelsäure gelöst ist, nach dem Schema $(HCOOH)_2 = 2H_2O + 2CO$ oder

schließlich als Stufenrk.: $\begin{matrix} (\text{HCOOH})_2 = \text{HCOOH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$. Eine Entscheidung, ob die Ameisensäure in der Schwefelsäure einfache oder Doppelmolekeln bildet, läßt sich also aus dem Reaktionsverlauf nicht treffen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 506—9. 15/7. [2/6.] Berlin.) SACKUR.

Anton Kailan, *Untersuchungen über Esterbildung. Herrn H. Goldschmidt zur Erwiderung.* (S. 185.) Der Vf. weist nochmals die Vorwürfe GOLDSCHMIDT'S zurück und hält seine Auffassung über die Esterbildung aufrecht. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 500—5. 15/7. [1/6.] Barmen.) SACKUR.

E. E. Blaise und A. Koehler, *Über die Lactonisierung der Oxyssäuren.* (Vgl. S. 119.) Die zu dieser Unters. notwendigen Oxyssäuren stellten Vf. durch Reduktion der entsprechenden Ketosäuren mittels Zinkstaub und Kalilauge in Ggw. von Pt dar. Die Reduktion erfolgt übrigens um so schwieriger, je höher das Mol.-Gew. ist, und je weiter sich die CO- und COOH-Gruppen voneinander entfernen. Dargestellt wurden auf diese Weise die Octanol-6 säure-1 und die Nonanol-7 säure-1. — *Octanol-6-säure-1*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$, dickliche, völlig beständige Fl., geht bei langsamer Dest. im Vakuum in das ϵ -Octolacton, Kp.₁₀ 114—115°, über, liefert beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 (Vol.-%) dagegen γ -n.-Butylbutyrolacton, $\text{C}_8\text{H}_{16}\cdot\overline{\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}}$. Die H_2SO_4 ruft also eine Wanderung der OH-Gruppe hervor. Durch die folgende Synthese:



wurde das γ -n.-Butylbutyrolacton als solches identifiziert. — Die *Nonanol-7-säure-1*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{COOH}$, sd. unter 25 mm Druck unzers. bei 204°, ohne eine Spur des korrespondierenden Lactons zu bilden, während beim Kochen dieser S. mit 50%ig. H_2SO_4 γ -n.-Amylbutyrolacton, Kp.₁₄ 137—138°, entsteht. Die ϵ -Oxyssäuren sind demnach die letzten, welche ein normales Lacton zu bilden vermögen; ζ -Lactone existieren dagegen nicht. Die heterocyclischen Ketten können also einen 7-Ring bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1772—74. [28/6.*]) DÜSTERBEHN.

H. O. Jones und H. S. Tasker, *Über ein gefärbtes Thiooxalat.* Bei der Unters. der Einw. von Substanzen auf Oxalylchlorid, $(\text{COCl})_2$, zu dem Zweck, Cl abzuspalten und C_2O_2 zu erhalten, benutzten die Vf. auch *Thiophenol* und seine Metallverb. Die Natriumverb. desselben reagiert heftig mit Oxalylchlorid, aber statt C_2O_2 werden 2 Mol. CO gebildet. Thiophenol selbst reagiert weniger heftig. Unter Gelbfärbung und HCl-Entw. erhält man schließlich *Diphenyläthiooxalat*, den *Diphenylester der Dithiooxalsäure*, $(\text{CO}\cdot\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, lange, schwefelgelbe Prismen (aus Ä.), F. 119—120°; dest. unzers. unter Atmosphärendruck; gibt mit wss. KOH Kaliumthiophenolat und Kaliumoxalat, wobei die Farbe verschwindet. Die Substanz ist das erste Glied der Klasse der Dithiooxalate und bemerkenswert wegen der gelben Farbe (welche auch beim Erhitzen der äth. Lsg. mit Tierkohle oder bei wiederholtem Umkrystallisieren erhalten bleibt), da Diphenyloxalat u. Monothiooxalsäureester farblos sind, während Glyoxal gelb ist. Mit metallischem Na im luftverd. Raum gibt die Verb. nicht C_2O_2 , sondern CO u. Kohle, mit konz. H_2SO_4 CO und die Purpurfärbung des Diphenyldisulfids. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 94—95. 21/5. [8/2.] CLARE Coll. u. EMMANUEL Coll.) BLOCH.

P. Th. Muller und M. Thouvenot, *Tautomere Änderungen, nachgewiesen mit Hilfe des magnetischen Drehungsvermögens.* Vf. bestimmten das molekulare, mag-

netische Drehungsvermögen R des *Cyanessigsäuremethylesters* und seines Na-Salzes, gelöst in Methylalkohol, sowie des *Acetessigesters* und seines Na-Salzes, gelöst in A. Die Resultate waren folgende. Reiner *Methylalkohol* lieferte den Wert $R = 1,605$, reiner *Äthylalkohol* den Wert $R = 2,766$, *Natriummethylat*, p zwischen 16 und 20, den Wert $R = 2,686$, *Natriumäthylat*, p zwischen 10 u. 16, den Wert $R = 4,421$; p bezeichnet das Gewicht der Substanz in 100 g Lsg. Für *Cyanessigsäuremethyl-ester* und seine methylalkoh. Lsg., $p = 30$ und 47, wurden die Werte $R = 4,339$ und 4,371, für das Na-Salz in methylalkoh. Lsg., p zwischen 14 u. 29, $R = 7,312$ gefunden. Die korrespondierenden Werte für *Acetessigester*, dessen alkoh. Lsg., $p = 19$ u. 49, und die alkoh. Lsg. des Na-Salzes, p zwischen 15 und 19, betragen 6,504, 6,580, bezw. 11,25. Hieraus ergibt sich, daß der Cyan- und Acetessigester in alkoh. Lsg. die gleiche Konstitution wie in fl. Zustände besitzen, während sich beim Übergang der Ester in ihre Na-Salze eine Änderung in der Struktur des organischen Radikals vollzieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 32—34. [5/7.*])

DÜSTERBEHN.

Maurice Pietre, *Über die Cholsäuren*. Unterwirft man krystallisiertes, *glykocholsaures* Na (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 810; C. 1908. II. 1999) der Hydrolyse durch 10—50% ig. H_2SO_4 unter Zusatz einer zur Lsg. der Glykocholsäure genügenden Menge Eg. im Ölbad bei 135°, so erhält man Glykokoll u. *Glykocholalsäure*, $C_{25}H_{40}O_4$, eine harzige, hellgelbe, geschmacklose M., die unter 18 mm Druck zwischen 250 und 310° überdestilliert und dabei in W. und eine in Farbe u. Geschmack dem Kolophonium ähnliche Substanz von der Zus. $C_{25}H_{33}O_3$ zerfällt. — Behandelt man *taurocholsaures* Na aus Hundegalle (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 372; C. 1909. I. 1101) mit 1,5—2% ig. H_2SO_4 , so spaltet es sich in Taurin (15%) und *Taurocholsäure* von der Zus.: 68,96, 69,21% C, 9,00, 9,19% H. Ochsegalle liefert unter den gleichen Bedingungen eine *Taurocholsäure* von der Zus.: 70,85, 69,7% C, 9,56, 9,42% H, Aalgalle eine solche von der Zus.: 60,4, 59,58% C, 9,52, 9,35% H. Die *Taurocholsäure* läßt sich nicht destillieren, dagegen aber durch Na und Amylalkohol reduzieren und liefert dabei die *Verb.* $C_{24}H_{41}O_6$, weiße, geruch- und geschmacklose Krystalle aus Ä., F. 180° unter Erweichen, l. in Ä. zu 0,187%, in W. zu 0,018%, $d = +54^{\circ}46'$, Mol.-Gew. durch Gefrierpunktniedrigung in Eg.-Lsg. = 211, fixiert 14% (vor der Reduktion 49%) Jod, besitzt sauren Charakter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1779—82. [28/6.*])

DÜSTERBEHN.

B. Tollens und F. Borive, *Untersuchungen über die Fucose*. *Fucose* bildet kein Hydrat. Sie zeigt Mutarotation: 1,7638 g, in W. zu 20 ccm gel., zeigten nach 10 Min. ein $[\alpha]_D = -124,1^{\circ}$, nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. konstant $-75,6^{\circ}$. Als Anfangsdrehung berechnet sich etwa -150° . — α -*Fucohexonsäure*, aus *Fucose* durch Blausäureaddition gewonnen, ergab ein nach 3 Tagen konstantes Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +37,8^{\circ}$ (0,3112 g in W. zu 40 ccm gel.) — Behufs Darst. der zugehörigen *Trioxyglutarsäure* werden 2 g *Fucose* mit 15 g HNO_3 (D. 1,15) im Wasserbade bei 85 bis 90° unter Umschütteln erhitzt, bis die Fl. bleibend stark gelb wird, der Sirup dann sofort in W. gel., mit Kalkmilch alkal. gemacht und das gelbe, körnige Calciumsalz abgeseugt. Letzteres wird mit Oxalsäure quantitativ zerlegt, die Lsg. der S. mit Tierkohle behandelt und endlich mit Kaliumcarbonat neutralisiert; beim Verdunsten der Lsg. krystallisiert das *Kaliumsalz*, $C_6H_5O_7K_2$, aus. $[\alpha]_D = -8,7^{\circ}$. Das in genau derselben Weise aus *Rhamnose* bereitete Kaliumsalz dreht $+8,5^{\circ}$. — $C_6H_5O_7Ag_3$, aus dem K.-Salz durch Fällen mit Silbernitrat. — Die freie *Trioxyglutarsäure* aus *Fucose* hatte ein $[\alpha]_D = +27,6^{\circ}$, die aus *Rhamnose* = $-24,9^{\circ}$; letztere schmolz bei 130—131°. Die *Trioxyglutarsäuren* aus *Fucose* und *Rhamnose* sind also optische Antipoden; der *Fucose* kommt, unter Berücksichtigung ihrer Ähn-

lichkeit mit der Galaktose, die Konfiguration: $\begin{array}{cccc} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{OH} \\ & | & | & | & | \\ \text{CH}_2 & \cdot \text{C} & \cdot \text{C} & \cdot \text{C} & \cdot \text{C} - \text{COH} \\ & | & | & | & | \\ & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} \end{array}$ zu.
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2009—12. 12/6. [11/5.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 579—85. Juni.) MEISENHEIMER.

Ch. Tanret, *Über die lösliche Stärke*. Nach WOLFF u. FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1403; C. 1905. II. 121) erhält man lösliche Stärke dadurch, daß man Stärke $\frac{1}{2}$ Stde. mit k. 1%₀₀ ig. HCl behandelt, darauf mit dest. W. gründlich auswäscht, bei 30° trocknet und endlich 8—10 Tage auf 46° oder 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100—110° erhitzt. Bei 46° bilden sich angeblich weder Dextrin, noch reduzierender Zucker, bei 100° nur unwägbare Mengen dieser Körper. Um nun zu erfahren, aus was die bei 100° und darüber l. gewordene Stärke besteht, hat Vf. l. Stärke nach den Angaben von WOLFF u. FERNBACH dargestellt, wobei er die M. indessen einmal nur so weit trocknete, daß sie noch 17% W. enthielt, u. sie dann nur 1 Stde. im Rohr auf 100—110° erhitzte, ein anderes Mal das Trocknen bis auf 10,8% W. fortsetzte und die M. 80 Min. auf 100—120° (davon 12 Min. auf 120°), bezw. noch weitere 20 Minuten auf 110° erhitzte. Die Unters. ergab, daß die in der Hitze bereitete l. Stärke ein Gemisch von Substanzen ist, die sich durch ihr Drehungsvermögen, ihr Reduktionsvermögen FEHLINGScher Lag. gegenüber, ihre Jodfärbung und ihre Löslichkeit in A. von verschiedener Stärke voneinander unterscheiden. Diese lösliche Stärke würde daher besser als „löslich gemachte Stärke“ bezeichnet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1775—76. [28/6.*]) DÜSTERBEHN.

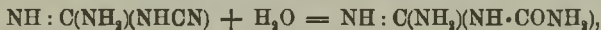
Alexander E. M. Geddes, *Absorption von Kohlendioxyd durch Kohle*. KAYSER hat 1881 für die Absorption von Gasen durch Kohle die Gleichung aufgestellt: $v = a + b \log. p - v$ ist die Anzahl ccm Gas, die von einem ccm Kohle beim Druck p adsorbiert werden. Da die Gleichung nur in einem kleinen Intervall von p gelten kann, hat der Vf. eine neue sorgfältige Unters. angestellt. Cocosnußkohle wurde in einem Gefäß aus Quarz, das mit einem geeigneten Manometer verbunden war, bei den Temp. 14—31 u. 35° mit Kohlendioxyd von weniger als 1 Atm. Druck bis zur Einstellung des Gleichgewichts behandelt. Die aufgenommene Menge des Gases wurde aus der Druckabnahme berechnet, da die Volumina der Apparatur bekannt waren. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde von beiden Seiten beobachtet, doch wurde niemals Übereinstimmung erzielt, da die adsorbierte Gasmenge bei Verminderung des Druckes nicht vollständig abgegeben wurde. Die Ergebnisse lassen sich bei allen drei Temp. durch die Gleichung $v = a p^n$ darstellen. n nimmt mit steigender Temp. zu (0,498—0,588), a dagegen ab (1,356—0,629). (Ann. der Physik [4] 29. 797—808. 6/7. [24/5.] Aberdeen, University.) SACKUR.

J. Emerson Reynolds, *Notiz über den Erfolg des Abkühlens gewisser hydrierter Platinocyanide in flüssiger Luft*. DEWAR hat ein weißes Lithiumplatinocyanid beschrieben, welches, wenn es mittels fl. Luft abgekühlt wurde, sich rot färbte, bei gewöhnlicher Temp. aber seine weiße Farbe wieder annahm. Bei mehrfacher Wiederholung des Verf. wurde es schließlich gelb u. behielt diese Farbe bei. Das fragliche Salz erwies sich als ein Gemisch von hydriertem Li-Chlorid, Li-Cyanid und Li-Sulfat mit einem Li-Pt-Cyanid. Um festzustellen, ob es sich um ein Platino- oder ein Platinocyanid handelte, wurde *Lithiumplatinocyanid*, $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dargestellt; es bildet grasgrüne Krystalle, die beim Abkühlen mittels fl. Luft ihre Farbe nicht wesentlich ändern. — *Lithiumplatinocyanid*, $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist orangerot u. wird beim Abkühlen in fl. Luft rubinrot, löst sich aber in W. zu einer farblosen Lsg., welche, bei 40—50° eingedampft und schnell auf 15° abgekühlt, farblose Nadeln

liefert, die 3 Mol. H_2O enthalten. Durch Erhitzen wie auch durch starkes Abkühlen wird dieses Salz wieder in das rote Salz mit 2 Mol. H_2O übergeführt. Außerdem existiert noch ein gelbes Salz von der Zus. $Li_3Pt(CN)_6 \cdot H_2O$, welches erhalten wird durch vorsichtiges Erhitzen der orangeroten Krystalle, bis 1 Mol. H_2O entwichen ist, oder auch durch Versetzen der farblosen Trihydratlg. mit Na_2SO_4 , Eindampfen zur Trockne und schwaches Erhitzen des Rückstandes. An feuchter Luft nimmt es rasch wieder 1 Mol. H_2O auf; durch weiteres Erhitzen wird es in ein weißes, wasserfreies Salz, $Li_3Pt(CN)_6$, verwandelt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 82. 380—83. 30/6. [29/4.*])

HENLE.

N. Caro und H. Grossmann, *Zur Kenntnis der chemischen Natur des Dicyandiamids*. Das Dicyandiamid mußte nach GROSSMANN (Chem.-Ztg. 31. 1195; C. 1908. I. 454) u. CARO (vgl. S. 565) als neutral erscheinen, während es nach RADLBERGER (Monatshefte f. Chemie 29. 937; C. 1908. II. 2001) basisch erschien. Bei Wiederholung der Verss. RADLBERGERS zeigte sich, daß die aus wss. Lsgg. der Farbsäuren Orange IV und Krystallponceau mit Dicyandiamid erhaltenen Prodd. niemals einheitlich waren, ebensowenig gelang es, eine Verb. des Dicyandiamids mit Pikrinsäure aus alkoh.-wss. Lsg. darzustellen. Dagegen gaben Lsgg. von *Dicyandiamidinsulfat* mit obigen SS. schön krystallisierte, einheitliche Farbsalze (*krystallponceausaures Dicyandiamidin*, $[C_2H_5ON_4]_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2$, braunrote Nadeln, ll. in h. W.; *Orange-IV-saures Dicyandiamin*, $[C_2H_5ON_4]C_{18}H_{14}O_3N_2S$, mattgelbe, wl. Blättchen) und mit einer wss., alkoh. Pikrinsäurelg. ein *pikrinsaures Dicyandiamidin*, $C_6H_5(NO_2)_3OH \cdot (C_2H_5ON_4)$, einen schweren, körnigen, hellgelben Nd., der swl. ist in k. W. und A., unl. in Ä. Es ist demnach Dicyandiamid selbst zur Salzbildung nicht befähigt, beim Zusammenbringen mit SS. erfolgt eine Bindung nur dadurch, daß eine Anlagerung von 1 Mol. W. eintritt zu Dicyandiamidin, nach:



das sofort mit der S. unter Salzbildung reagiert. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist um so größer, je stärker die einwirkende S. ist. RADLBERGER hat wohl ein Gemenge von Dicyandiamid u. Dicyandiamidin benutzt. — Die Indicatorenmethode von SALM und FRIEDENTHAL ergab in 10 cem einer wss. 2%ig. Dicyandiamidlg. eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-7} , so daß keine irgendwie erhebliche Beeinflussung der neutralen Rk. des W. stattfindet. In einer 0,3%ig. Lsg. des Dicyandiamids fand nur eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des W. von $2 \cdot 10^{-6}$ auf $2,4 \cdot 10^{-6}$ statt, und polarimetrische Verss. ergaben, daß das spezifische Drehungsvermögen der Weinsäure durch Dicyandiamidzusatz nicht beeinflußt wird.

Danach erscheint Dicyandiamid als eine vollkommen neutrale Verb., woraus es sich wohl erklärt, daß es sich so leicht an andere Moleküle unter B. komplexer Salze anlagert. (Chem.-Ztg. 33. 734—35. 8/7. Chem. Lab. von N. CARO, Berlin.)

BLOCH.

Hartwig Franzen, *Über Acylieren von Aminen*. Das salzsaure Salz des zu acylierenden Aminoderivats wird in Bzl. suspendiert, etwas mehr als die berechnete Menge des betreffenden Säurechlorids zugefügt u. so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Salzsäureentw. aufgehört hat. Das Acylderivat scheidet sich dann in annähernd quantitativer Ausbeute entweder direkt aus, oder man erhält es nach dem Verdampfen des Bzl. Anstatt eines Säurechlorids kann man auch ein Säureanhydrid, wenigstens Essigsäureanhydrid, nehmen.

Vf. hat auf diese Weise *Benzoylanilin*, *m-Nitrobenzoylanilin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, *Hippursäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3N$, Kp. $_{26}$ 206°, α,β -*Dibenzoylphenylhydrazin*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$ u. *Benzoyl- α -benzylphenylhydrazin*, $C_{20}H_{18}ON_2$, dargestellt; außerdem *Benzoyldibenzylamin*, $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$, kleine, farblose Krystalle, F. 112—113°.

— *m*-Nitrohippursäureäthylester, $C_{11}H_{13}O_5N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus salzsaurem Glycinerester + *m*-Nitrobenzoylchlorid, feine, farblose Nadeln, aus W., F. 75°. — *p*-Methoxyhippursäureäthylester, $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus salzsaurem Glycinerester + Anissäurechlorid, feine, weiße Nadeln, aus A., F. 98—99°; sl. in sd. A. — *m*-Nitrobenzoyl- α -benzylphenylhydrazin, $C_{20}H_{17}O_2N_3$, aus salzsaurem Benzylphenylhydrazin + *m*-Nitrobenzoylchlorid, feine, schwachgelbe Nadeln, F. 137°, ll. in sd. A. — *p*-Methoxybenzoyl- α -benzylphenylhydrazin, $C_{21}H_{20}O_2N_3$, aus salzsaurem Benzylphenylhydrazin + Anissäurechlorid, feine, weiße Nadeln, F. 177°, zwl. in sd. A. — Nach 6-tägigem Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Benzoylchlorid in Bzl. am Rückfluß scheiden sich aus dem h. vom Ungelösten filtrierten Filtrat beim Erkalten Nadeln aus; ein Teil derselben ist l. in h. W., krystallisiert beim Erkalten wieder aus: Benzhydroxamsäure, F. 124—125°. Der in W. unl. Teil, Dibenzhydroxamsäure, schm., aus A., bei 155—156°. Beim Verdunsten des Bzl. vom ersten Filtrat hinterbleibt eine farblose Krystallmasse, aus der sich durch Behandeln mit W. das γ -Tribenzoylhydroxylamin, F. 112°, ausziehen läßt. — Acetamid, aus salzsaurem Anilin + Essigsäureanhydrid bei 130—140°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2465—68. 10/7. [12/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

G. Ponzio, Über das Verhalten eines Diazoniumsalzes gegen organische Solvenzien. (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 38. I. 509; C. 1908. II. 405, sowie Vf. und CHARRIÉ, Gaz. chim. ital. 38. I. 526. 648; C. 1908. II. 406. 778.) Das *p*-Bromphenyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Br$, liefert in wasserfreiem Bzl., wie überhaupt in organischen Solvenzien bei Abwesenheit jeder Spur Feuchtigkeit, Benzoyl-*p*-bromphenylnitronitrososoylhydrazin, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_4Br$. Mit A. bildet das Diazoniumsalz das *p*-Bromphenylazophenyldinitromethan, $C_6H_5C(NO_2)_2N : NC_6H_4Br$, während in wss., äth. Lsg., bezw. in organischen Solvenzien überhaupt bei Ggw. einer Spur W. das Benzoylazo-*p*-bromphenyl, $C_6H_5CON : NC_6H_4Br$, entsteht. In letzterem Falle ist die intermediäre B. des isomeren Benzoyl-*p*-bromphenylnitronitrososoylhydrazins anzunehmen.

Experimenteller Teil. *p*-Bromphenyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Br$. B. Das nach HANTZSCH und JOCHEM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3338; C. 1901. II. 1155) bereitete Chlorid des *p*-Bromphenyldiazoniums wird mit einer Natriumacetatlsg. behandelt u. dazu unter Rühren bei 0° eine wss., 2%ig. Lsg. von Phenyldinitromethankalium gegeben. (Ausbeute quantitativ.) Goldgelbes Pulver, $C_{18}H_{10}O_4N_4Br$, F. 98° unter Zers., ll. in k. Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , wl. in A. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 unter Braunfärbung; beim Erhitzen mit A. unter N-Entw. sich zum Acetaldehyd zers. — Benzoyl-*p*-bromphenylnitronitrososoylhydrazin, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_4Br$. B. Aus dem Diazoniumsalz in wasserfreiem Bzl. unter Kühlung. (Ausbeute 80%.) Blättchen, F. 121—122° unter Zers., swl. in k. Bzl., Ä., CS_2 , wl. in Chlf., l. in A. und W., an feuchter Luft sich zers., gibt die LIEBERMANNsche Rk. Liefert in wss. Lsg. unter HNO_3 -Abspaltung Benzoyl-*p*-bromphenylnitrososoylhydrazin, $C_{18}H_{10}O_3N_3Br = C_6H_5CONHN(NO)C_6H_4Br$, Blättchen, F. 123° unter Zers., unl. in W. und PAe., etwas l. in Bzl. und Chlf., ll. in A. und Ä., l. in konz. H_2SO_4 unter weinroter Färbung; gibt die LIEBERMANNsche Rk.; liefert mit Alkalien Salze, z. B. Na-Salz, $C_6H_5CONNa(NO)C_6H_4Br$, und beim Kochen mit W. das Benzoyl-*p*-bromphenylhydrazin, $C_6H_5CONH \cdot NHC_6H_4Br = C_{13}H_{11}ON_2Br$, weiße Blättchen, F. 156°, das bequemer aus 2 Mol. *p*-Bromphenylhydrazin in wasserfreiem Ä. durch 1 Mol. C_6H_5COCl entsteht. Dieses Hydrazinderivat, l. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä., fast unl. in Lg. und PAe., ll. in sd. W., liefert in absol. alkoh. Lsg. unter Eiskühlung mit rauchender HCl und wss. KNO_2 -Lsg. die oben beschriebene Nitrosoverb., F. 123°. — Benzoylazo-*p*-bromphenyl, $C_6H_5CON : NC_6H_4Br$. B. Aus dem Diazoniumsalz in äth. Lsg. auf Zusatz von etwas W. oder auch in

feuchter Bzl., Chlf.- oder CS_2 -Lsg. Nadeln (aus A.) $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_3\text{Br}$, F. 71° [FREEE (Amer. Chem. Journ. 21. 38) 69°], wl. in A. und PAe., ll. in Solvenzien; liefert in alkoh. Lsg. mit Essigsäure u. Zinkpulver Benzoyl-p-bromphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, Nadeln (aus Chlf.), F. 156° (s. o.), das bei 100° mit konz. HCl in Benzoesäure und p-Bromphenylhydrazin, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{HNHNH}_2$, zerfällt. — *p*-Bromphenylazo-phenyldinitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$. B. in schlechter Ausbeute aus dem Diazoniumsalz in k., absolut alkoh. Lsg. in 8–10 Tagen. Rote Blättchen (aus Chlf.) $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}$, F. $162\text{--}163^\circ$ unter Zers. (Gaz. chim. ital. 39. I. 559–68. 31/5. 1909. [Dez. 1908.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Norman Leslie Gebhard und Herbert Bryan Thompson, *Diazoxyaminoverbindungen und der Einfluß von Substituenten auf die Stabilität ihrer Molekeln*. Teil II. Die Einw. von HCl in Eg. oder Chlf. auf die in Teil I (S. 18) beschriebenen *Diazoxyaminoverbb.* läßt erkennen, daß eine NO_2 -, Br- oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$ -Gruppe in o-Stellung die Beständigkeit der Verbb. außerordentlich erhöht; nur in der Reihe der CH_3 -Verbb. ist die m-Verb. etwas stabiler als die o-Verb. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate ließ man die zu untersuchenden Substanzen unter gleichen Bedingungen mit HCl bei 15° stehen, führte die entstandenen Diazoniumsalze in eine wss. Lsg. über und bestimmte ihre Menge durch Messung des beim Kochen mit 2-n. H_2SO_4 entwickelten N. Brom wirkt auf diese Verbb. nicht nur zersetzend, sondern auch substituierend. So wird *Benzoldiazoxyamino-p-toluol* durch Brom in Chlf. bei 10° fast nur in ein Bromderivat verwandelt; durch Ausziehen der Mutterlauge mit W. und Zusatz von alkal. β -Naphthol zur wss. Lsg. konnte nur eine kleine Menge Diazoverb. nachgewiesen werden.

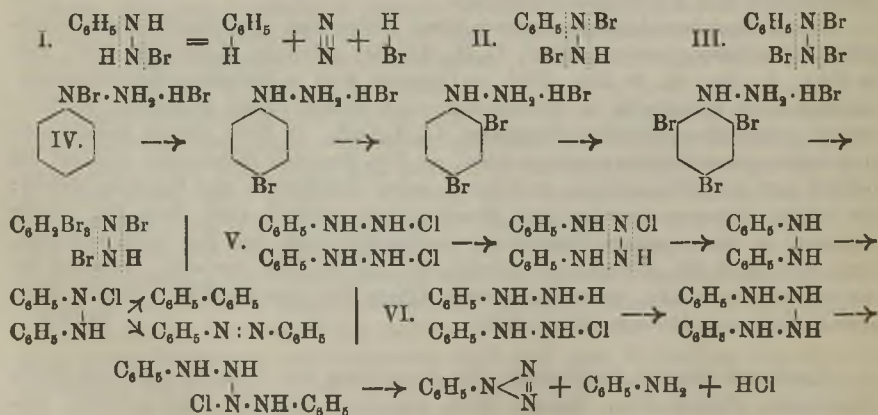
o-Toluoldiazoxyamino-p-toluol liefert bei Einw. von 2 Mol. Brom in Chlf. bei 18° *Monobrom-o-toluoldiazoxyamino-p-toluol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}$, gelbliche Nadeln, F. $120,5^\circ$, die sich bei Einw. von Luft und Licht dunkel färben, sl. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in A., Ä., Aceton, ferner *Nitrosotoluol*, das man vom *Diazoxyaminokörper* nach Eindampfen der mit W. ausgezogenen Chlf.-Lsg. durch Aufsaugen in Ton trennt, und schließlich einen Diazokörper, der bei Einw. von alkal. β -Naphthol auf seine wss. Lsg. *Brom-o-toluolazo- β -naphthol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$, rote Krystalle aus Eg., F. 171° , liefert. — Analog entsteht aus *m*-Toluoldiazoxyamino-p-toluol *Monobrom-m-toluoldiazoxyamino-p-toluol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}$, hellgelbe Nadeln, F. 155° , swl. in PAe., A., l. in Bzl., Ä., Aceton, sl. in Chlf., und *Brom-m-toluolazo- β -naphthol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$, F. 145° . — Aus *p*-Toluoldiazoxyamino-p-toluol entsteht ein *Monobromderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}$, hellgelbe Nadeln, F. 102° , sl. in organischen Fl. außer A., PAe., Nitrosotoluol und p-Toluolazo- β -naphthol.

o-Carbäthoxybenzoldiazoxyamino-p-toluol liefert fast quantitativ *Brom-o-carbäthoxybenzoldiazoxyamino-p-toluol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$, gelbliche Nadeln, F. 148° , swl. in PAe., A., Eg., sl. in Bzl., Chlf. — Dagegen wird *m*-Carbäthoxybenzoldiazoxyamino-p-toluol vollständig in Nitrosotoluol und Diazoniumsalz gespalten; letzteres liefert *m*-Carbäthoxybenzoldiazo- β -naphthol, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 105° ; ebenso verhält sich *p*-Carbäthoxybenzoldiazoxyamino-p-toluol. — Von den drei Nitroverbb. reagiert die o-Verb. erst bei höherer Temp. mit Brom, wobei Substitution und Spaltung eintritt; die beiden Isomeren werden nur zersetzt, doch verläuft auch diese Rk. relativ langsam. — Ganz andere Verhältnisse beobachtet man bei den Bromderivaten, denn hier wird die p-Verb. nur substituiert, die m-Verb. nur zers., während bei der o-Verb. beide Rkk. eintreten. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1115–22. Juni. Derby. Technical College. Chem. Lab.) FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Einwirkung der Halogene auf aromatische Hydrazine*. (Vgl. S. 274.) Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf primäre, aro-

matische Hydrazine in Ggw. von überschüssigem Alkali wird unter N-Entw. die *Hydrazingruppe durch Wasserstoff ersetzt*, wobei Azokörper und Diphenylderivate in geringer Menge als Nebenprodd. auftreten. In saurer Lsg. führt die Einw. von Brom auf Hydrazine bei genügend heftiger Rk. zu hochbromierten KW-stoffen. Die B. dieser u. der in früheren Arbeiten beschriebenen Prodd. der Rkk. zwischen den Halogenen und den primären Hydrazinen ist durch eine schrittweise Ersetzung von Wasserstoff der Hydrazingruppe durch Halogen und Umwandlung der primär gebildeten N-halogenisierten Hydrazine, wobei die typische Diazozersetzung hauptsächlich in Betracht kommt, zu erklären. So zerfällt das in Ggw. von SS. relativ beständige N-Monohalogenderivat in Ggw. von Alkali sofort nach Gleichung I. in KW-stoff, N₂ und HBr; und nur in Ggw. von überschüssigem Halogen kann eine kleine Menge des schnell zerfallenden Prod. in disubstituiertes Hydrazin übergehen, dessen Zers. zu Brombenzol führt (II.). Diese doppelte Substitution verläuft in saurer Lsg. quantitativ; unter diesen Bedingungen findet aber in alkoh. Lsg. Abspaltung von HBr unter B. von Diazoniumbromiden oder in Eg. die Weiter-substitution zu den N-Tribromhydrazinen (Diazoniumperbromiden) (III.) statt. Aus beiden Prodd. geht bei der Diazozers. Brombenzol hervor, indem N₂ und HBr, bzw. Br₂ abgespalten werden. Ein großer Überschuß einer starken S. (HCl) schützt die basische NH₂-Gruppe vor dem Angriff des Halogens, das nun die NH-Gruppe substituiert, aus welcher dann das Halogen in den Kern wandert, um hier nacheinander die p- u. die beiden o-Stellungen zu ersetzen. Aus diesen kernsubstituierten Hydrazinen entstehen dann höher substituierte Benzole wie p-Dibrombenzol, 1,2,4-Tribrombenzol und 1,2,4,6-Tetrabrombenzol, wenn bei lebhafter Einw. eine weitergehende Substitution der Hydrazingruppe erfolgt, deren Prodd. wieder der Diazozers. anheimfallen (IV.). Dieser Angriff der Hydrazingruppe erfolgt stets in beträchtlichem Maße, so daß die Ausbeute an p-Brom- und 2,4-dibromsubstituierten Hydrazinen wenig befriedigend ist; das 2,4,6-Tribromphenylhydrazin oder das entsprechende Diazoniumbromid konnten überhaupt nicht beobachtet werden; ihre vorübergehende Existenz ist nur aus der B. des 1,2,4,6-Tetrabrombenzols herzuleiten.

Die zweikernigen Nebenprodd. entstehen aus N-monohalogenisierten Hydrazinen, indem das durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus 2 Mol. hervorgehende Kondensationsprod. der Diazozers. unterliegt, wobei zunächst Hydrazobenzol entsteht, dessen N-Monohalogenderivat entweder in Azobenzol und Halogenwasserstoff zerfällt oder unter Diazozers. Diphenyl liefert (V.). Schließlich entstehen Azoimide und Amine bei überschüssigem Hydrazin durch Zusammenwirken von N-Monohalogenhydrazin und unverändertem Hydrazin (VI.).



Experimentelles. Bei Zusatz von 1 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. KOCl zu *Phenylhydrazin*, in überschüssigem 4-n. KOH suspendiert, tritt lebhaftes N-Entw. ein; das abgeschiedene rote Öl wird nach der Dest. mit Wasserdampf fraktioniert, wobei *Benzol*, *Azobenzol* und etwas *Diphenyl* erhalten werden; die Ausbeute an Benzol beträgt 90% der Theorie; dieser entspricht auch das Volumen des entw. N. Setzt man das Phenylhydrazin zum KOCl, so entsteht auch etwas *Chlorbenzol* und verhältnismäßig mehr *Azobenzol*. Durch Verminderung der Menge des angewandten Alkalis wird die Ausbeute an Chlorbenzol erhöht. Bei Zusatz von 1 Mol. Acetylchloramin-2,4-dichlorbenzol in 4 Tln. A. zu einer Lsg. von Phenylhydrazin in 6 Tln. 4-n. alkoh. KOH bei der Temp. der Kältemischung erhält man ein Prod., das aus 94 Tln. Bzl., 5 Tln. Chlorbenzol, 1 Tl. Azobenzol und sehr wenig Diphenyl besteht; eine Verharzung tritt bei diesen Rkk. nur in geringem Maße ein. *p-Bromphenylhydrazin*, *o-u. p-Tolylhydrazin* verhalten sich wie Phenylhydrazin. In einem Vers., in dem die alkal. Suspension des Phenylhydrazins zu einem großen Überschuß KOBr gegeben wurde, betrug die Menge des entstandenen *Brombenzols* $\frac{1}{3}$ der Benzolmenge. — $\frac{1}{3}$ -n. HOBr verwandelt Phenylhydrazin in ein gelbes Öl, das aus 15% Bzl., 40% Brombenzol, 40% *Phenylazoimid* und 5% fester Substanz besteht, aus welcher *2,4-Dibrombenzol*, *1,2,4-Tribrombenzol*, *p-Bromanilin*, *2,4-Dibromanilin* und *2,4,6-Tribromanilin* isoliert werden konnten. — Wird bei Zusatz von Brom zu einer Lsg. von Phenylhydrazin in konz. HCl nicht gekühlt, so zerfallen die zuerst entstehenden N-Tribromphenylhydrazine; das Hauptprod. ist dann stets Brombenzol, doch wurden auch 2,4-Dibrom-, 1,2,4-Tribrom- u. *1,2,4,6-Tetrabrombenzol* beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1065—73. Juni. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Alfred Himmelbauer, *Bemerkungen über das Phenylsulfid*. Der Brechungsquotient für Na-Licht ($18\frac{1}{2}^{\circ}$) beträgt 1,635. Durch Auflösen von Schwefel steigt er nur wenig (auf 1,641). Phenylsulfid ist daher aus der Liste der hoch lichtbrechenden Fl. zu streichen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 396. 1/7. Wien.)

BLOCH.

H. D. Gibbs, *Die Oxydation des Phenols; der Einfluß verschiedener Lichtformen und des aktiven Sauerstoffs auf Phenol und Anisol*. (Forts. von The Philippine Journ. of Science 3. Section A. 361; C. 1909. I. 1092.) Weitere Unterss. über die Veränderungen, welche *Phenol* unter der Einw. von Licht, Luft und Feuchtigkeit erleidet, haben zunächst ergeben, daß die Anwesenheit von Feuchtigkeit kein unbedingtes Erfordernis für das Auftreten der roten Färbung ist. Wenn gleich bei Ggw. von Feuchtigkeit die Oxydation rascher erfolgt, so ließ sich doch nachweisen, daß auch reines, trockenes Phenol, welches bei Ggw. von trockener Luft oder von trockenem O dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, sich unter O-Aufnahme rot färbte, und zwar waren die Oxydationsprodd. Hydrochinon, Chinon, Brenzcatechin u. CO₂. Im Dunkeln findet bei gewöhnlicher Temp. keine merkliche Oxydation statt, wohl aber bei erhöhter Temp., insbesondere, wenn dieselbe den Kp. des Phenols erreicht. — Ozon wirkt schon in der Kälte u. im Dunkeln ziemlich rasch auf Phenol ein unter B. von Hydrochinon, Chinon, Brenzcatechin, CO₂ und Glyoxylsäure. — Wurde eine mit H₂SO₄ angesäuerte, konz. wss. Phenollösung der Einw. des elektrischen Stromes unterworfen, so entwickelte sich nur sehr wenig O an der Anode, wogegen die die Anode umgebende Lsg. eine rote Farbe annahm, und schließlich schied sich eine gelbrote, in W. unl., in A. und Phenol mit roter Farbe l. Substanz aus. — Das Glas, durch welches hindurch Sonnenlicht bei Ggw. von O auf Phenol einwirkt, beeinflußt die Oxydationsgeschwindigkeit in der Weise, daß Glas, welches die ausgesprochenste Ultraviolettabsorption zeigt, die Rk. am meisten verzögert. — Die Höhe der Sonne, die Dicke der Atmosphäre, durch welche hindurch sie einwirkt, und die atmosphärischen Bedingungen beein-

flussen die Geschwindigkeit der Färbung des Phenols ebenfalls. — Der Methyläther des Phenols, das Anisol, wird durch Ozon oder Sauerstoff und Sonnenlicht nicht gefärbt. (The Philippine Journ. of Science 4. Section A. 133—51. März. Manila.)

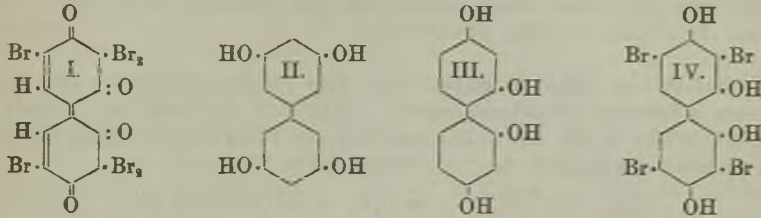
HENLE.

Richard Meyer und Kurt Desamari, *Zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode*. Für das *Tribromresochinon* hatten die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2437; C. 1908. II. 785) durch Molekulargewichtsbest. im Bzl. die einfache Formel $C_9H_3O_2Br_3$ ermittelt, während ihr ZINCKE u. SCHWABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 797; C. 1909. I. 1158) die doppelte Molekulargröße $C_{12}H_4O_4Br_6$ zuerteilen. Bei einer Wiederholung der Molekulargewichtsbest. erhielten die Vff. zunächst unbrauchbare, in weiten Grenzen voneinander abweichende Werte, aus denen weder auf die einfache, noch auf die doppelte Formel geschlossen werden konnte. Durch nochmalige Best. des Kp. des Lösungsmittels nach beendigter Molekulargewichtsbest. wurde in einem Falle eine Differenz von $0,025^\circ$ zwischen dem ersten beobachteten Werte ($79,400^\circ$) u. dem zweiten ($79,425^\circ$) festgestellt. Mit dem ersten Werte berechnet sich das Mol.-Gew. 561, mit dem zweiten 841. Die Veränderung in dem Kp. des Bzl. ist auf eine Änderung des Luftdruckes während des Vers. zurückzuführen. Im allgemeinen wird der Barometerstand bisher bei Molekulargewichtsbest. nicht berücksichtigt. Es erweist sich dies aber für notwendig, wenn man mit kleinen Siedepunkterhöhungen zu rechnen hat, wie bei Verb. von geringer Löslichkeit und hohem Mol.-Gew. — Nach YOUNG beträgt die Spannung der Benzoldämpfe: bei 90° 1016,1 mm, bei 70° 547,4 mm, Differenz für $20^\circ = 468,7$ mm. Daraus berechnet sich zwischen 70 u. 90° für die Änderung des Barometerstandes von 1 mm eine Siedepunktänderung von $0,0427^\circ$. — Für die Ermittlung der Luftdruckschwankungen sind die üblichen Quecksilberthermometer nicht geeignet. Die Vff. benutzten ein empfindliches Aneroidbarometer, wie es für Höhenmessungen benutzt wird, an welchem Zehntelmillimeter direkt abgelesen und Hundertstel gut geschätzt werden konnten. Für *Tribromresochinon* in Bzl. wurden z. B. folgende Werte bestimmt: Subst. 0,4720 g, Bzl. 26,22 g; in 100 g Bzl. 1,800 g Subst. — Direkt beobachtete Erhöhung: $\delta = 0,090^\circ$. Barom.-Diff.: $db = +0,50$ mm (+ = Zunahme, — = Abnahme während des Vers.). Korrektur in diesem Falle $0,50 \cdot 0,0427 = 0,0213^\circ$. Korrigierte Siedepunkterhöhung: $\Delta = 0,090 - 0,0213 = 0,0687^\circ$. Daraus berechnet: $M = 684$ (aus dem nicht korrigierten $\delta : m = 522$). Theoretisches M berechnet für $C_9H_3O_2Br_3 = 345$, für $C_{12}H_4O_4Br_6 = 690$. Durch eine Reihe weiterer, in gleicher Weise ausgeführte Bestst. wird die Formel $C_{12}H_4O_4Br_6$ für das *Tribromresochinon* bestätigt; die früheren Bestst. können nicht aufrecht erhalten werden. — Der Wert der barometrischen Korrektur wurde an Verb. von bekanntem Mol.-Gew. geprüft, und zwar am Anthrachinon, an dem lactoiden Tetrabromphenolphthaleindiäthyläther, dem Tetrabrom-3,5,3',5'-biresorcin u. dem Pentabromresorcin, sämtlich in Bzl., sowie an dem Tetrabromphenolphthalein in Aceton. In allen Fällen wurde das Ergebnis durch die Berücksichtigung des Barometerstandes verbessert; einzelne Bestst. wurden dadurch erst brauchbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2809—14. 24/7. [12/7.] Braunschweig. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Richard Meyer und Kurt Desamari, *Über das „Tribromresochinon“*. Die Vff. haben ihre Vers. über das *Tribromresochinon* (vgl. auch vorstehende Ref.), dem die von ZINCKE u. SCHWABE aufgestellte Formel (I) zukommen dürfte, fortgesetzt. Die Verb. gibt keine Hydrazone, Phenylhydrazin und eine Anzahl substituierter, Hydrazine wie *as.-Methylphenylhydrazin*, *as.-Benzoylphenylhydrazin* etc., wirken reduzierend unter B. von *Tetrabrombiresorcin*. Dieselbe Verb. entsteht bei der Einw. von HJ, KJ, Chlf. und Semicarbazid auf das *Tribromresochinon*. — Bei

dem Vers., durch Entbromen von dem Tetrabrombiresorcin zu einem der bekannten Biresorcine zu gelangen, wurde ein Dibrombiresorcin erhalten. Die vollständige Entbromung gelang nicht. Die Konstitutionsermittlung des Tetrabrombiresorcins wurde dann auf synthetischem Wege durch Bromierung der bekannten 3,5,3',5'- und 2,4,2',4'-Biresorcine (II. u. III.) versucht. Ersteres lieferte zunächst die von BENEDIKT beschriebenen Deka- und Hexabrombiresorcine und schließlich unter abgeänderten Bedingungen ein Tetrabromderivat, das aber von dem Isomeren aus Tribromresochinon verschieden war. Dagegen wurde beim Bromieren des 2,4,2',4'-Biresorcins in Eg. eine Tetrabromverb. (IV.) erhalten, die sich als identisch mit dem Reduktionsprodukt des Tribromresochinons erwies. Bei der Bromierung des 2,4,2',4'-Biresorcins in verd. Essigsäure entsteht das Tribromresochinon.



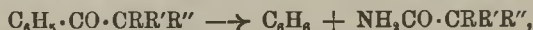
Die Analyse des *Tetrabrombiresorcins* aus Tribromresochinon wird nachträglich mitgeteilt. — Das von BENEDIKT beschriebene *Tetraacetat*, $C_{12}H_8O_4Br_4(C_2H_3O)_4$ wird durch Erwärmen des Tetrabromids mit Acetanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhalten. — *Tetrabenzoat*, $C_{12}H_8O_4Br_4(C_7H_5O)_4$. Aus dem Tetrabromid durch Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ bei 150° gewonnen. Nadeln aus A., F. 188° ; ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in k. A. und Ä. — Das Tetrabromid gibt beim Kochen seiner alkoh. Lsg. mit Zinkstaub das *Dibrombiresorcin*, $C_{12}H_8O_4Br_2$. Blaßrote Nadeln aus Chlf., F. 195° ; l. in h. W., A., Ä., Eg., Aceton und Alkalien; kristallisiert aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser. — *Tetraacetat*, $C_{12}H_8O_4Br_4(C_2H_3O)_4$. Nadeln aus Ä., beginnt bei 148° zu sintern, schm. bei 154° ; ll. in Eg., A., Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. — *Tetrabenzoat*, $C_{12}H_8O_4Br_4(C_7H_5O)_4$. Warzenförmige Krystallaggregate aus Eg., F. 174° ; l. in Chlf., Bzl., Eg.; wl. in A.

Trägt man in eine wss. Lsg. von 3,5,3',5'-Biresorcin so lange Brom ein, als die Lsg. farblos bleibt, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Nd. aus, dem durch sd. Schwefelkohlenstoff das von BENEDIKT u. JULIUS beschriebene *Dekabrombiresorcin* entzogen wird, während das *Hexabrom-3,5,3',5'-biresorcin* ungelöst bleibt. Letztere Verb. wird auch beim Eintragen von Br in eine Lsg. des Biresorcins in Eg. oder A. erhalten. — *Dekabrombiresorcin*, $C_{12}O_4Br_{10}$. Krystalle aus Chlf., spaltet bei 175° Br ab; l. in Chlf., A., Ä., Bzl. — *Hexabrombiresorcin*, $C_{12}H_8O_4Br_6$. Tetraeder aus Ä., färbt sich bei 180° dunkel, besitzt keinen scharfen F.; l. in A., wl. in Ä., swl. in Eg. — *Tetraacetat*, $C_{12}O_4Br_6(C_2H_3O)_4$. Sechsseitige Prismen aus Eg., schm. unscharf zwischen $259-264^\circ$. — Gibt man zu dem in CS_2 suspendierten Biresorcin Brom bis zur bleibenden Rotfärbung, so erhält man das *Tetrabrom-3,5,3',5'-biresorcin*, $C_{12}H_8O_4Br_4$, als unl. Nd. Nadeln aus sd. W., schm. unscharf bei $187-195^\circ$, l. in sd. W., A., Eg., Chlf., Bzl. — *Tetraacetat*, $C_{12}H_8O_4Br_4(C_2H_3O)_4$. Nadeln aus Ä., F. 170° ; l. in Eg., A., Chlf., Bzn., wl. in Ä. — *Tetrabenzoat*, $C_{12}H_8O_4Br_4(C_7H_5O)_4$. Prismen aus Aceton; F. 265° ; l. in Chlf. und Bzl. — *Tetrabenzoat des 3,5,3',5'-Biresorcins*, $C_{12}H_8O_4(C_7H_5O)_4$. Nadeln aus Eg., F. 200° ; l. in Eg., Chlf., Bzl., wl. in CS_2 , unl. in A. und Ä.

Das im DRP. 90341 beschriebene 2,4,2',4'-Biresorcin (III.) kristallisiert aus sd. W. in Nadeln vom F. 222° ; l. in A., Ä., Eg., Essigester, Aceton. — Gibt man zu einer Eg.-Lsg. des Biresorcins tropfenweise die 8 Atomen entsprechende Menge Br,

so erhält das *Tetrabrom-2,4,2',4'-biresorcin* vom F. 280°. — Fügt man eine wss. Lsg. des Biresorcins zu einer Lsg., die durch Lösen der doppelten Menge des für die B. von Tribromresochinon berechneten Broms in gleichen Teilen W. und Eg. bereitet ist, so scheidet sich das *Tribromresochinon* (L.) aus. — *Tetraacetat des 2,4,2',4'-Biresorcins*, $C_{12}H_6O_4(C_2H_3O)_4$. Wird zweckmäßig durch Kochen des Biresorcins mit Acetylchlorid dargestellt. Nadeln aus Ä., F. 120°; l. in Ä., A., Eg., Bzl. — *Tetra-benzoat*, $C_{12}H_6O_4(C_7H_5O)_4$. Krystallpulver aus Ä., F. 163°; l. in Ä., Bzl., Eg., A. — Vers., durch Oxydation des Tribromresorcins zu einem m-Chinon zu gelangen, führten nicht zum Ziel, da diese Verb. durch Ag_2O u. Na_2SO_4 in Ä., durch PbO_2 in sd. Eg. und durch HNO_3 (D. 1,4) in k. Eg. nicht verändert wird, in w., konz. Eg.-Lsg. mit HNO_3 aber das Bromdinitroresorcin von TYPKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 555) gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2814—24. 24/7. [12/7.] Braun-schweig. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. Haller und Édouard Bauer, *Über neue Trialkylacetophenone und die sich von diesen ableitenden Trialkylelessigsäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 70. 127; C. 1909. I. 647. 912.) Die Spaltung der Trialkylacetophenone durch Na-Amid vollzieht sich stets in dem l. c. angegebenen Sinne:



gleichgültig, wie hoch das Mol.-Gew. der Radikale ist. — *Isopropyldimethylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)$, aus Isopropylphenylketon, Na-Amid und Isopropyljodid in Ggw. von Toluol nach den Angaben von LUCAS (S. 22), bewegliche, ziemlich angenehme riechende Fl., Kp.₁₁ 125—126°; *Oxim*, dargestellt nach dem Verf. von CBISMER, weiße Nadeln aus A., F. 152—153°. *Isopropyldimethylacetamid*, $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, durch 6—8-stdg. Erhitzen des vorhergehenden Ketons mit der berechneten Menge Na-Amid in Ggw. von Bzl., Blättchen, F. 133—134°, wl. in PAe. *Isopropyldimethylelessigsäure* (*Trimethylbuttersäure-2,2,3*), $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, durch Verseifen des vorhergehenden Amids mittels $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lsg., campherähnliche Krystalle aus PAe., F. 50°, Kp.₁₉ 104—105°.

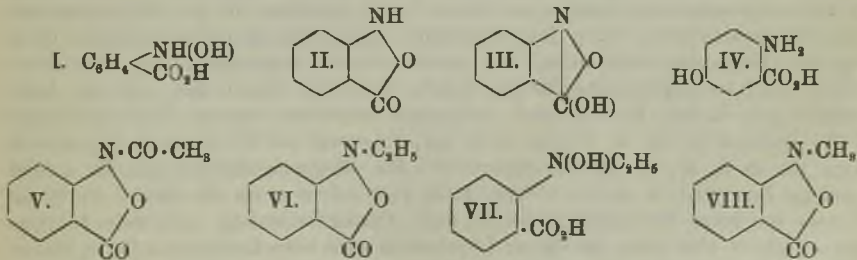
Laurylbenzol (*Undecylphenylketon*), $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_3$, aus Laurylchlorid u. Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$, etwas nach Orangen riechende Krystallmasse, F. 45°, Kp.₉ 201—202°. *Monomethylundecylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_3$, Fl., Kp.₉₋₁₀ 199—200°. *Dimethylundecylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_3$, nahezu geruchloses Öl, Kp.₉ 198—199°, erstarrt bei -10° noch nicht. Die erste Methylierung muß in Ggw. von Bzl., die zweite in Ggw. von Toluol ausgeführt werden. *2,2-Dimethylaurinsäureamid*, $C_{10}H_{21} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, sehr leichte, sich fettig anfühlende Blättchen aus Bzl., F. 95—96°. *2,2-Dimethylaurinsäure*, $C_{10}H_{21}C(CH_3)_2 \cdot COOH$, Krystallmasse, F. 27°, Kp.₁₃ 184°.

Läßt man Benzylchlorid auf die Na-Verb. des Acetophenons in Ggw. von Ä. einwirken, so erhält man ein Gemisch von *Monobenzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, F. 72—73°, und *Dibenzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, F. 78°. *Monomethylbenzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Fl., Kp.₁₁ 184—186°. *Dimethylbenzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Öl, Kp.₁₁ 180—185°; *Oxim*, Nadeln aus Bzl., F. 191°. *Benzyl-dimethylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 62—63°. *Dimethylbenzylelessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, (α -*Dimethylhydrozimsäure*), durch Einw. von $NaNO_2$ auf das vorhergehende Amid in Ggw. von konz. HCl bei 0°, Krystallmasse, F. 57°, Kp.₁₉ 172—174°. Wird die Verseifung des Amids durch $NaNO_2$ in Ggw. von konz. H_2SO_4 vorgenommen, so entsteht selbst bei 0° neben der erwarteten S. ein *Nitroderivat* derselben, $C_{11}H_{19}O_4N$, gelbe Krystalle, F. 134°, Kp.₁₀ 220—230°, wl. in PAe. Das *Dimethylbenzylacetophenon* läßt sich auch durch Einw. von Benzylchlorid auf die Na-Verb.

des Isopropylphenylketons erhalten. — *Methyldibenzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, aus Dibenzylacetophenon, Na-Amid u. CH_3J in Ggw. von Xylol, prismatische Krystalle aus A., F. 61° , Kp. $255-257^\circ$. *Dibenzylmethylacetamid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot CONH_2$, Prismen aus A., F. 149° . Die Umwandlung dieses Amids in die korrespondierende S. gelang bisher nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 5-10. [5/7.*])
DÜSTERBEHN.

Eug. Bamberger und Frank Lee Pyman, *Reduktion der o-Nitrobenzoesäure und ihrer Ester*. Das in gewissen Beziehungen von allen übrigen Arylhydroxylaminen abweichende Verhalten des *o-Hydroxylaminobenzoesäureäthylesters* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2700; C. 1903. II. 996) veranlaßte die Vff. zu einem eingehenden Studium dieser Verb., sowie des entsprechenden *Methylesters* und der *o-Hydroxylaminobenzoesäure* selbst. — Die *o-Hydroxylaminobenzoesäure* (I.) (vgl. KALLE, DRP. 89 978; C. 97. I. 351) besitzt die allgemeinen Eigenschaften der β -Arylhydroxylamine: amphoterer Charakter, Reduktionsvermögen, Empfindlichkeit gegen Ätzelagen und Luft etc. Wasserstoffionen wirken auf die S. hauptsächlich wasserentziehend unter B. eines Anhydrids, $C_7H_5O_2N$. — Hydroxylaminobenzoesäureäthylester reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht und geht durch Einw. von Laugen in das Anhydrid $C_7H_5O_2N$ der S. über. — Das Anhydrid reagiert sauer und löst sich in Ätzalkalien, Soda und NH_3 . Durch Alkylierung seines Na-Salzes entstehen N-Alkylester $C_7H_4O_2 \cdot Nalk.$, die zu N-alkylierten Anthraniensäuren reduzierbar sind. O-Ester darzustellen, gelang nicht. Acylierung führt zu Acylestern $C_7H_4O_2 \cdot NAc$, welche bei der Reduktion in Acylanthraniensäuren übergehen. Der aus Hydroxylaminobenzoesäureanhydrid u. Acetylchlorid entstehende Körper $C_9H_7O_2N$ ist identisch mit der von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1081; C. 1902. I. 932) aus Nitrosobenzoesäure und Paraldehyd erhaltenen Verb.

Die Konstitution des Hydroxylaminobenzoesäureanhydrids entspricht der Formel II. oder der tautomeren Form III. Es ist als *Benzisoxazolone* zu bezeichnen und stellt den ersten und einfachsten Vertreter polycyclischer Isoxazolone dar. Unerwartet ist seine Beständigkeit gegen Alkalien, da seine N-Alkylester durch letztere leicht zu N-alkylierten O-Hydroxylaminobenzoesäuren aufgespalten werden. Dies deutet darauf hin, daß die Alkalisalze des Benzisoxazolons von der tautomeren Form III., dem *Iz-Oxyanthranil*, abzuleiten sind (vgl. S. 204). Als wichtigste Stütze ihrer Auffassung erscheint den Vff. die Ähnlichkeit des Benzisoxazolons mit den von CLAISEN entdeckten monocyclischen Isoxazolonen.



Experimenteller Teil. Zur Darst. von *o-Hydroxylaminobenzoesäure*, $C_7H_5O_2N$ (I.), versetzt man eine Lsg. von 261,5 g nitrobenzoesaurem Ba in 1,5 l W. mit 75 g Salmiak und setzt im Lauf einer halben Stunde unter gutem Schütteln bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. 150 g Zinkstaub zu; dann schüttelt man noch ca. $\frac{1}{2}$ Stde., saugt schnell ab, wäscht mit W. von 30° nach u. gießt das Filtrat in 150 cem

durch Eisstückchen gekühlte, 25%ige HCl, saugt unter Lichtschutz ab u. trocknet. Ausbeute 65–70% der Theorie. Die S. bildet weiße, glasglänzende Nadeln (aus Ä.), schm. bei 142,5° (Vorbad 139°; korr.) unter plötzlichem Aufsieden und wird sofort wieder fest; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich; wl. in k. W., Chlf., Bzl., Lg., PAe., zll. in Ä., ll. in k. A., Aceton und h. W., sl. in h. A. u. Aceton. Hellgelb und bei Luftabschluß klar l. in NaOH, NH₃ oder Soda; bei Ggw. von Luft oxydiert sich die alkal. Lsg. schnell unter Rotfärbung; beim Schütteln mit Luft wird sie tiefrot und hellt sich allmählich wieder zu lichthem Braunrot auf. Die Verb. hat auch schwach basische Eigenschaften; in 33%ig. H₂SO₄ ist sie zll. Beim Stehen mit wss. oder alkoh. H₂SO₄ oder beim Kochen mit verd. geht sie in Benzisoxazon über. Sd., mäßig verd. HCl scheidet sehr rasch dunkel werdende Flocken vom F. 218° ab. Das Chlorhydrat der o-Hydroxylaminobenzoesäure entsteht in weißen Krystallen, wenn man die S. in wenig Eiswasser verreibt und rauchende, gekühlte HCl zusetzt. Die wss. Lsg. der S. reduziert FEHLINGSche Lsg. fast momentan schon in der Kälte. Heißer Eg. l. die S. leicht; beim Abkühlen kryst. o,o'-Azoxybenzoesäure aus.

Mit HNO₃ erhält man ein (nicht isoliertes) *Nitrosamin*, offenbar ein o-carboxyliertes Nitrosophenylhydroxylamin, denn es zeigt die charakteristische Eisenrk. der Nitrosoarylhydroxylamine; zugleich entsteht ein Diazoniumsalz, vermutlich das der o-Diazobenzoesäure. — Fügt man eine Lsg. von 1 g o-Hydroxylaminobenzoesäure in 5 g A. zu 1 g o-Nitrobenzoesäure in 40 g A., so kryst. nach dem Abdestillieren von 30 g A. o,o'-Azoxybenzoesäure in einer Ausbeute von 90,9% aus. Mit wss. FeCl₃ liefert die alkoh. Lsg. der S. o-Nitrosobenzoesäure in 63,8% Ausbeute. Kochendes, vom O befreites W. oxydiert die Hydroxylaminobenzoesäure teils zu Azoxybenzoesäure, teils lagert es sie in p-Aminophenolcarbonsäure (IV.) um. Letztere hat F. 248° (Vorbad 218°). — Bei 12-tägigem Stehen mit luftfreiem, absol. alkoh. Kali entsteht vorwiegend o,o'-Azoxybenzoesäure, zugleich beträchtliche Mengen o-Nitrobenzoesäure und Anthranilsäure. — Bei 40 Sekunden langem Kochen von 5 g der S. mit 50 ccm 2-n. H₂SO₄ entsteht *Benzisoxazon*, das sich beim Abkühlen mittels Eiswasser in schwach strohgelben Nadeln abscheidet. Ausbeute 77%. Nebenbei entsteht etwas 6-Amino-3-oxibenzoessäure. Durch 40-stdg. Stehen von 40 g Hydroxylaminobenzoesäure in 400 ccm W. mit 100 g 50%ig. H₂SO₄ erhält man Benzisoxazon in 70% Ausbeute, nebenbei etwas Azoxybenzoesäure.

Die Darst. des o-Hydroxylaminobenzoesäureäthylesters, C₆H₁₁O₅N = C₆H₄(NH·OH)(CO₂C₂H₅), erfolgt durch 2-stdg. Schütteln von 5 g o-Nitrobenzoesäureäthylester in 100 ccm Ä. mit 10 g Zinkstaub und 5 g NH₄Cl in 150 ccm W. Aus 105 g o-Nitrobenzoesäureester wurden an reinen Prodd. erhalten: 60 g o-Hydroxylaminobenzoesäureäthylester, 2,2 g Benzisoxazon, 8,8 g Anthranilsäureäthylester, 0,4 g o,o'-Azoxybenzoesäureäthylester, 9 g unverändertes Ausgangsmaterial. Der Ester bildet stark seideglänzende, lange Nadeln (aus Chlf.-PAe), die sich am Licht schnell gelb färben; F. 78,5° nach vorherigem Erweichen von ca. 75,5° ab (Vorbad 72°). Äußerst wl. in k. W., wl. in k. Lg., PAe. und sd. W., ll. in k. Bzl. und h. Lg., sl. in k. A., Ä., Aceton und Chlf. Bei längerem Kochen mit W. erfolgt geringe Zers. Ll. in k. 12–15%ig. HCl, aber schwerer als die freie S.; fällt auf Zusatz von konz. Na-Acetatlg. wieder aus. FEHLINGSche Lsg. wird beim Erhitzen grün gefärbt, aber nicht reduziert; Cupriacetat wird beim Erhitzen zu Cu₂O, Silbernitrat zu Ag reduziert, langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen oder bei Ggw. von NH₃. Benzaldehyd und Phenylhydrazin reagieren nicht mit der wss. Lsg.; mit k. Phenyl Diazoniumlg. gibt letztere eine gelbe Trübung und Ausscheidung harziger Krystalle, deren alkoh. Lsg. sich mit FeCl₃ grübbraun färbt. Ähnlich verhält sich p-Nitrophenyl Diazoniumsalz; die eigelben, harzigen Krystalle des Arylazohydroxyanilincarbonsäureesters färben sich mit FeCl₃ schmutzig gelbbraun.

Mit HNO_3 entsteht wahrscheinlich der *o*-Carbonsäureester des Nitrosophenylhydroxylamins, der gegen verd. HCl auffallend beständig ist und mit überschüssiger HNO_3 sehr schnell in ein Diazoniumsalz, vermutlich das der Anthranilsäure, übergeht. — Chromsäure oxydiert zu *o*-Nitrobenzoesäureäthylester (0,9 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf 0,75 g Ester mit 15 cem 2-n. H_2SO_4 ; Ausbeute 87%), Natronlauge liefert Benzisoxazon in 97% Ausbeute (20 g Ester mit 80 g W. verrießen, unter Rühren 70 cem 2-n. NaOH zugesetzt). — Zur Reduktion von *o*-Nitrobenzoesäuremethylester schüttelt man 5 g Ester in 50 cem Ä. mit 3 g NH_4Cl in 70 cem W. bei 25–30° mit 7,5 g Zinkstaub, den man in 3 Portionen zufügt. Der entstandene Hydroxylaminobenzoesäuremethylester wurde nicht isoliert, sondern durch Schütteln der äth. Lsg. mit 2-n. NaOH direkt in Benzisoxazon übergeführt.

Benzisoxazon, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ (II.), krystallisiert aus Bzl. oder A.-W. in farblosen, glänzenden Nadeln; F. 112° (Vorbad 100°) unter Aufschäumen zu einer schwarzroten Fl. Wl. in k. Bzl. und h. Lg. oder PAe., zwl. in k. W., zll. in k. Chlf. und h. W., ll. in k. A., Aceton, Eg., Ä. und h. Bzl., sll. in h. Chlf.; die Lsgg., besonders die wss. und wss.-alkoh., werden schon in der Kälte beim Stehen bald rot. SS. lösen nicht leichter als W.; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 erfolgt schwache Violettfärbung. Die wss. Lsg. rötet Lackmus. NaOH , Sodalsg. und NH_3 nehmen Benzisoxazon mit kaum merklicher Farbe auf und setzen es auf Zusatz von verd. Essigsäure in seideglänzenden Nadeln wieder ab. Die ätzalkal. Lsgg. verändern sich beim Stehen oder Kochen nicht. — Das Silbersalz fällt als heller Nd. aus, wird aber rasch infolge Selbstreduktion schwarz. FEHLINGSche Lsg. wird auch beim Kochen nicht reduziert, Cupriacetat scheidet beim Kochen braunrote Flocken ab. Schwach ammoniakal. Silberlsg. wird beim Kochen nur wenig reduziert. Die wss.-alkoh. Lsg. wird mit wenig FeCl_3 blau, dann rotbraun. Die Eisenrk. beruht wahrscheinlich auf Oxydation, denn auch stark verd. Chlorkalklsg. erzeugt in wss. oder wss.-alkoh. Benzisoxazonlsg. ein intensives, bald in Violetrot umschlagendes Blau. Mit HCl und Nitrit bleibt die wss.-alkoh. Lsg. farblos und klar, kuppelt aber dann mit alk. β -Naphthol, vermutlich wegen Übergang der primär entstandenen Nitroverb. in Anthranildiazoniumsalz. Beim Erhitzen im Dampfbad entsteht *o,o'*-Azobenzoesäure, ebenso beim Kochen mit W. Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure, Aluminiumamalgam, Schwefelammonium, Zinkstaub und NaOH oder Natriumamalgam führt zu Anthranilsäure.

N-Acetylbenzisoxazon, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ (V.), entsteht durch ca. 1½-stdg. Erwärmen von 10 g Benzisoxazon mit 10 g Acetylchlorid auf dem Wasserbad in fast quantitativer Ausbeute; lange, weiße, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 117,5–118,5° (Vorbad 100°). Wl. in k. W., A., Ä., Lg., PAe., zll. in k. Aceton und h. W., A. und Ä., ll. in h. Lg., sll. in Chlf. und h. Aceton. Reagiert neutral und reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Kochen. Durch 3-stdg. Kochen von 1 g der Acetylverb. in 100 cem Ä. mit 1,5 g amalgamiertem Aluminiumblech und etwas W. erhält man *N*-Acetylanthranilsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ausbeute 84%. — *N*-Benzoylbenzisoxazon, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, wird nach SCHOTTEN-BAUMANN in fast der berechneten Menge erhalten. Farblose, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 153–154° (Vorbad 140°); wl. in W., Ä., k. A., Lg. und PAe., zll. in h. A., Lg. und PAe., ll. in Chlf., Aceton und Bzl. — Durch langsames Eintragen einer Lsg. von 0,9 g Na in 30 cem absol. A. in eine sd. Lsg. von 5 g Benzisoxazon und 5,9 g Äthyljodid in 100 cem absol. A. erhält man *N*-Äthylbenzisoxazon, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (VI.), in ca. 59% Ausbeute; nebenbei entsteht *o,o'*-Azobenzoesäure. Die Äthylverb. ist ein strohgelbes Öl, erstarrt nicht bei 0°, läßt sich bei 13 mm Druck nicht unzers. destillieren. D.^{22°} 1,164. Wl. in k., etwas leichter l. in h. W.; von SS. wird es nicht leichter als von W. aufgenommen. Die salzsaure Lsg. bleibt mit Nitrit klar und kuppelt nicht mit alk. β -Naphthol. FEHLINGSche Lsg. wird in der Kälte nach einigen Sekunden,

in der Wärme sofort reduziert, wohl infolge von Hydrolyse. NaOH löst bei gewöhnlicher Temp. allmählich, rasch beim Kochen; die Lsg. enthält das Na-Salz der *N*-Äthyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure. Durch allmähliches Eintragen von 2 g Zinkstaub zu 2 g Äthylbenzisoaxazolon und 40 ccm 2-n. H_2SO_4 bei 80 und 25 Min. langem Kochen entsteht *N*-Äthylanthranilsäure, $C_9H_{11}O_2N$, in 90% Ausbeute.

Zur Darst. von *N*-Äthyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure, $C_9H_{11}O_2N$ (VII.), werden 6 g Äthylbenzisoaxazolon in 2 Portionen zu je 3 g mit je 25 ccm n. NaOH am Rückflußkühler binnen 30 Sekunden zum Sieden erhitzt; dann wird noch 45 Sekunden gekocht, gekühlt, mit Ä. übergossen, mit 13 ccm 2-n. HCl versetzt und sofort durchgeschüttelt. Ausbeute 79%. Farblose, wasserhelle, zugespitzte Täfelchen (aus Ä.) oder glänzende, weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 100,5° (Vorbad 95°). Wl. in k. W., Lg., Bzl., PAe., zll. in h. W. u. Lg., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. und h. Bzl. Die Krystalle gehen schon im Verlauf einiger Tage auch im Dunkeln wieder in das ölige Äthylbenzisoaxazolon über. Die Hydroxylaminosäure wird von SS. glatt und farblos aufgenommen; die Lsg. trübt sich jedoch rasch unter Rückbildung von Äthylbenzisoaxazolon. In NaOH, Soda und NH_3 ist die S. leicht mit citronengelber, bei Ggw. von Luft sehr allmählich in Rotbraun übergehender Farbe löslich; beim Ansäuern fällt sie wieder aus. Die alkal. Lsg. färbt sich mit α -Naphthol rotbraun. Beim Stehen mit alkoh. KOH bilden sich verschiedene Zersetzungsprodd., von denen *o,o'*-Azobenzoesäure isoliert wurde. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg., $AgNO_3$ und $KMnO_4$ schon in der Kälte sofort; ein Tropfen stark verd. $FeCl_3$ färbt sie violettrot. Durch Oxydation von 0,35 g der S. in 4 ccm 2-n. NaOH mit 0,75 g $KMnO_4$ in 40 ccm W. entsteht *o*-Nitrosobenzoesäure in 73% Ausbeute. — Bei der Nitrosierung darf man wegen der schnellen Einw. von H-Ionen nur geringe Mengen Äthylhydroxylaminosäure auf einmal verarbeiten. Man löst 0,25 g der feingepulverten Krystalle in 7 ccm 2-n. HCl, verd. mit 5 ccm W. und versetzt unter Eiskühlung auf einmal mit 4 ccm einer 10%ig. $NaNO_2$ -Lsg. Das entstehende Nitrosamin $C_9H_9O_2N_2$ bildet feine, gelbe, stark glänzende Nadeln (aus Ä.) oder gelbe Tafeln (aus A.), F. 88–89° (Vorbad 75°); swl. in k. W., Lg., PAe., zwl. in k. A., zll. in sd. W., ll. in h. A., sl. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl. Sd. A. bewirkt Zers. Die Verb. ist unl. in SS., zeigt die LIEBERMANNsche Rk. (grün), ist indifferent gegen FEHLINGSche Lsg. oder $FeCl_3$, wl. in k. NaOH, löst sich darin bei ca. 60° mit weinroter Farbe; beim Ansäuern fällt eine braungelbe Verb. $C_9H_9O_2N_2$ (?) aus; Krystalle (aus Toluol), F. 127° (Vorbad 115°) unter Aufschäumen, gelb l. in Alkalien. Möglicherweise steht das „Nitrosamin“ in keiner ganz nahen Beziehung zu *N*-Äthylhydroxylaminobenzoesäure oder *N*-Äthylbenzisoaxazolon.

N-Methylbenzisoaxazolon, $C_8H_9O_2N$ (VIII.), entsteht durch 20 Minuten langes Erwärmen von 5 g Benzisoaxazolon, 5,3 g CH_3J und 50 ccm CH_3OH mit einer Lsg. von 0,9 g Na in 25 ccm CH_3OH auf dem Wasserbad. Strohgelbes Öl, erstarrt nicht bei 0°, D.²⁴ 1,398. Wl. in k. W., aber leichter als die *N*-Äthylverb.; im Gegensatz zu diesem bleibt seine h., gesättigte, wss. Lsg. beim Abkühlen klar. Sonst verhält es sich durchaus der *N*-Äthylverbindung analog. Durch kurzes Kochen mit n. NaOH erhält man *N*-Methyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure, $C_8H_9O_2N = C_8H_7(CO_2H)[N(OH)CH_3]$, in 59,9% Ausbeute; mkr., weiße Tafeln (aus A. oder Bzl.), F. 97° (Vorbad 90°). Swl. in Lg., PAe. und k. Bzl., zll. in h. Bzl., ll. in k. W., sl. in A., Ä., Aceton, Chlf. Verhält sich wie die entsprechende Äthylverb. Beim Aufbewahren der trockenen Krystalle oder durch Einw. von HCl bildet sich *N*-Methylbenzisoaxazolon zurück. Durch Oxydation von 0,35 g S. in 5 ccm 2-n. NaOH mit 1 g $KMnO_4$ in 60 g W. entsteht *o*-Nitrosobenzoesäure in 78% Ausbeute. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2297–2330. 26/6. [7/6.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

Alex. Mo Kenzie und Herbert Brooke Perren Humphries, *Studien über asymmetrische Synthese*. Teil VIII. *Die asymmetrische Synthese der l-Mandelsäure*. (Teil VII: Journ. Chem. Soc. London 95. 544; C. 1909. I. 1924.) Die racemisierende Wrkg. des alkoh. KOH (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1814; C. 1908. I. 249) auf das aus *Benzoylameisensäure-l-menthylester* durch Reduktion mit Al-Amalgam entstehende Gemisch von d- und l-Mandelsäure-l-menthylester, in dem letzterer in geringem Maße überwiegt, hat die asymm. Synthese der l-Mandelsäure bisher unmöglich gemacht. Acetyliert man aber das Reduktionsprod. zunächst, so erhält man nun bei der Hydrolyse ein linksdrehendes Mandelsäuregemisch. Diese schützende Wrkg. der Acetylgruppe gegen die Racemisierung der Mandelsäure wurde bei Gelegenheit einiger Verss. über die *Waldensche Umkehrung* beobachtet, bei denen es sich darum handelte, das Ausbleiben der Umkehrung bei der Hydrolyse der l-Acetylmandelsäure durch W., KOH oder Ag₂O nachzuweisen. Da aber die fraktionierte Verseifung des d,l-Acetylmandelsäure-l-menthylesters ganz unerwartete Resultate lieferte, die zu dem durch den Vers. bestätigten Schluß führten, daß bei vollständiger Hydrolyse durch etwas überschüssiges alkoh. KOH ein linksdrehendes Mandelsäuregemisch entstehen müsse, so konnte der Nachweis der asymm. Synthese nur dadurch geführt werden, daß gezeigt wurde, daß unter gleichen Bedingungen die Linksdrehung der Mandelsäure aus dem acetylierten Reduktionsprod. größer ist als die des Verseifungsprod. des d,l-Acetylmandelsäure-l-menthylesters. Ein Vergleich mit den Resultaten ROSENTHALERS (Biochem. Ztschr. 14. 238; C. 1909. I. 375) läßt erkennen, in einem wieviel höheren Maße die Synthese durch Enzyme asymm. verlaufen kann als eine solche unter dem Einfluß einer asymm. Gruppe bekannter Konstitution. ROSENTHALERS Methode der Isolierung der l-Milchsäure ist nur möglich, wenn diese in stark überwiegender Menge vorhanden ist, doch schließt sie die Möglichkeit einer geringen Menge gleichzeitig entstandenen l-Benzaldehydcyanhydrins nicht aus.

Experimentelles. *l-Acetylmandelsäure*, C₁₀H₁₀O₄, aus l-Mandelsäure u. Acetylchlorid, farblose Nadeln mit 1 H₂O aus W., schm. wasserfrei unscharf bei 96,5—98°; die wasserfreie S. ist wl. in W., CCl₄, PAe., l. in Bzl., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, [α]_D¹⁵ = -157,7° (c = 2,22 in A.); liefert fast reine l-Mandelsäure beim Kochen mit W., alkoh. KOH, wss. NaOH, Ag₂O und W. — 10 g *r-Acetylmandelsäure*, F. 79—80°, liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit 10 g *l-Menthol* auf 150° ein Estergemisch, das bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH linksdrehende Mandelsäure liefert, während das Gemisch der unverestert gebliebenen SS. rechtsdrehend ist. Hiernach wird l-Acetylmandelsäure durch l-Menthol schneller verestert als die d-Säure. Bei l-*Borneol* ist die Geschwindigkeit der Veresterung größer als bei l-Menthol; außerdem wird die d-Acetylmandelsäure stärker verestert als die l-Säure. Versuche mit d-*Borneol* geben entsprechende Resultate.

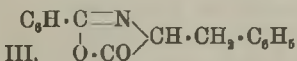
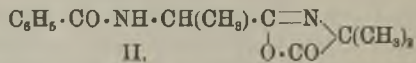
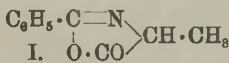
d,l-Acetylmandelsäure-l-menthylester, C₂₀H₂₈O₄ = C₆H₅·CH(O₂C·CH₃)·CO₂·C₁₀H₁₉, aus d,l-Mandelsäure-l-menthylester (Journ. Chem. Soc. London 85. 378; C. 1904. I. 1419) bei 1-stdg. Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid, farbloses Öl, Kp.₇ 205°, [α]_D^{19,5} = -57° (c = 9,128 in A.), liefert bei partieller Hydrolyse mit alkoh. KOH rechtsdrehende Mandelsäure, die unverseiften Anteile dann linksdrehende. Diese anormalen Resultate — denn da l-Acetylmandelsäure-l-menthylester schneller gebildet wird, sollte er auch zuerst verseift werden — sind aus früher (Journ. Chem. Soc. London 91. 1814; C. 1908. I. 249) angegebenen Gründen zu erklären, wenn gleich in diesem Fall durch die Abspaltung des Acetyls noch eine besondere Komplikation gegeben ist. Besonders hervorzuheben ist aber die Beobachtung, daß mehr l-Mandelsäure als d-Säure bei der Hydrolyse erhalten wird, was durch Isolierung eines linksdrehenden Mandelsäuregemisches bei der Hydrolyse des Esters mit überschüssigem alkoh. KOH bestätigt wird. Daß das Ausgangsmaterial die

angenommene Zus. hatte, folgt aus der Übereinstimmung des Drehungsvermögens mit dem eines mol. Gemisches der Komponenten. — *l*-Acetylmandelsäure-*l*-menthyl-ester, $C_{20}H_{28}O_4$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 45–46°, ll. in Ä., A, Bzl., CCl_4 , PAe., CS_2 , Chlf., Heptan, Methylessigester, wl. in W., $[\alpha]_D^{20} = -123,1^\circ$ ($c = 2,584$ in A.). — *d*-Acetylmandelsäure-*l*-menthyl-ester, $C_{20}H_{28}O_4$, Nadeln aus verd. A., F. 44,5 bis 45°, $[\alpha]_D^{20} = +8,8^\circ$ ($c = 2,679$ in A.); ersterer gibt eine stärker aktive *l*-Säure als der zweite eine *d*-Säure. — Die Hydrolyse des *d,l*-Benzoylmandelsäure-*l*-menthyl-esters, $C_{25}H_{30}O_4$, aus *d,l*-Mandelsäure-*l*-menthyl-ester nach SCHOTTEN-BAUMANN, Nadeln aus A., F. 75–76°, $[\alpha]_D^{20} = -44,4^\circ$ ($c = 3,984$ in A.), läßt erkennen, daß die Benzoylgruppe keinen wesentlichen Schutz gegen Racemisierung bietet. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1105–14. Juni. London. E. C. BIRKBECK College.) FRANZ.

Frédéric Beverdin und A. de Luc, Die Nitrierung der *p*-Diäthylaminobenzoesäure. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 28. 36–44. 15/7. — C. 1909. II. 24.) SCHMIDT.

Ernst Mohr und Fritz Stroschein, Über die Lactimone des Benzoylalanins und des Benzoylphenylalanins. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. MOHR u. KÖHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 998; C. 1907. I. 1325) Benzoylalaninlactimon, $C_{10}H_{12}O_2N$ (I), B. aus Benzoylalanin + überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade, wasserklares, zähflüssiges Öl, $Kp_{0,2-0,5}$ ca. 80°, erstarrt zu Nadeln oder Tafeln, F. 39°; sll. in Ä., Bzl., Aceton, zll. in Lg., CCl_4 . Liefert mit W. sehr leicht Benzoylalanin, mit Ammoniak das Amid des Benzoylalanins, mit A. den Äthylester, durch Erwärmen mit Anilin das Benzoylalaninanilid, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, weiße Nadelchen, aus Bzl., CCl_4 oder verd. A., F. 175°. Das Lactimon addiert in Ä. ein Mol. HCl unter B. von dem Chlorid des Benzoylalanins, $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot Cl$, voluminöses, weißes Pulver, zers. sich bei 125° unter lebhafter Gasentw.; ist sehr empfindlich gegen W., gibt mit A. Benzoylalaninester; man erhält es auch, weniger rein, aus Benzoylalanin + Thionylechlorid. — Benzoylalaninyl- α -aminoisobuttersäure, $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, B. aus obigem Lactimon + α -Aminoisobuttersäure in wss., schwach alkal. Lsg.; farblose Blättchen, aus sd. W., F. 199°. — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Lactimon der Benzoylalaninyl- α -aminoisobuttersäure, $C_{14}H_{18}O_6N_2$ (II), $Kp_{0,2-0,5}$ ca. 138°, farblose Prismen, F. 116°. Dieses liefert in Ä. mit Ammoniak das Amid der Benzoylalaninyl- α -aminoisobuttersäure, $C_{14}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$, feine, weiße Nadelbüschel, aus W. oder A., F. 209°. — Das Lactimon des Benzoylalanins gibt beim Schütteln mit alkal. Glykokoll- oder Alaninlsg. die entsprechenden benzoilierten Dipeptide: Benzoylalaninylglykokoll, $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. unscharf zwischen 166 und 174°, und Benzoylalaninylalanin, $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CO_2H$, F. unscharf zwischen 168 u. 169°, wahrscheinlich ein Gemenge zweier stereoisomerer Racemate.

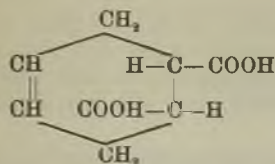
Lactimon des Benzoylphenylalanins, $C_{16}H_{18}O_2N$ (III), B. aus Benzylhippursäure



+ überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade; feine Nadelbüschel, aus Ä. + Lg., F. 71°, regeneriert mit W. leicht Benzylhippursäure, gibt mit A. den Ester (F. 90°), mit Ammoniak das Amid (F. 196°), mit Anilin das Anilid (F. 233°) mit HCl das (nicht ganz reine) Chlorid der Benzylhippursäure (F. 150–165° unter Zers.), mit Glykokoll in alkal. W.-Acetonlsg. Benzoylphenylalaninylglykokoll, $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 230–240° unter

Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2521—23. 10/7. [26/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Gino Abati und Cesare de Horatiis, *Über die Hydrophthalsäuren. Anomalien, die bei der Spaltung der racemischen fumaroiden Δ_4 -Tetrahydrophthalsäure beobachtet worden sind.* VII. Mitteilung. (Vgl. ABATI, Gaz. chim. ital. 38. II. 577; C. 1909. I. 655.) Die fumaroide Δ_4 -trans-Tetrahydrophthalsäure nebenstehender Formel, die auch analog



der Hexahydrophthalsäure in Form eines Anhydrids bestehen kann, ließ sich mittels Chinins in ihre zwei optische Antipoden spalten, die aber verschiedenes Drehungsvermögen zeigten. Die S. selbst, die daher für eine pseudoracemische angesehen werden kann, zeigte auch ein allerdings geringes Drehungsvermögen. — 2,82 g der Δ_4 -trans-Tetrahydrophthalsäure, bereitet aus dem Teile des in der Wärme bereiteten Reduktionsprod. der o-Phthalsäure mit Natriumamalgam, der sich bei gewöhnlicher Temp. nicht in Acetylchlorid löst, F. 216°, wurden in noch w., alkoh. Lsg. mit 10,74 g wasserfreiem Chinin, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -166,6^\circ$, behandelt, wobei sich beim Abkühlen zunächst 5 g eines Salzes, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{COOHC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)_2$, F. 151°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -112,5^\circ$, dann beim Verdunsten 2 g u. schließlich noch eine dritte Fraktion, F. 174° $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -149,6^\circ$, erhalten wurde. Die erste Fraktion wurde fein gepulvert, mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. H_2SO_4 zers. und so die Säure, weißes Pulver, bei 160° erweichend und gegen 165° schm., $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +115,2^\circ$, erhalten, während aus der letzten III. Fraktion analog die Säure, weißes Pulver, F. etwa 167°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -97,4^\circ$, leichter l. in A., abgeschieden wurde. Die Säure selbst, F. 216°, wie sie direkt bei der Reduktion der o-Phthalsäure gewonnen wurde, ergab $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2,9^\circ$, während ihr Anhydrid, erhalten beim 8-stdg. Kochen der S. mit 3 Tln. Acetylchlorid, Krystalle (aus Bzl. durch Lg.), F. 131°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +4,2^\circ$ zeigte. Das Anhydrid der S., $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +115,2^\circ$, ebenfalls durch 8—10-stdg. Kochen dieser S. mit 3 1/2 Tln. Acetylchlorid bereitet, Blättchen, F. 128°, sil. in Bzl. und A., ergab $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +6,6^\circ$. Das Anhydrid der entsprechenden l-Säure ließ sich nicht in einem messungsfähigen Zustande gewinnen. (Gaz. chim. ital. 39. I. 553—59. 31/5. 1909. [Nov. 1903.] Neapel. Pharmazeut.-chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Merling und B. Welde, *Synthese von Veilchenriechstoffen.* In der Absicht, Veilchenriechstoffe zu erhalten, haben Vff. versucht, die theoretisch möglichen Cyclocitral I—IV. synthetisch darzustellen; von den daraus zu erhaltenden Acetonkondensationsprodd. sind diejenigen der Aldehyde I. u. II. (Δ_1 - u. Δ_2 -Cyclocitral) als β - und α -Ionon, dasjenige des Δ_4 -Cyclocitrals IV. als Iron bereits bekannt. Da anzunehmen war, daß auch Δ_3 -Cyclocitral III. beim Kondensieren mit Aceton einen Veilchenriechstoff liefern würde, u. weil Iron als geschätzter Rietchstoff längst bekannt ist, so wurde in der Hauptsache die Synthese des Δ_3 - und Δ_4 -Cyclocitrals angestrebt. Vorher aber wurde von Vff. noch die Frage, ob nicht auch hydroaromatische Aldehyde mit anderem Ringsystem sich ganz allgemein mit Aceton zu Verbb. mit Rietchstoffcharakter kondensieren lassen, dahin entschieden, daß sich durchaus nicht alle hydroaromatischen Aldehyde zur Darst. von Rietchstoffen eignen; die Fähigkeit bestimmter Aldehyde, so der Cyclocitral, mit Aceton wohlriechende Verbb. zu geben, muß somit an bestimmte Bedingungen geknüpft sein, die zu ermitteln noch übrig bleibt. Aus der Unters. einiger, mit Cyclocitral stellungsisomerer Aldehyde hat sich ferner ergeben, daß die Stellung der Aldehydgruppe im Cyclogeraniolenring von sehr wesentlichem Einflusse auf die geruchlichen Eigenschaften der Acetonkondensationsprodd. ist, u. zwar liefern diejenigen vom Cyclogeraniolen

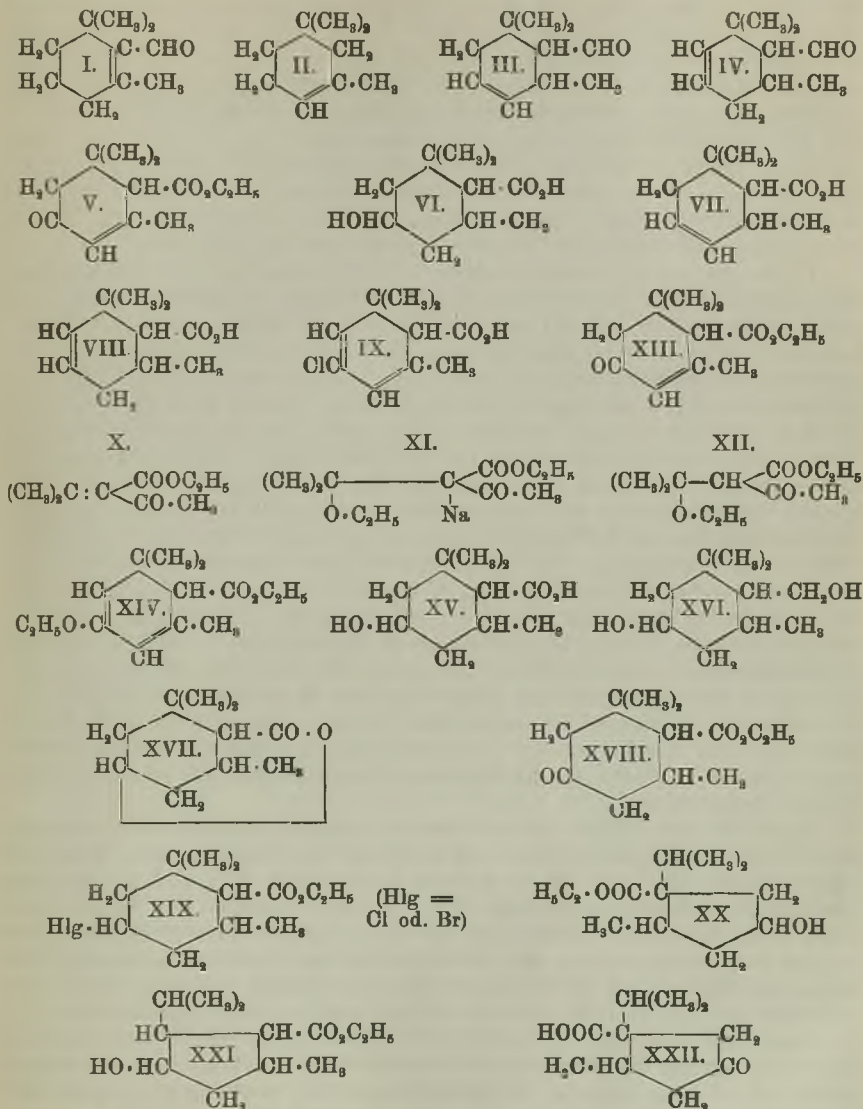
sich ableitenden Aldehyde mit Aceton nach Veilchen riechende Verb., in denen die Aldehydgruppe dem Methyl oder der gem.-Dimethylgruppe oder beiden zugleich benachbart ist; die Intensität des Veilchengeruches wächst mit der Anzahl der Aldehydgruppe benachbarten Methyle, dagegen verliert das Acetonkondensationsprod. den Charakter als Riechstoff, sobald die Aldehydgruppe der Nachbarschaft der Methyle entrückt ist. Schließlich stellten Vff. noch fest, daß die in den Cyclo-citralen enthaltene Atomgruppierung: $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}(\text{CHO})-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)_2$, losgelöst vom Cyclogeraniolenring, die Fähigkeit, Veilchenriechstoffe zu bilden, einbüßt, denn die aus Isopropyläthylacetaldehyd u. Aceton dargestellte Verb. besitzt zwar angenehmen Blumengeruch, aber dieser läßt keinerlei Verwandtschaft mehr mit dem Geruche der Veilchen erkennen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Acetonkondensationsprod. der Aldehyde III. und IV., die Vff. als α - und β -Iron, von denen das letztere das natürliche ist, bezeichnen, diente der *Isopropylidenacetessig-* oder *Mesityloxydicarbonsäureester*; durch Kondensation mit Natriumacetessigester entsteht daraus der *Isophoron-* oder δ -*Ketocyclogeraniolencarbonsäureester* (V.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 979; C. **1905**. I. 1015; DRP. 148 080 und 148 207; C. **1904**. I. 328. 436). Beim Reduzieren mit Na und A. erhält man aus diesem ein Gemenge von drei Paaren cis-trans-isomerer Oxy Säuren, die aber nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, sämtlich Oxydihydrocyclogeraniolencarbonsäuren sind, sondern nur zwei Paare davon sind δ -*Oxydihydrocyclogeraniumsäuren* (δ -*Oxycyclogeraniolancarbonsäuren*) (VI.), während das dritte Oxy Säurepaar einer anderen Reihe angehört. Durch Abspaltung von W. bildet sich aus den δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren die in zwei stereoisomeren Modifikationen auftretende Δ_3 -*Cyclogeraniumsäure* (VII.) (DRP. 148 206; C. **1904**. I. 485); die ebenfalls in zwei stereoisomeren Formen existierende Δ_4 -*Cyclogeraniumsäure* (VIII.) wurde, neben Δ_3 - (= α -)Cyclogeraniumsäure durch Reduktion der bei der Einw. von PCl_5 auf Isophoroncarbonsäureester entstehenden δ -*Chlorcyclogeranioladiencarbonsäure* (IX.) (DRP. 175 587; C. **1906**. II. 1694) gewonnen. Die Umwandlung der Δ_3 - u. Δ_4 -Cyclogeraniumsäure in die entsprechenden Aldehyde erfolgte nach einem eigens zu diesem Zwecke ausgearbeiteten, schon kurz beschriebenen Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2064; C. **1908**. II. 321).

Das auf dem angegebenen Wege dargestellte α -Iron besitzt geruchlich keine Vorzüge vor den Ionen und kann daher das natürliche Iron, trotzdem es diesem geruchlich näher steht, auch nicht ersetzen; das synthetische β -Iron ist dagegen identisch mit dem natürlichen und diesem hinsichtlich Reinheit des Geruchs überlegen.

I. *Isopropylidenacetessigester* (Abbau, Konstitution). Mitbearbeitet von H. Eichwede und A. Skita. Vff. haben die von H. PAULY angegebene (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 482) Darstellungsmethode für Isopropylidenacetessigester verbessert: sie sättigen eine Mischung von 6 kg Acetessigester u. 3 kg Aceton in einer mit Rührwerk versehenen Glasflasche von 15 l Inhalt, die durch Kältemischung so weit abgekühlt wird, daß die Temp. des Inhalts nicht über -5° steigt, mit trockenem HCl-Gas; nach 10–14-tägigem Stehen bei einer -5° nicht übersteigenden Temp. lassen sie das Reaktionsprod. auf 10 kg zerstoßenes Eis fließen, machen mit Soda alkal., nehmen das auf der Lsg. schwimmende lichtgelbe Öl in 10 l Ä. auf u. geben zu der von der Lauge getrennten und event. mit Na_2SO_4 getrockneten äth. Lsg. sogleich 5 kg Chinolin. Nach 8-tägigem Stehen filtrieren sie von ausgeschiedenem Chinolinchlorhydrat ab, dest. den Ä. im Wasserbade ab und erhitzen den Rückstand in einer mit Kühler versehenen Kupferblase 6–8 Stdn. lang auf 150° . Das erkaltete Reaktionsprod. tragen sie in durch Eis sorgfältig gekühlte verd. H_2SO_4 (3 kg konz. S., 25 l W.) ein, trennen das sich ausscheidende Öl im Ätherextraktions-

app. ab und reinigen es durch oft wiederholte fraktionierte Dest. (mit Kolonne) im Vakuum; Ausbeute etwa 1—1,5 kg analysenreinen Esters. Gelbliches, wenn völlig rein farbloses, dünnfl. Öl von schwachem, brenzlichem, an Mesityloxyd erinnerndem Geruche; Kp_6 75—78°, Kp_3 88—90°, Kp_{11} 95,5—96,5°. Daß der Isopropylidenacetessigester ziemlich einheitlich ist und zu mindestens 90% aus der Verb. X. besteht, geht u. a. daraus hervor, daß er mit Na-Alkoholat u. Jodalkylen



keine homologen Isopropylidenacetessigester zu liefern vermag; nichts desto weniger vereinigt sich aber festes Na-Alkoholat (1 Mol.) in äth. Suspension und beim Kühlen mit Eis mit Isopropylidenacetessigester (1 Mol.) unter heftiger Rk. und

starker Wärmeentw. zum *Äthoxyisopropylnatriumacetessigester* (XI.), der sich in wasserfreiem Ä., Bzl. und Lg. leicht und unverändert mit gelber Farbe löst und aus diesen Lsgg. durch Spuren W. in feinen, verfilzten Krystallnadelchen ausfällt. Auch W. u. A. lösen die Verb., jedoch unter allmählicher B. von *Äthoxyisopropylacetessigester* (XII.), einem farblosen, leichtfl. Öle, und NaOH oder Na-Alkoholat; diese Umsetzung erfolgt schneller beim Einleiten von CO₂ in die wss. Lsg. oder in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Jodalkylen. Der *Äthoxyisopropylacetessigester* ist unbeständig und zerfällt alsbald (besonders in alkoh. Lsg.) zum Teil in Dimethylacrylsäureester und Essigester, zum Teil (bei Ggw. von W.) in Isopropylidenacetessigester und A.; wird der Ester unmittelbar nach der Abscheidung aus seiner Na-Verb. u. nach dem Trocknen über K₂CO₃ dest., so zerfällt er ganz glatt in A. und vollkommen farblosen Isopropylidenacetessigester, Kp.₃ 87—90°. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. trockenem Na-Äthylat und 1 Mol. Isopropylidenacetessigester in 50 cem absol. Ä., denen unter Kühlung 1 Mol. CH₃J hinzugefügt wurde, im sd. Wasserbade entsteht, offenbar durch Zers. primär gebildeten Äthoxyisopropylmethylacetessigesters *Trimethylacrylsäureester*, Kp. 154—156°.

II. Isophoroncarbonsäureester (*δ*-Ketocyclogeraniolencarbonsäureester; Keto- und Enolform). Mitbearbeitet von H. Eichwede und A. Skita. Wie schon früher mitgeteilt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 979; C. 1905. I. 1015) liefern äquimolekulare Mengen Isopropylidenacetessigester und Na-Acetessigester unter Abscheidung von äthylkohlen-saurem Na in einer Ausbeute von 80—94%, *Isophoroncarbonsäureester* (XIII.) als etwas dickliches, gelbliches, schwach aromatisch riechendes Öl, Kp.₄ 115—120°, Kp.₁₀ 136—140°. Dieser gehört zu den desmotrop-isomeren Verbb., denn er färbt sich in alkoh. Lsg. mit FeCl₃ lichtrot u. diese Färbung wird hervorgerufen durch enolisierten Ester, der dem Isophoroncarbonsäureester durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen 10%ig. NaOH entzogen wird und aus der alkal. Lsg. durch CO₂ wieder ausgefällt, mit alkoh. FeCl₃ intensiv braunrote Färbung gibt, wohingegen der davon befreite Ester gegen FeCl₃ nunmehr ganz indifferent ist und die reine Ketoform, farbloses Öl, Kp._{10.5-11} 135—142°, darstellt. Bei längerer Aufbewahrung wird der reine Ketoester langsam wieder teilweise enolisiert; schneller erfolgt Enolisierung durch Na-Alkoholate. Da der Isophoroncarbonsäureester in seiner Enolform eine wenig beständige Verb. ist, die, aus ihrer Na-Verb. in Freiheit gesetzt, zum größten Teil sich in die Ketoform umlagert, und da andererseits die Ketoform ausgesprochene Neigung zeigt, sich zu enolisieren, so darf man wohl annehmen, daß die Umwandlung der Keto- in die Enolform so lange andauert, bis sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen eingestellt hat.

Gegen sd., verd. H₂SO₄ ist der Ester sehr beständig, beim Kochen mit alkoh. KOH erleidet er tiefgehende Zers., wobei sich die Lsg. rotbraun färbt; leicht und vollständig wird er durch sd. Barytwasser in Isophoron, CO₂ und A. gespalten. Die leicht zers. *Isophoroncarbonsäure* läßt sich durch Verseifen ihres Esters mittels alkoh. KOH oder NaOH in der Kälte als dicker, gelber, in verd. NaOH und in Sodalg. klarl. Sirup gewinnen; sie spaltet sehr langsam schon bei Zimmertemp., lebhafter beim Erhitzen auf 40° CO₂ ab, bei längerem Erhitzen im Ölbade ist die Zers. schließlich bei 110° beendet. Als zweites Spaltungsprod. tritt Isophoron auf.

Durch Einw. von Jodäthyl auf die Na-Verb. des (enolisierten) Isophoroncarbonsäureesters entsteht der *Äthylisophoroncarbonsäureester* (XIV.) als farb- und nahezu geruchloses Öl, das gegen sd. Barytwasser wesentlich beständiger ist als der Isophoroncarbonsäureester, schließlich aber doch dabei etwas Isophoron liefert; die aus der Barytlg. als dickliches Öl ausgeschiedene *Äthylisophoroncarbonsäure* zeigt keine Neigung zum Erstarren und zerfällt bei der Dest. im Wasserdampfstrom in CO₂, A. und Isophoron. Daraus ergibt sich zweifellos, daß das Äthyl im Äthyliso-

phoroncarbonsäureester an Sauerstoff u. nicht an das Carboxäthyl tragende C-Atom gebunden ist.

III. Reduktion des Isophoroncarbonsäureesters (DRP. 148207; C. 1904. I. 486. — Roh-Oxysäuregemisch u. Oxycarbinole). Mitbearbeitet von H. Eichwede und A. Skita. Isophoroncarbonsäureester liefert beim Reduzieren mit Na u. absol. A. ein Gemenge von Oxysäureestern, das vorwiegend aus den Estern von vier stereoisomeren δ -Oxycyclogeraniolancarbonensäuren (XV.) besteht; daneben entstehen durch weiter gehende Reduktion der Oxysäureester in erheblicher Menge Oxycarbinole (XVI.). Außerdem enthält das Reduktionsprod. zwei stereoisomere, mit den δ -Oxycyclogeraniolancarbonensäureestern isomere Ester, ferner kleine Mengen KW-stoff, Dihydroisophorol, ungesättigte Ester und hochmolekulare Prodd. Die B. der letzteren tritt um so mehr zurück, je schneller der Reduktionsprozeß verläuft. Verss., die B. der Oxycarbinole auszuschließen oder durch Benutzung anderer Reduktionsmittel die Ausbeute an Oxysäuren zu steigern, schlugen fehl; so wird der Isophoroncarbonsäureester durch Na in sd. methylalkoh. Lag. so gut wie nicht reduziert, dagegen wandeln ihn Zn-Staub und Eg. und ebenso Aluminiumamalgame fast ausschließlich in hochmolekulare Reduktionsprodd. um.

Das aus den alkal. Reduktionslaugen als brauner, zähflüssiger Sirup abzutrennende Oxysäuregemisch enthält je nach dem Verlaufe der Reduktion 5—15% hochmolekularer SS., es ist daher zur Trennung vorteilhaft, das Gemisch in alkoh. Lag. in die betreffenden K-Salze umzuwandeln u. diese dann mittels Jodäthyl zu verestern; ein großer Teil der hochmolekularen SS. entzieht sich der Veresterung, u. der dennoch daraus gebildete Ester bleibt beim Fraktionieren zurück. Das Gemisch der durch oft wiederholte fraktionierte Dest. erhaltenen reinen Oxysäureester, Kp_{90} 140—144°, bildet einen farb- und geruchlosen Sirup von Glycerinkonsistenz, er ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig und sehr schwer verseifbar; das daraus abscheidbare Oxysäuregemisch bildet nach der Dest. im Vakuum, erkaltet, eine glasartige, mehr oder minder harte M., in der sich bei langem Stehen bisweilen Krystalle bilden. Ausbeute aus 100 Tln. Isophoroncarbonsäureester durchschnittlich 35 Tle.

Das neben den Oxysäuren entstehende rohe Gemisch von Oxycarbinolen (etwa 25% vom Gewicht des Isophoroncarbonsäureesters) hat bis zu 10% seiner Menge Kp_{10} bis 130°; die von diesem Vorlaufe befreiten Oxycarbinole enthalten noch etwas unverseiften Oxysäureester, von dem sie durch längeres Kochen mit alkoh. KOH (1:1) befreit werden können. Das Gemisch hat dann Kp_{7-8} 150—155° und bildet einen farb- und geruchlosen, sehr zähen Sirup, aus dessen hochsd. Anteilen sich eine einheitliche Verb. $C_{10}H_{20}O_2$, glänzende Prismen (aus h. Bzl.), F. 92—93°, Kp_{90} 152°, abtrennen läßt. — *Diacetyloxycarbinol*, $C_{10}H_{18}O_3(COCH_3)_2$, farb- u. geruchloses Öl, Kp_{10} 148—153°. — *Oxalylloxycarbinol*, $C_{10}H_{16}O_3 \cdot C_2O_2$. B. aus Oxycarbinol, F. 92—93°, und entwässertes Oxalsäure bei 130°; farbloses, feinkristallinisches Pulver (aus sd. Eg.), F. 248°, so gut wie unl. in sd. A. Die Oxycarbinole sind isomer mit den Terpinen und zerfallen wie diese beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, Oxalsäure, Acetanhydrid, $KHSO_4$ zum Teil in W., KW-stoffe und leichtflüchtige, menthol- und campherartig riechende Öle.

IV. Stereoisomere δ -Oxycyclogeraniolancarbonensäuren (Eigenschaften und chemisches Verhalten. Ester, Lactone. Umwandlung der Säuren ineinander. Stereoisomere δ -Ketocyclogeraniolancarbonensäuren). Von den bei der Reduktion des Isophoroncarbonsäureesters entstehenden sechs voneinander verschiedenen SS. sind zwei Paare δ -Oxycyclogeraniolancarbonensäuren, denn nur sie liefern durch Abspaltung von W. ungesättigte SS. $C_{10}H_{16}O_2$, die sich durch saure Agenzien unter bestimmten Bedingungen in die TIEMANNschen Cyclogeraniumsäuren umlagern lassen u. gleich diesen bei der Oxydation as-Dimethylbernsteinsäure ergeben; ferner lassen sich die beiden Oxysäurepaare leicht ineinander umwandeln, während niemals der Über-

gang des dritten Oxyssäurepaares in die beiden anderen oder umgekehrt beobachtet worden ist. Dieses dritte Oxyssäurepaar leitet sich vermutlich von einem Fünfring ab, da die Glieder dieser Säuregruppe als solche u. in ihren Derivaten fast durchweg niedriger siedeln als die entsprechenden Verbb. der Oxycyclogeraniolancarbonsäuren. Die beiden Paare stereoisomerer Oxyssäuren, die als Oxyssäuren der Gruppe A, nämlich die *cis-δ-Oxy-* und *trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure*, u. solche der Gruppe B, nämlich die *cis-* u. *trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure*, unterschieden werden, besitzen ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen u. werden beim Reiben stark elektrisch; in Sodalg. sind sie gegen KMnO_4 völlig indifferent. Die *cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure* ist vor den übrigen SS. durch besondere Unbeständigkeit ausgezeichnet, indem sie sich schon bei Zimmertemp. allmählich in die *trans*-Modifikation umlagert. Die *cis*-SS. der Gruppe A und B bilden, und zwar die ersteren leichter als die letzteren, beim Erhitzen Lactone XVII., die auch aus den *trans*-SS. durch stärkeres Erhitzen oder durch chemischen Eingriff entstehen. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren u. ihrer Lactone gegen Brom, das weder in der Kälte, noch in der Siedehitze, auch nicht bei Ggw. von Überträgern, auf diese einwirkt. Mit HBr vereinigen sich die δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren zu gut krystallisierenden, leicht in ihre Komponenten zerfallenden Verbb.

Die δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren lassen sich nach den gebräuchlichen Methoden nicht verestern, die Veresterung muß deshalb durch Umsetzung der K-Salze mit Jodäthyl erfolgen. Die Ester der δ -Oxyssäuren werden durch BECKMANNsche Lsg. quantitativ zu gesättigten Ketoestern oxydiert; aus den zugehörigen *cis*- und *trans*-Gliedern wird je ein und derselbe Ketoester erhalten. Diese beiden stereoisomeren Ketoester (XVIII.) unterscheiden sich voneinander durch verschiedene räumliche Stellung der Substituenten $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ u. CH_3 gegen die Ringebe. Die ihnen entsprechenden Ketosäuren werden durch Na und A . in die δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren zurückverwandelt, und zwar in die *trans*-Modifikation.

δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren der Gruppe A. Die *cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure* ist aus dem Gemisch der bei der Reduktion des Isophoronc carbonsäureesters entstehenden Oxyssäuren nicht direkt, sondern in Form ihres Lactons abgeschieden und aus diesem durch Verseifen mit alkoh. KOH dargestellt worden; ihre Reindarst. erfordert, da sie sich sehr leicht in die *trans*-Modifikation umlagert, schnelles Arbeiten u. Einhaltung möglichst niedriger Temp., so auch beim Umkrystallisieren. Strahlige, harte Krystallmasse (aus Ä .) oder dünne, buntschillernde Blättchen (aus w. Bzl.), F. gegen 145° , Kp.₇ 175 — 180° , wobei sie zum größeren Teil in ihre *trans*-Form, zum kleineren in ihr Lacton übergeht. Läßt man die alkal. Lsg. der *cis*-Säure, wie sie beim Verseifen des Lactons erhalten wird, nach Verjagen des A . in sd., überschüssige, 30%ig. H_2SO_4 einfließen, so verwandelt sich die S. augenblicklich in ihr Lacton. — *cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäureäthylester*. Farbloses, dickliches Öl, Kp.₁₁ ziemlich inkonstant 140 — 147° ; zerfällt beim Dest. im Vakuum zum Teil in A . u. Lacton; lagert sich bei längerem Aufbewahren allmählich in die krystallisierende *trans*-Form um. — *Acetyl-cis-δ-oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure*. B. aus der Oxyssäure u. Acetanhydrid bei Ggw. von Spuren konz. H_2SO_4 bei niedriger Temp.; glänzende Prismen, F. 121 — 122° , ll. in A ., Ä ., Bzl. und Essigester. Liefert mit Thionylchlorid das Chlorid $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Cl}$, farbloses, dünnes Öl, Kp.₈ 129 — 131° .

Die *trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure* wurde ebenfalls aus dem Oxyssäuregemisch durch Umwandlung in das Lacton abgeschieden; sie ist zum Unterschiede von der *cis*-Säure in Ä . u. Bzl. swl. Glänzende Prismen (aus h. Essigester), F. 154 — 155° , Kp._{7,5} 189 — 190° . Lagert sich beim Erhitzen auf 220° , sowie bei Einw. saurer Agenzien (KHSO_4 bei der Dest. im Vakuum, Kochen mit 30-, bezw

40%ig. H_2SO_4 , Acetanhydrid bei Ggw. von Spuren konz. H_2SO_4 in der Kälte — in letzterem Falle entsteht die Acetyl-cis- δ -Oxysäure, F. 121—122°, neben etwas Lacton —, konz. wss. oder äth. HBr bei 100°) in die cis-Modifikation um. Mit konz. wss. HBr in der Kälte gibt die fein zerriebene trans-S. eine lose Verb. $C_{10}H_{18}O_3 \cdot HBr$, F. gegen 110°, die beim Lösen in Sodalsg. oder beim Kochen mit Bzl. in ihre Bestandteile zerfällt; nach 1-stdg. Erhitzen auf 130° liefert sie große Mengen Lacton. — trans- δ -Oxy- α -cyclogeraniolancarbonsäureäthylester. Farbloses, dickliches, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl, das alsbald zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt; Kp.₆ 134°. Geht beim Kochen mit 40%ig. H_2SO_4 langsam in Ester ungesättigter SS., beim Erhitzen mit $KHSO_4$ unter einem Drucke von 100—150 mm zu $\frac{2}{3}$ in Lacton und zu $\frac{1}{3}$ in ein Gemisch der Ester der beiden stereoisomeren Δ_3 -Cyclogeraniumsäuren über. — Acetylverb. Farbloses Öl, Kp.₆ 137—139°. — Lacton, $C_{10}H_{16}O_3$ (XVII). B. bei der Dest. der S. unter Atmosphärendruck, über $KHSO_4$ im Vakuum, sowie beim Kochen mit 40%ig. H_2SO_4 ; gut ausgebildete Tafeln (aus h. Lg.), F. 57,5—58°, Kp. 265—266°, Kp.₆ 119,5°, schwer flüchtig mit Wasserdampf. Wird durch sd. verd. NaOH sehr schwer, durch verd. alkoh. KOH (1:6) nur träge verseift.

Trägt man den Ester in reichlichem Überschusse vorhandenes Phosphorhalogenid, 2 Mol. PCl_5 oder PBr_5 , bei Ggw. von Bzl. als Lösungsmittel ein, so gelangt man zum δ -Chlor-, bezw. δ -Bromcyclogeraniolancarbonsäureester (XIX.), dünnflüssige, farb- und geruchlose Öle, Kp._{6,5} 111—112°, bezw. Kp.₆ 125—128°, die ein Gemisch stereoisomerer Ester sind.

δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren der Gruppe B. Die cis-Säure dieser Gruppe wurde aus dem Oxysäuregemisch in Form ihres Lactons, die trans-Säure als solche, jedoch verunreinigt durch andere SS., abgeschieden; in reinem Zustande erhält man die trans- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure aus der δ -Keto- β -cyclogeraniolancarbonsäure durch Reduktion. Die δ -Oxysäuren der Gruppe B sind unter sich und der trans- δ -Oxysäure der Gruppe A zum verwechseln ähnlich.

cis- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure. B. aus dem Lacton durch Verseifen; glänzende Kryställchen (aus h. Bzl.), F. 157—158°, Kp.₇ 179,5° ohne Zers. Zerfällt beim Erhitzen auf 240° in W. und Lacton, F. 37—39°, beim Kochen mit 40%ig. H_2SO_4 sowie beim Dest. über $KHSO_4$ im Vakuum in Δ_3 -Cyclogeraniumsäure und wenig Lacton. Gibt mit HBr eine schön krystallisierende, lose Verb., die beim Kochen mit Sodalsg. in ihre Komponenten zerfällt. — Acetylverb. B. aus der Säure und Acetanhydrid bei Ggw. von Spuren konz. H_2SO_4 in der Kälte; glänzende Prismen (aus Essigester), F. 143—144°. — cis- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäureäthylester. Farb- und geruchloses, sehr zähfl., mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl, Kp.₅ 136,5°. Liefert beim Verseifen die unveränderte cis-Oxysäure zurück. — trans- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure. B. durch Reduktion der δ -Keto- β -cyclogeraniolancarbonsäure mit Na und A.; glänzende Kryställchen (aus Bzl.), F. 151 bis 152°, Kp.₅ 176—177°. Spaltet erst beim Erhitzen auf 300° W. ab, dabei unvollständig in Lacton übergehend. Ist gegen sd., 40%ig. H_2SO_4 viel beständiger als die cis-Säure und als die trans-Oxysäure der Gruppe A; sie geht beim Kochen damit, ebenso wie beim Dest. mit $KHSO_4$ im Vakuum zuvor in cis- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure u. dann unter H_2O -Verlust in Δ_3 -Cyclogeraniumsäure über. — Acetylverb. B. aus der S. und Acetanhydrid bei Ggw. von Spuren konz. H_2SO_4 ; rosettenförmig vereinigte Prismen, F. 110—111°, äußerst ll. auch in k. Essigester. — trans- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäureäthylester. Farbloses, sehr zähfl. Öl, Kp.₅ 124°. — Lacton, $C_{10}H_{16}O_3$. Wird am besten durch langsame Dest. der cis- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure unter Atmosphärendruck dargestellt; glänzende Kryställchen (aus Lg.), F. 37—39°, Kp.₆ 129°. Wird schon durch 5-stdg. Kochen mit 25%ig. NaOH verseift unter B. von cis- δ -Oxysäure.

Wie schon erwähnt, lassen sich die zusammengehörigen cis- u. trans-Oxysäuren ineinander überführen. Bei bestimmten Bkk. findet aber außer der Umlagerung der cis- in die trans-Form auch Umwandlung der δ -Oxysäure der Gruppe A in solche der Gruppe B statt; so liefert z. B. die acetylierte cis- δ -Oxy- α -cyclogeraniolancarbonsäure nach der Behandlung mit PCl_5 , Zerlegen des Chlorids mit W. und Verseifen außer wenig Lacton, F. 56—58°, die trans- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure, F. 151—152°. Die Acetyl-cis- δ -oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure erleidet jedoch bei gleicher Behandlung keine Umlagerung.

Die Oxycyclogeraniolancarbonsäureester werden durch BECKMANNsche Mischung bei 50—60° nicht übersteigender Temp. zu je einem u. demselben Ketoester (XVIII.) oxydiert, die als δ -Keto- α - und δ -Keto- β -cyclogeraniolancarbonsäureester unterschieden werden. — δ -Keto- α -cyclogeraniolancarbonsäureäthylester. Farblose, strahlige Krystallmasse, Kp., 124°, äüßert ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das aus ihm dargestellte Oxim, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, glänzende Prismen (aus Essigester oder Bzl. + Lg.), F. 99—110°, bezw. 110—117°, Kp., 148—156°, ist offenbar ein Gemisch stereoisomerer Oxime, hat schwach basische wie saure Eigenschaften u. wird durch Na u. A. zu δ -Amino- α -cyclogeraniolancarbonsäureäthylester, farbloses, coniinähnlich riechendes Öl, Kp., 114—115°, reduziert. Das daraus durch überschüssiges Jodmethyl und methylalkoh. KOH und nachherige Einw. von Ag_2O dargestellte Ammoniumhydroxyd zerfällt bei etwa 235° zum kleineren Teil in Trimethylamin u. Δ_5 -Cyclogeraniumsäureester, zum größten jedoch in Methylalkohol und δ -Dimethylaminocyclogeraniolancarbonsäureester, farbloses, basisch riechendes Öl, Kp., 115 bis 116°. — δ -Keto- β -cyclogeraniolancarbonsäureäthylester. Farb- und geruchloses, dickliches Öl, Kp., 130°. — Oxim, glänzende Prismen und Nadeln (aus Lg.), F. (scharf) 89—90°.

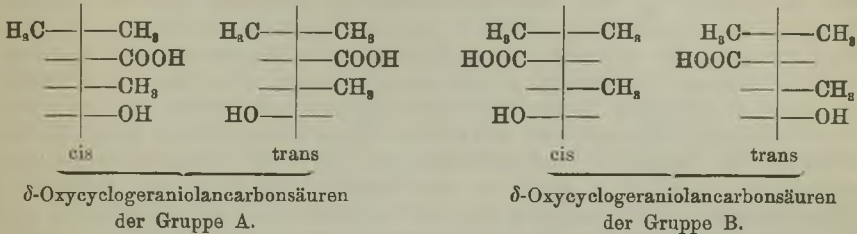
Die freien δ -Ketonsäuren lassen sich nicht durch Verseifung aus den Estern, wohl aber leicht aus den Oxycyclogeraniolancarbonsäuren durch Oxydation mit BECKMANNscher Lsg. darstellen. — δ -Keto- α -cyclogeraniolancarbonsäure. B. aus trans- δ -Oxy- α -cyclogeraniolancarbonsäure auf die angegebene Weise; glänzende Prismen (aus h. Essigester), F. 127—128°, Kp., 174—175°, mäßig l. in k. Essigester. Wird durch Na und A. quantitativ und ausschließlich zu trans- δ -Oxy- α -cyclogeraniolancarbonsäure reduziert. — δ -Keto- β -cyclogeraniolancarbonsäure. B. analog der vorigen aus cis- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure; glänzende Prismen (aus h. Bzl. oder Essigester), F. 118—120°, Kp., 174—175°. Wird durch Na und A. glatt zu trans- δ -Oxy- β -cyclogeraniolancarbonsäure reduziert.

Die Ester der δ -Keto- α - und - β -cyclogeraniolancarbonsäuren lassen sich, wie zu erwarten war, mit 1 u. 2 Mol. Benzaldehyd kondensieren; bei Anwendung von Na-Äthylat bilden sich vorwiegend *Monobenzalverb.*, lichtgelbe Öle von Glycerinkonsistenz, Kp., 200—209°, bezw. 200—202°, die sich in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe lösen, wohingegen bei Einw. von HCl Gemische nahezu gleicher Teile *Mono-* und *Dibenzalverb.*, tiefgoldgelbe, äußerst zähfl. Sirupe, Kp., 245—260°, entstehen; letztere zeigen ausgesprochen halochrome Eigenschaften, lösen sich in konz. H_2SO_4 mit leuchtend roter Farbe und geben, in benzolischer Lsg. auf ein Gemenge von fein zerriebenem KJ und sirupöser H_3PO_4 geschichtet, fast schwarz erscheinende Kryställchen eines Jodhydrats.

V. Konfiguration der stereoisomeren δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren. Die v. BAEYERsche Theorie des Hexamethylens sieht für Derivate dieses Körpers mit 3 heterogenen, an verschiedenen C-Atomen des Ringes haftenden Substituenten die Existenz von vier Raumisomeren voraus; die Auffindung der vier stereoisomeren δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren — die beiden Methyle der gem-Dimethylgruppe kommen, weil an demselben C-Atom haftend, u. da sie symmetrisch zur Ringebene liegen, als Substituenten der Oxycyclogeraniolancarbonsäuren bei der

Frage nach den räumlichen Isomerieverhältnissen nicht in Betracht — und auch das Auftreten der SS. in zwei cis- und zwei trans-Formen, sowie ferner das Auftreten der δ -Ketocyclogeraniolancarbonsäuren in nur zwei stereoisomeren Modifikationen, steht also im Einklange mit der v. BAEYERSchen Theorie. Die Bezeichnungen „cis“ und „trans“ beziehen sich hierbei lediglich auf die gegenseitige Lage der Carboxyl- zur Hydroxylgruppe.

Auf Grund der vorher mitgeteilten Beobachtung bei den beiden stereoisomeren δ -Ketocyclogeraniolancarbonsäuren und besonderer, das Lacton und die Ester der Oxysäuregruppe A im Vergleich zu denen der Gruppe B betreffender Erwägungen gelangen Vff. für die vier isomeren δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren zu folgenden Konfigurationsschematen:



Bemerkenswert ist die ungemeine Leichtbeweglichkeit des Hydroxyls in den SS. der Gruppe A; demgegenüber sind die Oxysäuren der Gruppe B wesentlich beständiger, was wohl mit der mehr symmetrischen Verteilung der Substituenten auf beide Seiten der Ringebene bei diesen zusammenhängt. Auch das Carboxyl und Carboxäthyl ist in den SS. und Säureestern der Gruppe A leichter beweglich als in denen der Gruppe B, von den beiden möglichen Stellungen des Carboxyls zu Methyl ist also die in den Oxysäuren der Gruppe B vorhandene offenbar die begünstigtere und stabilere. Die gleiche Folgerung hat sich auch aus dem Studium der durch H_2O -Entziehung aus den δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren entstehenden stereoisomeren Δ_3 -Cyclogeraniumsäuren ergeben.

Auffallend und theoretisch wichtig ist ferner das Verhalten der vier stereoisomeren δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren, bzw. ihrer Ester gegen wasserentziehende Agenzien; während nämlich die trans-Säure der Gruppe A und die cis-Säure der Gruppe B direkt und indirekt mit großer Leichtigkeit H_2O abspalten unter B. zweier stereoisomere Δ_3 -Cyclogeraniumsäuren, sind die cis-Säure der Gruppe A und die trans-Säure der Gruppe B gegen wasserabspaltende Agenzien ungemein widerstandsfähig; durch sehr energischen Eingriff verlieren auch diese Säuren Wasser unter B. derselben Δ_3 -Cyclogeraniumsäuren, aber die H_2O -Abspaltung ist allem Anscheine nach hier keine unmittelbare, sondern eine Folge vorangehender Umlagerung der betreffenden Oxysäuren in die Wasser leicht abspaltenden Modifikationen. Vff. suchen die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen in räumlichen Verhältnissen und finden sie in der Beeinträchtigung der Beweglichkeit der für die Wasserbildung disponiblen, mit dem Hydroxyl in derselben Ebene sich befindenden H-Atome durch die räumliche Nachbarschaft von Methyl; bei perspektivischer Darst. der angegebenen Konfigurationsformeln ist ersichtlich, daß von den je zwei in Betracht kommenden H-Atomen im ersten Falle nur eines, im anderen dagegen beide je einem Methyl räumlich benachbart sind. So erklärt sich denn das paarweis differente Verhalten der vier stereoisomeren δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren gegen H_2O -entziehende Agenzien in einfacher Weise.

Nach Beobachtungen der Vff. erlischt jedoch unter Umständen der reaktionshemmende Einfluß des Methyls auf das ihm räumlich benachbarte Wasserstoffatom,

so z. B., wenn das andere H-Atom der CH_2 -Gruppe durch eine negative Gruppe, wie $-\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3, \text{COOH}, \text{CHO}$, ersetzt ist.

VI. Stereoisomere p-Oxyisopropylmethylcyclopentancarbonsäuren (?) (Ester, Lacton, Ketosäure). Die neben den vier δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren in untergeordneter Menge — etwa 10% des rohen Säuregemisches — bei der Reduktion des Isophoroncarbonsäureesters entstehenden weiteren zwei cis- und trans-isomeren Oxysäuren bezeichnen Vff. als Oxysäuren der Gruppe C und vermuten in ihnen Abkömmlinge eines fünfgliedrigen Ringsystems, die ihre B. einem beim Kondensieren von Isopropylidenacetessigester mit Na-Acetesigester möglicherweise entstehenden Nebenprod., dem Isopropylmethylcyclopentenoncarbonsäureester, verdanken können. Für den Oxysäureester der Gruppe C kommen nach Vff. die Formeln XX. und XXI. in Betracht; sie entscheiden sich für die erste, da der aus dem Oxysäureester erhaltliche Ketoester eine Dibenzalverb. gibt. Sonstige Beobachtungen, die zugunsten der angenommenen Konstitutionsformel sprechen, sind die folgenden: Die Derivate der Oxysäuren der Gruppe C sd. durchweg niedriger als die entsprechenden Verb. der δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren; der sehr leicht erfolgende Übergang der cis-Oxysäure in ihr Lacton spricht dafür, daß die Oxysäuren der Gruppe C γ -Oxysäuren sind; die Ester und das Lacton in der Oxysäuregruppe C sind im Vergleich zu den entsprechenden Verb. der δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren wesentlich leichter verseifbar, und schließlich lassen sich die aus den Oxysäuren der Gruppe C entstehenden ungesättigten Säuren nicht zu as-Dimethylbernsteinsäure oxydieren. Im übrigen ähneln die Oxysäuren der Gruppe C in vieler Beziehung den δ -Oxycyclogeraniolancarbonsäuren, jedoch tritt bei ihnen die Gegensätzlichkeit der cis- und trans-Verb. viel schärfer in Erscheinung als bei den anderen beiden Gruppen.

cis-Oxysäure der Gruppe C, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Wurde aus dem Rohsäuregemisch in Form ihres Lactons abgeschieden und daraus durch Verseifen mit verd. NaOH gewonnen; glänzende Prismen (aus Essigester), Nadeln (aus Bzl.), F. 137—138°. Zerfällt 1—2° über den F. erhitzt oder bei kurzem Aufkochen mit 10%ig. H_2SO_4 in H_2O und Lacton. — *Äthylester* (XX.). B. aus dem K-Salze der Säure und Jodäthyl; farbloses, dickliches Öl, das beim Destillieren im Vakuum glatt in A. und Lacton zerfällt. — *trans-Oxysäure* der Gruppe C, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Wurde als solche aus dem Säuregemisch abgeschieden; glänzende, längsgestreifte Prismen (aus Essigester), F. 185—186°, Kp.₈ 192°, ll. in A., swl. in Ä. und Bzl. Geht beim Erhitzen auf 270—280° in die cis-Form über, die sofort in W. und Lacton zerfällt. Letzteres wird auch beim Destillieren der Säure im Vakuum über KHSO_4 , sowie beim Kochen mit 40%ig. H_2SO_4 erhalten. Vereinigt sich mit HBr in der Kälte zu einer losen Verb., Blätter, die beim Erhitzen mit Sodalg. die trans-Säure zurückliefert. — *Äthylester*, farbloses, dickliches Öl, Kp.₈ 129,5°. — *Lacton*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Ist am leichtesten rein zu gewinnen durch Destillieren der cis-Säure im Vakuum; glasglänzende, spröde Krystalle (aus Lg.), F. 43—44°, Kp. 246°, Kp.₇ 112—113°, ll. in A., Ä. und Bzl. Geht mit Wasserdämpfen leichter über als die Lactone der Säuregruppen A und B.

Sowohl der Ester der cis-, als auch der trans-Oxysäure der Gruppe C werden durch BECKMANNsche Lsg. zu einem und demselben Ketoester oxydiert, farb- und geruchloses Öl, Kp.₈ 123,5—124°. — *Oxim*, farblose Krystallwarzen (aus Lg.), F. 118 bis 120°. — Der Ketoester beiderlei Herkunft wird schon durch einstündiges Kochen mit h. gesättigtem Barytwasser verseift und liefert dabei eine und dieselbe *Ketosäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (XXII.), rosettenartig gruppierte Nadeln (aus Bzl.), F. 123—124°, die durch Na und A. ausschließlich wieder zur trans-Oxysäure, F. 185—186°, reduziert wird.

Die aus dem Ketoester und Benzaldehyd durch Einw. von HCl entstehende

Dibenzalverb., gelbe Nadeln (aus A.), F. 112—114°, besitzt keine ausgesprochen halochromen Eigenschaften, löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelbroter, alabald in schmutzigbraun übergehender Farbe und verbindet sich nicht mit HJ zu gefärbten Salzen.

VII. Zerlegung des Rohoxysäuregemisches in seine Komponenten. Die durch wiederholtes Waschen ihrer äth. Lsg. von H_2SO_4 , dann von \bar{A} . befreite und durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum und im Wasserstoffströme völlig entwässerte Roh-Oxysäure wird im Vakuum destilliert; dabei gehen die cis-Oxysäure C und die cis-Oxysäure A — letztere soweit sie sich beim Destillieren nicht in trans-Oxysäure A verwandelt — in Lactone über, wobingegen die anderen Oxysäuren unzers. überdestillieren. Das in der Kälte glasartige, farblose Destillat wird durch Erwärmen verflüssigt, bis es völlig homogen ist, und dann mit Sodalsg. (die auf 1 Mol. Säure mehr als 1 Mol. Na_2CO_3 enthält) bei gelinder Wärme behandelt; das nicht gel. Lacton wird mit \bar{A} . aufgenommen, die äth. Lsg. mit verd. NaOH gewaschen und diese mit der Sodalsg. vereinigt. Das in der äth. Lsg. enthaltene Lactongemisch wird unter Rückfluß und starkem Rühren mit 20—25%ig. NaOH (etwa $\frac{1}{4}$ Stde. lang) gekocht, dabei wird das Lacton C verseift, während das Lacton A nicht merklich angegriffen wird; aus der vom Lacton A befreiten alkal. Lsg. fällt verd. H_2SO_4 die cis-Oxysäure C.

Das aus der Sodalsg. gefällte und in \bar{A} . aufgenommene Säuregemisch wird nach Entfernung des Lösungsmittels durch Erhitzen im Vakuum und im Wasserstoffströme völlig entwässert und unter Atmosphärendruck bis auf 230° und dann weiter im Verlaufe von 3—4 Stdn. bis auf 260° erhitzt; dabei zerfallen die trans-Oxysäure A und die cis-Oxysäure B nahezu vollständig in Lactone und H_2O . Das dann im Vakuum destillierte Lacton-Säuregemisch wird mit Hilfe von w. Sodalsg. geschieden, die Trennung der beiden Lactone voneinander läßt sich, auf Grund ihrer sehr ungleichen Verseifungsgeschwindigkeit, durch Erhitzen mit 25%ig. NaOH im sd. Wasserbade unter kräftigem Rühren bewerkstelligen; dabei wird aber auch etwas Lacton A verseift, und die Beimengung der so gebildeten cis-Oxysäure A erschwert die Isolierung der cis-Oxysäure B sehr. Aus der vom Lacton A befreiten, alkal. Lsg. fällt verd. H_2SO_4 eine farblose, klebrige Säure, die beim Zugeben von \bar{A} . sofort feinkristallinisch erstarrt; die in viel \bar{A} . aufgenommene Säure liefert beim Einengen der Lsg. reine cis-Oxysäure B vom F. 157—158°. Das aus den Mutterlaugen isolierte Säuregemisch wird zweckmäßig durch Destillieren unter Atmosphärendruck wieder in Lactone übergeführt, und diese werden, wie eben angegeben, getrennt.

Die von den Lactonen A und B befreite Sodalsg. des auf 230—260° erhitzten und alsdann im Vakuum destillierten Säuregemisches enthält außer den trans-Oxysäuren B und C noch kleine Mengen trans-Oxysäure A und cis-Oxysäure B, sowie etwas ungesättigte Säure. Aus dem durch verd. H_2SO_4 ausgeschiedenen und in \bar{A} . aufgenommenen Säuregemisch scheidet sich nach Einengen der Lsg. zunächst die trans-Oxysäure C kristallinisch aus; die sirupöse Mutterlaugensäure wird im Vakuum destilliert und liefert zunächst einen Anteil vom Kp., 131—150°, der vorwiegend aus ungesättigter Säure besteht. Aus der Fraktion vom Kp., 150—190° läßt sich durch mehrstündiges Erhitzen auf 260° noch etwas Lacton der trans-Oxysäure A und der cis-Oxysäure C abtrennen; die von diesen in der üblichen Weise befreite und wieder isolierte Säure liefert beim Behandeln mit \bar{A} . wohl noch kleine Mengen reiner trans-Oxysäure C, sonst aber läßt sie sich nicht weiter zerlegen. Sie enthält zweifellos noch trans-Oxysäuren der Gruppen B und C.

Dies in aller Kürze der Gang der Trennung der Oxysäuren; wegen der weiteren Einzelheiten des Verf. und der quantitativen Ermittlung der einzelnen Bestandteile des Gemisches muß auf die Angaben des Originals verwiesen werden. (LIEBIGS

Ann. 366. 119—216. 1/6. [14/1.] Höchst a. M. Lab. der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.) HELLE.

Raymond F. Bacon, *Notiz über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Alkohole*. Die von GUERBET (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1405; C. 1908. II. 507) veröffentlichten Umsetzungen zwischen Natriumbenzylat und Alkoholen sind eine selbstverständliche Folge der von NEF und der vom Vf. (Amer. Chem. Journ. 33. 68; C. 1905. I. 608) aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten. — Ein bequemes Verf. zur Darst. von *s*-Tetraphenylbutan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, besteht im Erhitzen zweier Mol. Benzylchlorid mit 1 Mol. wasserfreien K-Oxalats im Rohr auf 160—200°; die Ausbeute beträgt 28%. Die Rk. verläuft in der Weise, daß das durch Zers. des Benzylloxalats gebildete Stilben durch die Zersetzungsprodd. der Oxalsäure zu Dibenzil reduziert wird, und letzteres das gleichzeitig gebildete Phenylmethylen addiert. (The Philippine Journ. of Science 4. Section A. 166—68. März.) HENLE.

F. Straus, *Über den Verlauf der Bromaddition an konjugierte Äthylenbindungen*. (Mit Hans Schindler.) Dem Dibromid des *s*-Diphenylbutadiens (THELE, SCHLEUSSNER, LIEBIGS Ann. 306. 200; C. 99. II. 49) wird die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ zuerteilt, ohne daß sie in exakter Weise begründet ist. Der Vf. hat zur Konstitutionsermittlung nach dem Verf. von HARRIES Ozon auf das Dibromid einwirken lassen und das Ozonid mit W. gespalten. Die Spaltung verläuft unter B. von Zimtaldehyddibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$, und Benzaldehyd; die Bromaddition findet also bei dem Diphenylbutadien in der 1,2-Stellung statt. Da das Dibromid des Zimtaldehyds für den Nachweis keine geeigneten Eigenschaften besitzt, wurde es durch Behandeln mit Na-Acetat in alkoh. Lsg. in den leicht kristallisierenden Monobromzimtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CHO$, übergeführt und in dieser Form quantitativ bestimmt. Unter den bei der Spaltung gebildeten SS. wird die Benzoesäure in reichlicher Menge direkt u. das Zimtsäuredibromid als β -Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$, nachgewiesen, das aus dem Dibromid bei der oben erwähnten Behandlung der Spaltungsprodd. mit Na-Acetat und A. entsteht. — Das neben dem festen Dibromdiphenylbutadien entstehende isomere *fl.* Dibromid, in dem das 1,4-Dibromid vermutet werden könnte, gibt bei der Ozonidspaltung die gleichen Prodd. wie das feste Bromid, ist also mit diesem strukturidentisch. — Aus den Durchschnittsausbeuten der Spaltungsprodd. berechnet sich, daß 96% des KW-stoffes Brom bei der 1,2-Stellung addieren. — Die Bromatome des Diphenylbutadiendibromids sind sehr leicht austauschbar; bei kurzem Aufkochen mit Methylalkohol werden sie durch O-CH₃ unter B. des 1,4-Diphenyl-1,2-dimethoxybutens(3) ersetzt. — Das eigentümliche Verhalten der Additionsprodd. des Diphenylbutadiens, wie ersatzlose Abspaltung der Addenden etc., ist nicht in besonders festen Bindungsverhältnissen im Molekül des KW-stoffes (WIELAND, STENZL, LIEBIGS Ann. 360. 306; C. 1908. II. 324) zu suchen, sondern durch die starke Beanspruchung der Affinität der Methylkohlenstoffatome durch die Phenylgruppen zu erklären.

Dem Dibromid des Monophenylbutadiens, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, ist von RIBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1404; C. 1903. I. 1347) die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$ zuerteilt worden. Diese Formel wurde durch die Spaltung mit Ozon kontrolliert. Hierbei wurden aber Benzaldehyd, bezw. Benzoesäure und ein zweites Spaltungsprod. von den Rkk. eines bromhaltigen Aldehyds der aliphatischen Reihe, wahrscheinlich Acroleindibromid, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$, erhalten. Seine Identifizierung mißlang, da bei den Verss., die zu seiner Isolierung aus den Spaltungsprodd. angestellt wurden, heftige Explosionen eintraten. — Das feste Dibromid des Phenylbutadiens ist fast das ausschließliche Produkt der Bro-

mierung, so daß die Addition hier so gut wie vollständig in der 3,4-Stellung erfolgt, dem Dibromid also die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ zukommt. — Der B. der von RIBER aus dem Dibromid dargestellten Dimethylverb., $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, deren Konstitution sicher ist, liegt kein einfacher Austausch von Br gegen CH_3 , sondern eine kompliziertere Rk. zugrunde. — Für die Additionsvorgänge an konjugierte Äthylenbindungen ergibt sich allgemein, daß bei Wasserstoffaddition die Forderungen der THIELESchen Theorie erfüllt werden, bei der Halogenaddition diese in der 1,4-Stellung (vgl. die Dibromide des Butadiens, LIEBIGS Ann. 308. 333; 99. II. 899) erfolgen kann, dies aber nicht die Regel ist. — Der Unterschied in dem Verhalten der Addenden kann in der Weise erklärt werden, daß H bei der Reduktion atomistisch zur Rk. kommt und Stickstoffdioxid (bei den Verss. von WIELAND u. STENZL) in organischen Lösungsmitteln als einfaches Molekül vorhanden sind, die Addenden also bereits in die einzelnen, an verschiedenen Stellen eintretenden Bruchstücke gespalten sind, während sich die Halogene zunächst molekular addieren (vgl. MICHAEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 68. 487; C. 1904. I. 419), u. erst sekundär Dissoziation u. Umlagerung in die eigentlichen gesättigteren Additionsprodd. erfolgt.

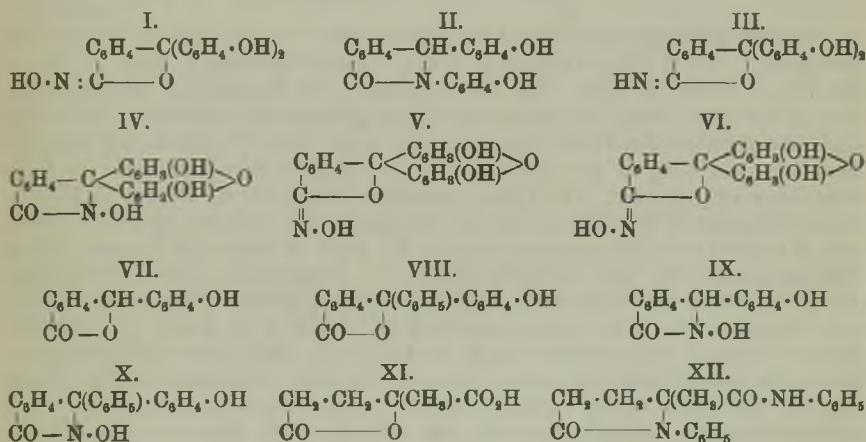
Über die für die Verss. benutzte Apparatur muß auf das Original verwiesen werden. — Behandelt man das in CCl_4 suspendierte feste Diphenylbutadiendibromid mit Ozon unter Lichtabschluß, bis die hierbei zunächst erhaltene klare Lsg. sich wieder schwach trübt, so erhält man beim Verdampfen des Lösungsmittels einen Sirup, der sich nach wenigen Minuten spontan unter B. von HBr zers. — Leitet man in die oxydierte Lsg. feuchte CO_2 ein und destilliert dann das Lösungsmittel ab, so hinterbleiben die Spaltungsprodd. als farbloser Sirup. Dieser wird mit K-Acetat und A. unter Einleiten von CO_2 zur Überführung des Zimtaldehyddibromids in Monobromzimtaldehyd gekocht. Durch Fällen der erhaltenen Lsg. mit W., Ausäthern und Behandeln der äth. Lsg. mit Na_2CO_3 werden die sauren Bestandteile der Zerfallsprodd. von den neutralen getrennt. — Bei der Bromierung des Zimtaldehyds in CS_2 wurden neben beträchtlichen Mengen eines öligen Bromids Krystalle erhalten, die nach dem Umlösen in Lg. bei 45—48° schm. Bei der Bromierung in Chl_f verschiebt sich das Mengenverhältnis der Bromide zugunsten des öligen. Das von ZINCKE u. HAGEN beschriebene Dibromid vom F. 100° konnte nicht erhalten werden. Beide Dibromide geben beim Kochen mit K-Acetat und A. den Monobromzimtaldehyd. Aus der bei der Trennung der Spaltungsprodd. erhaltenen Sodalsg. läßt sich die Benzoesäure neben geringen Mengen einer unscharf bei 102 bis 108° schm. S. isolieren. — Die von den sauren Anteilen befreite äth. Lsg. hinterläßt einen öligen Rückstand, aus dem sich der *Monobromzimtaldehyd* kristallinisch abscheidet. Die quantitative Trennung des Aldehyds von den anderen Prodd. erfolgt zweckmäßig durch eine gesättigte methylalkoh. Lsg. desselben. Der dadurch überschüssig zugesetzte Aldehyd ist von den anderen aldehydischen Reaktionsprodd. dadurch zu trennen, daß seine Bisulfitverb. in eine wasserlösliche alkalibeständige Sulfosäure übergeht. Zu diesem Zwecke werden die Mutterlauge des Bromzimtaldehyds in verd. Bisulfitlg. eingetragen, so lange Sodalsg. hinzugegeben, bis ein weiterer Zusatz eine vorübergehende Trübung nicht mehr hervorruft, die sodaalkal. Lsg. in einer CO_2 -Atmosphäre zur Zers. der Aldehydbisulfitverb. erwärmt und die Aldehyde und sonstigen neutralen Prodd. durch Ä. extrahiert. Der äth. Lsg. wird durch Bisulfit der *Benzaldehyd* entzogen. Aus der rückständigen äth. Lsg. wird das β -*Bromstyrol* isoliert, das sich quantitativ aus dem Zimtsäuredibromid durch Kochen mit K-Acetat und A. darstellen läßt. — Bei längerer Einwirkungsdauer von Ozon auf das Diphenylbutadiendibromid tritt der Bromzimtaldehyd unter den Spaltungsprodd. fast vollständig gegenüber dem Bromstyrol zurück; es muß also in der Hauptsache Zimtsäuredibromid entstanden sein.

Das fl. *Diphenylbutadiendibromid*, $C_{16}H_{14}Br_2$, wird als braunes Öl erhalten, wenn man das Diphenylbutadien in Chlf. im Dunkeln unter Kühlung bromiert, den kristallinischen Rückstand der Chlf.-Lsg. mit PAc. verreibt und die PAc.-Lsg. im Vakuum abdestilliert. Es geht beim Liegen am Licht in das feste Dibromid über und liefert mit Ozon die gleichen Prodd. wie dieses. — Beim Kochen des festen Diphenylbutadiendibromids mit Methylalkohol wird das *1,4-Diphenyl-1,2-dimethoxybuten*(β), $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (?), erhalten. Prismen aus PAc., F. 61° . — Das *Phenylbutadien* wurde nach den Angaben von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2650; C. **1902**. II. 588) dargestellt; das bei diesem Verf. primär gewonnene Carbinol spaltet bei der Dest. spontan Wasser ab, wodurch der Umweg über das Chlorid überflüssig wird. Das nach RIBBER dargestellte *Dibromid* dieses KW-stoffes, $C_8H_6 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, reagiert leicht mit Methylalkohol, doch ist die Umsetzung unvollkommen. — Die Ozonisierung des Dibromids wurde in CCl_4 -Lsg. in der gleichen Weise wie beim Diphenylbutadien ausgeführt. Von den Spaltungsprodd., die bei der Zerlegung des Ozonids mit feuchtem CO_2 erhalten wurden, konnte bisher nur die Benzoesäure isoliert werden. Die in analoger Weise wie oben gewonnene Lsg. der neutralen Spaltungsprodd. zeigte Aldehydrkk., doch konnte auch nach Abänderung des Isolierungsverf. (näheres siehe Original) das erwartete Dibromid des Acroleins nicht isoliert werden (vgl. Einleitung). — Beim Kochen von Dibromacrolein mit K-Acetat und A. wird ein Öl vom $Kp_{15,5} 67^\circ$ erhalten, das FEHLINGSche Lsg. in der Kälte reduziert u. vielleicht die Zus. $CH_2(O \cdot C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CHO$ hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2866—85. 24/7. [10/7.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Meyer und S. M. Kissin, *Zur Kenntnis der Phthaleinoxime*. (Mitgeteilt von R. Meyer.) (Vgl. MEYER, GLIKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1454; C. **1907**. I. 1417; MEYER, LANGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1459; C. **1907**. I. 1417.) Die Vff. diskutieren die für das Oxim des Phenolphthaleins möglichen Formeln. Eine Formulierung entsprechend I. kann einigermaßen als befriedigender Ausdruck der Eigenschaften und des Verhaltens der Verb. gelten: der Chromophor wäre die Gruppe $>C=N-$; die B. von Triäthern, eines Triacetats und Tribenzoats (s. u.) findet ihre Erklärung. Schwierigkeiten erwachsen aber aus dem unten erwähnten Reduktionsprod. und den Oximen des Hydrochinonphthaleins. — Durch Reduktion des Phenolphthaleinoxims hat FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 172) eine Verb. $C_{20}H_{17}O_3N$ erhalten, der von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie **20**. 337 C. **99**. II. 762) auf Grund der synthetischen Darst. die Zus. $C_{20}H_{16}O_3N$ und die Konstitutionsformel II. zuerteilt wurde. Die Vff. bestätigen die von H. MEYER angegebene empirische Zus. durch Elementaranalyse, indem sie hierzu außerordentlich große Substanzmengen (1 g) verwendeten u. nur die Menge des gebildeten W. bestimmten. Da eine Verb. von der Formel II. aus dem Oxim, gleichgültig welche Formel man diesem zuerteilt, nur durch intramolekulare Umlagerung entstehen kann, haben die Vff. in der Annahme, daß bei der B. des Reduktionsprod. zunächst eine Spaltung des Oxims in Oxybenzoylbenzoesäure und p-Aminophenol stattfindet, darauf eine Reduktion des ersteren zu Oxyphenylphthalid u. schließlich eine Kondensation dieser Verb. mit dem Aminophenol zu der Verb. $C_{20}H_{16}O_3N$ stattfindet, ihre Synthese aus p-Aminophenol u. Oxyphenylphthalid, bezw. Oxybenzoylbenzoesäure unter den Bedingungen der Reduktion zu realisieren versucht. Die Verb. konnte aber nicht erhalten werden. Die Konstitution des Reduktionsprod. bleibt zweifelhaft. Für dasselbe kann auch noch die Formel III. in Betracht gezogen werden.

Für die drei Oxime des Hydrochinonphthaleins waren von R. MEYER und SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2949; **38**. 1318; C. **1903**. II. 1005; **1905**. I. 1495) die Formeln IV.—VI. aufgestellt worden. Die Formel des α -Oxims

(IV.) wird bestätigt, da es einen Trimethyläther, ein Triacetat und ein Tribenzoat liefert und gegen Zinkstaub und NaOH beständig ist. Für die Stereoisomerie des β - u. γ -Oxims (V. und VI.) wird ein weiterer Beweis erbracht, indem die β -Verb. durch Zinkstaub und Natronlauge zunächst reduziert wird, sich aber bei seiner Wiederoxydation an der Luft in die γ -Verb. umgelagert. — Vielleicht darf man der γ -Verb. als der beständigeren die Antiformel VI. erteilen. — Nach den vorliegenden Unterss. muß man annehmen, daß die Oxime der Phthaleine durch Eintritt des Hydroxylaminrestes in den Lactonring entstehen. Diese Reaktionsfähigkeit der Phthaleine gegen Hydroxylamin könnte vielleicht durch ihre Alkalilöslichkeit bedingt sein. Es wurden daher alkalil. Verbb. von lactoider Konstitution, und zwar das *Oxyphenylphthalid* (VII.) u. das *Oxydiphenylphthalid* (VIII.) auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Hierbei wurden die Verbb. IX. und X. erhalten. Umbelliferon u. *Methylglutolaceton säure* (XI.) verhalten sich in alkal. Lsg. gegen Hydroxylamin indifferent. Letztere Verb. gibt aber ein Anilid (XII.) u. ein p-Toluid. — Während bisher für Phthaleinsalze nur p-chinoide Formeln in Betracht gezogen wurden, wird neuerdings verschiedentlich eine o-chinoide Formulierung bevorzugt (vgl. KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2340. 3396; C. 1908. II. 693. 1683; KEHRMANN, DENGLEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 870; C. 1909. I. 1332). Zu dieser Änderung der Auffassung liegt kein Grund vor, da alle hier in Betracht kommenden und jetzt als o-chinoid formulierten Verbb. unschwer auch p-chinoid formuliert werden können.



Phenolphthaleinoxim. *Acetat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Aus dem Oxim, Acetanhydrid und Na-Acetat dargestellt. Nadeln aus Eg., F. 229—230°. — *Benzoat*. Krystalle aus Methylalkohol, F. 175°. — Das nach FRIEDLÄNDER und H. MEYER dargestellte Reduktionsprod. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ schm. bei 256°. — Oxime des Hydrochinonphthaleins. α -Oxim. *Trimethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_3$. Aus dem Oxim in NaOH durch Dimethylsulfat. Nadeln aus A. + W., F. 123—124°. — *Triacetat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$. Krystalle aus A., F. 210°. — *Tribenzoat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$. Nadeln aus Aceton, F. 226—227°. — β -Oxim. Erhitzt man eine natronalkal. Lsg. des Oxims mit Zinkstaub auf dem Wasserbade, so verschwindet die gelbrote Farbe der Lsg. Die Fl. färbt sich aber bald von der Oberfläche aus gelb u. gibt beim Ansäuern mit H_2SO_4 das γ -Oxim. — γ -Oxim. *Tribenzoat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 275—280° nach vorheriger Bräunung. — Beim Erwärmen einer Lsg. von Oxyphenylphthalid in KOH mit salzsaurem Hydr.

oxylamin wird das *Oxyphenylphthalidoxim* (IX.) erhalten. Blättchen mit 1 Mol. Methylalkohol aus Methylalkohol, F. 215—216°; II. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — *Benzolat*, $C_{14}H_9O_3N(C_7H_5O)_2$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 233 bis 234°. — Aus dem Oxydiphenylphthalid wird in analoger Weise das *Oxydiphenylphthalidoxim* (X.) dargestellt. Farblose, würfelförmliche Krystalle aus Ä., F. 204 bis 205° nach vorheriger Bräunung; gelbe Krystalle aus A., F. 205°, II. in allen organischen Lösungsmitteln. Die farblosen Krystalle färben sich beim Erwärmen allmählich gelb, entfärben sich plötzlich bei ca. 120°, um bis zum Schm. farblos zu bleiben. Das letztere zeigen auch die gelben Krystalle. Auch bei längerem Liegen an der Luft tritt bei den farblosen Krystallen Gelbfärbung ein.

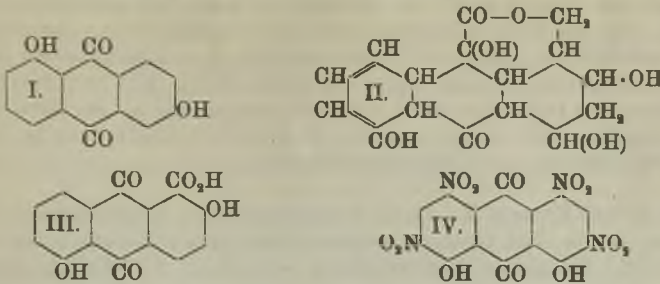
Verss. mit Methylglutolactonsäure. (Mit *Herm. Pfotenhauer*.) Die S. wird durch Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. Bromphenylhydrazin nicht verändert. Beim Erhitzen mit asymm. Methylphenylhydrazin wird das *Ammoniumsals* der S., $C_6H_7O_4 \cdot NH_4$, erhalten; in W. II. Krystalle, zerfällt bei 110° in NH_3 und die S. — Bei gelindem Kochen der S. mit Anilin und salzsaurem Anilin wird das *Dianilid* (XII.) gewonnen. Nadeln aus A., F. 205—206°; swl. in NaOH. — Das auf analoge Weise dargestellte *p-Toluid*, $C_{10}H_{13}O_2N_2$, kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 198 bis 199°. — α - u. β -Naphthylamin geben mit der S. keine analogen Verb., sondern α - u. β -Dinaphthylamin. Auch mit den 3-Nitranilinen, sowie mit m-Toluylendiamin sind keine Kondensationsprodd. erhalten worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2825—38. 24/7. [12/7.] Braunschweig. Chem. Lab. der technischen Hochschule.)

SCHMIDT.

Robert Robinson und John Lionel Simonsen, *Versuche über die Konstitution der Aloine*. Teil I. (Vgl. OESTERLE, TISZA, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 701; C. 1908. II. 1929.) Für die Aufklärung der Konstitution des *Barbaloins* war es vor allem nötig, den Abbau zum Rhein günstiger zu gestalten. Im Verlauf der hierauf gerichteten Verss. gelang es denn auch, durch Oxydation des Diacetylbarbaloins mit CrO_3 in Eg. mehr als 50% des angewandten Barbaloins in Form von Rhein zu gewinnen. Die Unters. desselben bestätigte die Formel $C_{15}H_8O_5$ u. ergab einwandfrei, daß Rhein, das bei der Zinkstaubdestillation Anthracen liefert, eine Dioxyanthrachinoncarbonsäure ist; denn es bildet ein Diacetat, das in Natriumacetat I. ist; das mittels Methylsulfat u. Alkali dargestellte Dimethylrhein ist eine starke S. und kann nicht acetyliert werden; Rhein bildet einen Methyl- und Äthylester, die leicht hydrolysiert werden können u. in Alkali unl. Diacetate bilden, während Dimethylrhein einen in Alkali unl. Ester bildet; Dimethylrhein liefert ein Säurechlorid, das in den Ester und das Amid verwandelt werden kann; letzteres wird durch NaOBr zu einem Aminodimethoxyanthrachinon abgebaut. Nach Eliminierung der Aminogruppe erhält man schließlich ein Dimethoxyanthrachinon, das wahrscheinlich der Dimethyläther des Isochryszins (I.) ist, und zwar deshalb, weil wenigstens eine Oxygruppe in o-Stellung zu einem Carbonyl stehen muß, weil Rhein wegen der B. des Dimethylrhains keine Alizarincarbonsäure sein kann, und weil endlich F. dieses Dimethoxyanthrachinons die Identität mit einem der noch möglichen Isomeren ausschließt.

Da nun OESTERLE (Arch. der Pharm. 241. 604; C. 1904. I. 168) bewiesen hat, daß *Aloemodin*, ein Oxydationsprod. des Barbaloins, durch CrO_3 zu Rhein oxydiert wird, und da Aloemodin ein Trioxymethylantrachinon ist, so muß dieses die Gruppe $CH_2 \cdot OH$ enthalten, die bei der Oxydation in Carboxyl übergeht. Möglicherweise ist *Aloechrysin* das aldehydische Zwischenprodukt dieser Oxydation. Wenn ferner Barbaloin nach JOWETT und POTER (Journ. Chem. Soc. London 87. 878; C. 1905. II. 487) bei einer Zus. $C_{16}H_{18}O_7$ vier Hydroxyle enthält und mit HNO_3 Tetranitrochryszin, bei der Oxydation mit CrO_3 aber anscheinend ein Isochryszinderivat liefert, so hat es wahrscheinlich die Konstitution II. Aus dieser Formel

kann durch Abspaltung von W. und Oxydation sowohl Rhein (III.) als Isochrysin-derivat wie auch Tetranitrochrysin (IV.) abgeleitet werden.



Experimentelles. *Acetylbarbaloin* wurde durch $\frac{3}{4}$ -stünd. Kochen von 5 g Barbaloin mit 40 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat dargestellt. Zu 5 g des durch W. abgeschiedenen rohen Acetylbarbaloins, in 40 ccm Essigsäureanhydrid gel, fügt man unter Kühlung 5 g CrO₃, in 3 ccm W. und 40 ccm Essigsäureanhydrid gel., läßt das Gemisch 2 Stdn. bei 40–50° stehen, erhitzt auf dem Wasserbade, bis CrO₃ verbraucht ist, und fügt am nächsten Tage ein gleiches Volumen W. hinzu; *Diacetylrhein*, C₁₉H₁₂O₈, bildet gelbliche Nadeln aus einem Gemisch von Eg. u. etwas Essigsäureanhydrid, F. 245°, l. in Alkali, Alkalicarbonat, NH₃ mit weinroter Farbe; die Analyse gab keine genauen Resultate; liefert bei der Hydrolyse mit sd., konz., wss.-methylalkoh. KOH und Ansäuern des Prod. *Rhein*, C₁₆H₈O₆ (III.), gelbliche Nadeln aus Pyridin, F. 310°, l. in Na₂CO₃, NH₃; gibt mit FeCl₃ eine braunrote Färbung; aus der Pyridinmutterlauge des Rheins scheidet sich etwas *Aloeodin* ab, das nach der Reinigung über die Tribenzoylverb. orange Krystalle aus Toluol, F. 224°, bildet. — *Rheinäthylester*, C₁₇H₁₂O₆ = C₁₄H₈O₂(OH)₂·CO₂C₂H₅, aus 1 g Diacetylrhein bei 1-stünd. Kochen mit 30 ccm A. u. 3 ccm H₂SO₄, orangefarbene Nadeln aus A., F. 159°, swl. in Na₂CO₃, NH₃; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. tiefrot. — *Diacetylrheinäthylester*, C₂₁H₁₆O₈ = C₁₄H₈O₂(O₂C·CH₃)₂·CO₂C₂H₅, gelbe Tafeln aus Eg., F. 170°, unl. in wss. KOH, reagiert nicht mit FeCl₃. — *Rheinmethyl ester*, C₁₈H₁₀O₆, tieforange Nadeln aus Methylalkohol, F. 174°, kann mit Natrium-methylat und CH₃J nicht methyliert werden.

Dimethylrhein, C₁₇H₁₂O₆ = C₁₄H₈O₂(OCH₃)₂·CO₂H, aus Rhein und Dimethylsulfat in Ggw. von KOH, braune Nadeln aus A. mit Krystallalkohol, wird bei 100° blaß schwefelgelb, F. 283–284°, l. in Na₂CO₃; die alkal. Lsgg. sind schwach orangegelb; gibt mit FeCl₃ nur eine sehr schwache Färbung; beim Kochen mit konz. H₃PO₄ entsteht Rhein; das K-Salz ist in konz. KOH ganz unl. — *Dimethylrheinäthylester*, C₁₉H₁₄O₆ = C₁₄H₈O₂(OCH₃)₂·CO₂C₂H₅, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 185–187°, ll. in sd. Eg., Essigester, swl. in A.; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht Dimethylrhein. — *Dimethylrheinchlorid*, C₁₇H₁₁O₆Cl = C₁₄H₈O₂(OCH₃)₂·CO·Cl, aus 1 g Dimethylrhein und 15 ccm Thionylchlorid, bei kurzem Erhitzen; überschüssiges SOCl₂ wird im Vakuum über KOH entfernt; kanariengelbe, mkr. Prismen aus Chlf. durch PAe. abgeschieden; ist gegen sd. W. oder Alkali recht beständig; beim Kochen mit A. entsteht der Äthylester; die Lsg. in H₂SO₄ ist carminrot. — *Dimethylrheinamid*, C₁₇H₁₃O₅N = C₁₄H₈O₂(OCH₃)₂·CO·NH₂, aus 1 g Dimethylrheinchlorid beim Verreiben mit 15 ccm konz. NH₃ und längerem Stehen der Mischung, mkr., schwach braungelbe, hexagonale Tafeln aus Essigester, F. 287°, swl. in organischen Solvenzien; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist carminrot. — Beim Verreiben von 2,5 g Amid mit einer Lsg. von 1 ccm Brom u. 3 g KOH in 40 ccm W. und 12-stünd. Stehen der Mischung entsteht *Aminodimethoxyanthrachinon*,

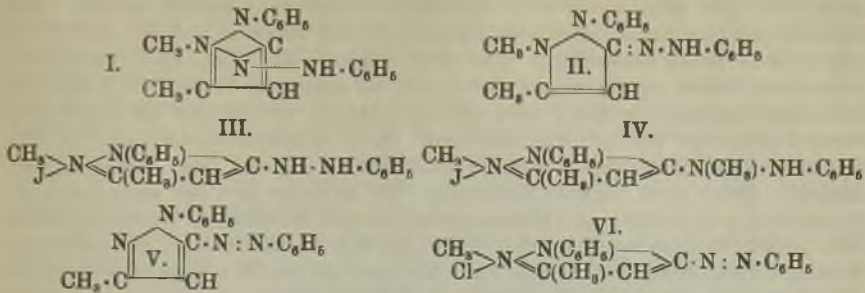
$C_{16}H_{13}O_4N = C_{14}H_9O_2(OCH_3)_2 \cdot NH_2$, rubinrote, grünmetallisch glänzende, rhomboedrische Prismen, die sich bei 230° etwas dunkel färben, bei 240° sintern und bei 243° schm.; die Lsg. in H_2SO_4 ist cherryrot, in verd. HCl gelblichrot; die diazotierte Lsg. gibt mit alkal. β -Naphthol eine tiefe Purpurfärbung u. beim Kochen das entsprechende *Phenol*, gelbe, mkr. Prismen aus PAe., F. ca. 201° , das sich methylieren läßt. Die orangefarbene Lsg. des Amins in alkoh. H_2SO_4 gibt mit Amylnitrit eine gelbe Fällung des Diazoniumsulfats, das beim Kochen mit A. ein *Dimethoxyanthrachinon*, hellgelbe, mkr. Prismen aus Eg., F. $204-205^\circ$, liefert. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1085-96. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

J. F. B. Van Hasselt, T., *Einige Bemerkungen über die Konstitution des Bixins*. Die Unters. des in Bixa Orellana vorkommenden roten Farbstoffs *Bixin* ergab, daß demselben die empirische Formel $C_{29}H_{24}O_6 = C_{28}H_{30}O_6(OH)^x(OCH_3)^y$ zukommt; es schm. bei 189° und wird durch weiteres Erhitzen unter Abspaltung von m-Xylol entfärbt. Erwärmt man Bixin im H-Strom auf 200° , so wird genau 1 Mol. m-Xylol abgespalten. Palmitinsäure wird beim Erhitzen von Bixin mit Wasserdampf, entgegen den Angaben von ZWICK (Arch. der Pharm. 238. 58; C. 1900. I. 607), nicht gebildet. — Bei Einw. von verd. KOH auf Bixin entsteht zunächst das K-Salz des Bixins; durch weiteren Zusatz von verd. KOH erhält man ein Di-K-Salz, welches aber bei der Zers. mit verd. S. nicht mehr Bixin, sondern eine neue Verb., das *Norbixin*, liefert und demnach Di-K-Norbixinat genannt werden muß. Norbixin ist im Gegensatz zu Bixin methoxylfrei; die Umwandlung von Bixin in Norbixin unter der Einw. von KOH erfolgt in der Weise, daß die OCH_3 -Gruppe verseift wird, und CH_3OH abdestilliert. Norbixin ist eine hellrote, kristallinische M., die sich bei 240° unter Entfärbung zers., und hat die Zus. $C_{28}H_{30}O_6 = C_{28}H_{30}O_6(OH)_2$.

Bei Einw. von Dimethylsulfat auf K-Bixinat entsteht *Methylbixin*, $C_{29}H_{30}O_6(OCH_3)_2$, Platten vom F. 156° . Durch Methylieren von Norbixin erhält man zunächst Bixin und sodann Methylbixin. Durch Äthylierung von Bixin erhält man *Äthylbixin*, $C_{29}H_{30}O_6(OCH_2)^x(OC_2H_5)^y$, F. 138° ; Äthylierung von Norbixin ergibt *Äthyl-norbixin*, $C_{28}H_{30}O_6(OH)^x(OC_2H_5)^y$, F. 176° , und *Diäthylnorbixin*, $C_{28}H_{30}O_6(OC_2H_5)_2$, F. 121° . — Bei der Methylierung des Monoäthylnorbixins entsteht ein mit Äthylbixin isomeres *Methyläthylnorbixin*, $C_{28}H_{30}O_6(OCH_3)^x(OC_2H_5)^y$, vom F. 149° ; das dieser Verb. entsprechende *Isobixin*, $C_{28}H_{30}O_6(OH)^y(OCH_3)^x$, wird durch partielle Verseifung von Methylbixin erhalten u. kristallisiert in Nadeln vom F. 178° . — Durch Zinkstaub und Eg. werden die verschiedenen Bixinderivate in kristallinische, gelbe Dihydroverb. übergeführt. *Dihydrobixin*, $C_{28}H_{32}O_6(OH)^x(OCH_3)^y$, schmilzt bei 200° ; *Dihydromethylbixin*, $C_{28}H_{32}O_6(OCH_3)_2$, bei 174° ; *Dihydroisobixin*, $C_{28}H_{32}O_6(OH)^y(OCH_3)^x$, bei 191° ; *Dihydronorbixin*, $C_{28}H_{32}O_6(OH)_2$, zers. sich bei 235° . — Brom wirkt auf die Bixinderivate in der Weise ein, daß 10 Atome Br addiert u. weiße, amorphe, unbeständige Brombixine gebildet werden. (Chemisch Weekblad 6. 480 bis 483. 3/7. Rotterdam.) HENLE.

A. Michaelis und Karl Kobert, *Über Phenylhydrazinopyrime und über das 1-Phenyl-3-methyl-5-azobenzolpyrazol*. Entsprechend der B. des Anilinopyrins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3271; LIEBIGS Ann. 339. 177; C. 1903. II. 1188; 1905. I. 1403) aus Anilin und Antipyrinchlorid werden bei der Einw. von Phenylhydrazin und α -Alkylphenylhydrazinen auf das Chlorid Phenylhydrazinopyrime erhalten. Das Phenylhydrazinopyrin (I. oder II.) ist ein unbeständiger Körper, während das Methyl- und Äthylphenylhydrazinopyrin als kristallisierende Verb. erhalten werden. Das salzsaure Phenylhydrazinopyrin läßt sich auch als das Chlormethylat des Phenylmethylhydrazinopyrazols (entsprechend Formel III.) auffassen und geht mit HgO in das Chlormethylat des Phenylmethyl-5-azobenzolpyrazols (VI.) über. Durch Erhitzen

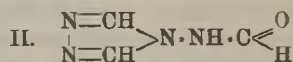
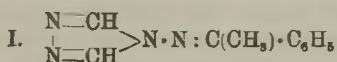
dieses Chlormethylats oder des entsprechenden Jodmethylats wird das Phenylmethyl-5-azo-pyrazol (V.) erhalten.



Beim Erwärmen von 2 Mol-Gew. Phenylhydrazin mit 1 Mol-Gew. Antipyrinchlorid auf dem Wasserbade wird das *Phenylhydrazinopyrin* (I. oder II.) als gelbes, dickes Öl erhalten, das sich an der Luft fast momentan schwärzt, in HCl II. ist u. aus dieser Lsg. durch NaOH gefällt wird. — Gibt man zu einer Lsg. des Öles in HCl eine konz. wss. Lsg. von KJ, so erhält man das *HJ-Salz des Phenylhydrazinopyrins* oder das *Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-hydrazobenzolpyrazols* (III.). Gelbe Blättchen aus W., F. 175°; II. in h. W., A., Chlf.; unl. in Ä. Oxydiert sich an der Luft zu dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-azobenzolpyrazols. — *HCl-Salz des Phenylhydrazinopyrins*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Harz. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Gelbes Krystallpulver, F. 161°. — Ferrocyanat. Nd., der sich mit h. W. unter Blaufärbung verändert. — Das *Jodmethylat des Phenylhydrazinopyrins* (IV.) wird neben dem HJ-Salz des Phenylhydrazinopyrins beim Erhitzen der äth. Lsg der Base mit CH_3J erhalten. Blättchen aus W., F. 201°. — Analog dem Phenylhydrazinopyrin erhält man aus Antipyrinchlorid und α -Methylphenylhydrazin das *Methylphenylhydrazinopyrin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Formeln entsprechend I. u. II.). Gelbe Krystalle, F. 128°; II. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in W., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Seine Salze sind in W. meist II. und krystallisieren schlecht. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Gelbes, amorphes Pulver. — Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Schuppen aus A., F. 114°. — Ferrocyanat, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Unl., gelbes Pulver; färbt sich beim Behandeln mit h. W. blau. — $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{CrO}_4$. Rote Nadeln aus h. W. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{J}$. Blättchen aus h. W.; F. 191°; zI. in W., II. in A. — *Jodäthylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{J}$. Blättchen, F. 130°. — *Chlorbenzoylat*. Zerfällliche Krystalle. — Aus α -Äthylphenylhydrazin und Antipyrinchlorid entsteht das *Äthylphenylhydrazinopyrin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gelbe Krystalle, F. 78°. Seine Jodalkylate krystallisieren schwieriger als die der Methylverb. — Das *1-Phenyl-3-methyl-5-azobenzolpyrazol* (V.) erhält man, wenn man eine Lsg. des salzsauren Phenylhydrazinopyrins mit HgO versetzt, zu der erhaltenen Lsg. eine konz. Lsg. von KJ hinzufügt und das ausgeschiedene Jodmethylat des Phenylmethylazobenzolpyrazols nach dem Umkrystallisieren und Trocknen im Vakuum destilliert. Gelbrote Nadeln aus Lg., F. 62°; im Vakuum unzers. destillierbar; II. in Ä., A., Lg., unl. in W.; I. in konz. HCl. — Chlormethylat (VI.). Durch Eindampfen der wie oben bei der Oxydation des salzsauren Phenylhydrazinopyrins mittels HgO gewonnenen Lsg. dargestellt. Feste Masse. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl})_2 \text{PtCl}_4$. Brauner Nd., F. 206–207°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{J}$. Gelbe Nadeln aus h. W., F. 194°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2765–70. 24/7. [7/7.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Carl Bülow, *Zur Kenntnis der Aminogruppe des N-1-Amino-3,4-triazols*. Wie FISCHER und HUNSALZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2205; C. 94. II. 684) gezeigt

haben, wird in dem Phenylthioaminodihydroimidazol die NH_2 -Gruppe bei der Einwirkung von salpetriger S. durch H ersetzt. Die basische Natur der Verbb. ist stark herabgesetzt, da ihre Salze durch W. vollständig hydrolytisch gespalten werden. Das Imidazol gibt mit Benzaldehyd eine Benzalverb. und vereinigt sich mit AgNO_3 zu einem einheitlichen Salz-molekül. Die drei erstgenannten Rkk. sind typisch für N-amidierte Verbb. geworden; sie finden sich bei allen den Verbb., die früher für Secheringe angesehen wurden, jetzt aber nach BUSCH und BÜLOW als am N amidierte 5-gliedrige Verbb. aufzufassen sind: z. B. N-Dihydrötetrazin etc. — Die N-Aminogruppe des Triazols zeigt in Übereinstimmung mit dem Verhalten aromatischer Amine noch folgende Umsetzung: sie vereinigt sich mit Isocyanaten zu Harnstoffen, mit Senfölen zu Thioharnstoffen, die mit Metallsalzen charakteristische Ndd. geben. In allen sonstigen Rkk. lehnt sich das Aminotriazol an das μ -Phenyl-N-amino-2,3-naphthylglyoxalin von FRANZEN und an den N-1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester von BÜLOW und KLEMANN an.



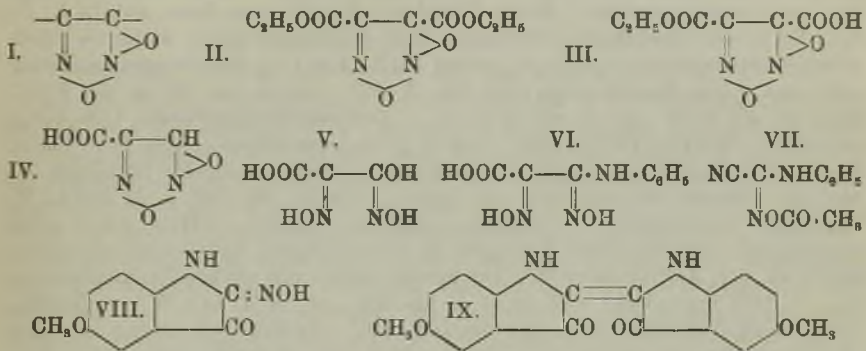
Beim Kochen von Aminotriazol mit Acetophenon in absol. A. in Ggw. von einem Tropfen Pyridin wird das *Acetophenon-N-amino-3,4-triazol* (I.) erhalten. Gelbliche Krystalle aus wss. A., F. 119° ; ll. in Aceton, A., Ä., swl. in W. — Beim Erwärmen von trockenem Aminotriazol mit einem Überschuß von wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade entsteht das *N-1-Formylaminotriazol* (II.). Krystalle aus A. + Ä., F. 117° ; l. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 einen pulverigen, wss. Nd., der sich in der sd. Reaktionslg. unzers. löst und daraus in kugelig gruppierten Nadeln oder in spießigen Blättchen krystallisiert. Mit CuSO_4 und Na-Acetat entsteht eine tiefdunkelblaue Lsg. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ geben amorphe Fällungen. — Aus dem Aminotriazol und Phenylisocyanat in sd. Bzl. wird der *symm. Phenyl-1,3,4-triazolharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. Nadeln aus sd. W.; F. 222° ; sll. in k., verd. NaOH , wird aus der Lsg. durch CO_2 gefällt; unl. in Bzl., Chlf., Lg., l. in Eg. und sd. A. Versetzt man die wss. Lsg. mit FeCl_3 , so ändert sich die Farbe nicht wesentlich; beim Erhitzen zum Sieden färbt sich die Lsg. braun. — Aus Aminotriazol und Tolylsenfölen in sd. A. wird der *symm. Tolyl-1,3,4-triazolthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, erhalten. Nadeln aus Aceton + Ä. + Lg.; schm. anscheinend bei 156° , wird dann wieder fest u. schmelzlich bei $194\text{--}196^\circ$; unl. in Lg. u. Bzl., swl. in Chlf. und Ä., l. in sd. Aceton und sd. A., ll. in Eg.; sll. in verd. KOH . Der Harnstoff wird aus der konz., alkal. Lsg. durch CO_2 krystallinisch gefällt. Die wss., mit FeCl_3 versetzte Lsg. färbt sich beim Kochen braungelb. Durch AgNO_3 wird aus der wss. Lsg. ein weißer, amorpher Nd. gefällt, der sich in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen mit der Lsg. unter B. von Ag_2S schwarz färbt. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gibt einen hellgrünen, amorphen, in der Wärme unveränderlichen Nd. — Beim Erwärmen von Naphthylisocyanat mit Aminotriazol in Bzl.-Lsg. entsteht der *symm. Naphthyl-1,3,4-triazolharnstoff*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Nadeln aus A., F. 240° ; l. in sd. W., A. u. Ä.; weniger l. in Bzl., unl. in Lg.; sll. in verd. NaOH . Der Harnstoff wird aus der alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt. Er gibt mit FeCl_3 in der Siedehitze eine gelbbraune Lsg. AgNO_3 erzeugt eine weiße, milchige Trübung, die sich später zu einem Nd. verdichtet. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz oxydierender Agenzien, wie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 oder NaNO_2 , vorübergehend schmutziggrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2715—21. 24/7. [8/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

Heinrich Wieland, Leopold Semper und Erwin Gmelin, *Der Abbau des Furoxandicarbonesters (Glyoximperoxydicarbonesters)*. (Zweite Abhandlung über

Furoxane.) Nachdem in der ersten Abhandlung (LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1908. I. 650) für aromatisch substituierte „Glyoximperoxyde“ die Konstitution I. bewiesen worden ist, konnte jetzt für das wichtigste Furoxanderivat, den *Furoxandicarbonsäureester* durch sukzessiven Abbau die analoge Formel II. als richtig erwiesen werden. Das freie *Furoxan* selbst konnte nicht isoliert werden. Die älteren Angaben (PRÖPPER, LIEBIGS Ann. 222. 58; CRAMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 719), daß aus dem Ester mit Alkali zuerst Salze des intakten Esters anstünden, sind irrtümlich. Es tritt Spaltung des ganzen Moleküls ein. Mit Baryt konnte zur S. verseift werden, die aber nicht in freiem Zustande erhalten werden kann, sondern sofort in CO_2 und die Monocarbonsäure zerfällt. Auch mit Aminen wird der Furoxanring leicht aufgespalten.

Die Angabe von JOWITSCHTSCH (LIEBIGS Ann. 347. 233; C. 1906. II. 417) ist irrtümlich. Die von ihm als *Glyoximhyperoxyddicarbonsäure* beschriebene S. ist die Estersäure III., u. auch die Angabe über die Gewinnung des freien *Glyoximhyperoxyds* ist falsch.



Experimenteller Teil. *Furoxandicarbonester* (II.) entsteht am besten aus Essigesternitrolsäure, die man, ohne sie zu isolieren, auf dem Wasserbad der Selbstzers. überläßt. Der Ester entsteht auch aus Isonitrosoessigester durch Überführung in Chloroximidoessigester durch Chlor u. Behandlung mit Soda. In beiden Fällen entsteht als Zwischenprod. Essigesternitrioxyd, das sich zum *Furoxandicarbonester* polymerisiert. Der Ester ätzt die Haut heftig und veranlaßt unangenehme Ekzeme. — *Furoxandicarbonsäure*. Das Ba Salz, $\text{C}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem Dicarbonester beim Schütteln mit Bariumhydroxydls. unter Kühlung. Das Salz ist in W. etwas löslich. Trocken ist es sehr explosiv. Versetzt man die Suspension des neutralen Salzes in 5 Tln. W. mit $1\frac{1}{2}$ Mol. HCl, so fällt nach intermediärer Lsg. ein saures Bariumsalz, $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Ba}$. Glänzende Blätter, zll. in W. — $\text{C}_4\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{Ag}_2$. Hellgelber Nd. Sehr explosiv. Die Lsg. in NH_3 scheidet Silber ab. Die S. gibt mit Kupferacetat eine smaragdgrüne Färbung. Beim Kochen fällt das grüne Cu-Salz der Isonitrosomalonydroxamsäure — *Furoxanmonocarbonsäure*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_2$ (IV.). Aus 10 g Bariumsalz der Dicarbonsäure in 60 ccm W. mit 2,8 g H_2SO_4 in 20 ccm W. unter guter Kühlung. Nadeln aus äther. Lsg. beim Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 . F. $89-91^\circ$ unter Zers.; sl. in W. und A., ll. in Ä. Bläut Kongopapier. Die Lsgg. sind sehr zersetzlich. — Ag-Salz. Schleimiger Nd. Mit Chlorcalcium gibt die S. in Ä. eine Doppelverb., die sich aus Essigester umkrystallisieren läßt, aber keine konstante Zus. hat. — *Isonitrosomalonydroxamsäure* (V.). Salze dieser S. entstehen aus dem *Furoxandicarbonsäureester* mit überschüssigem Alkali, am besten aus 10 g Ester beim Schütteln mit 45 g Bariumhydrat in 1 l W. Die freie S. bildet Prismen aus Methylalkohol. F. 135° unter Zers.

Bläut Kongopapier; all. in W., l. in A., wl. in Ä. und Bzl. FeCl_3 gibt intensiv blutrote Färbung. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}$. Hellgelbes, schweres Pulver, zwl. in W. — Cu-Salz. Braungrün. — Mercurosalz. Citronengelb. — Pb-Salz. Gelblichweiß. — Ag-Salz. Hellgelb. Fällt nur bei Zusatz von NH_3 ; l. in überschüssigem NH_3 . Die S. zerfällt mit Mineralsäuren schon in der Kälte in CO_2 , NH_4OH u. HCN . — *Isonitrosomalonsäureanilidoxim* (VI.). Aus furoxandicarbon-saurem Barium mit Anilin-chlorhydrat oder aus 0,5 g Furoxanmonocarbon-säure in wenig A. mit 0,75 g Anilin unter Kühlung. Das ausfallende Anilinsalz wird mit HCl zers., unl. in Mineral-säuren. Beim Kochen entsteht ein rotes Anhydrid (s. folgendes Ref.). Zerlegt Carbonate. — Ba-Salz. Hellgelbe Drusen. Liefert mit Essigsäureanhydrid *Cyan-acetylformanisididoxim* (VII.). Läßt man 10 g Furoxandicarbon-säureester mit 6,8 g konz. H_2SO_4 stehen, so entsteht *Furoxancarbonestersäure* (III.).

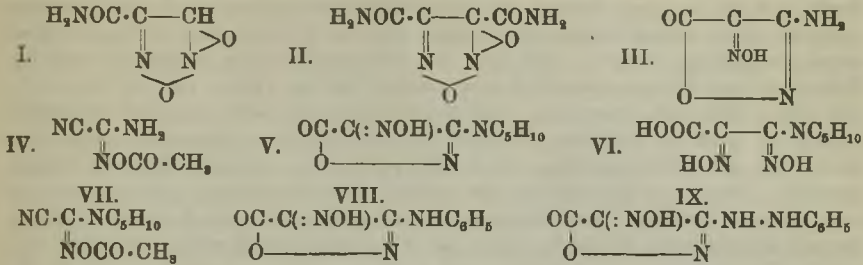
Die Synthese von *p*-Dimethoxyindigo. *Isonitrosomalonanisididoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. Aus furoxandicarbon-saurem Barium u. *p*-Anisidinchlorhydrat in W. bei gewöhnlicher Temp. Wird am besten über das Na-Salz gereinigt. Weiße Blättchen. F. 164° unter Zers., swl. in A., Ä., Eg. FeCl_3 gibt dunkelgrüne Färbung. Sehr empfindlich gegen Alkali. — *Cyan-acetylformanisididoxim*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ (analog VII.). Aus 1,5 g *Isonitrosomalonanisididoxim* und 4 ccm Essigsäureanhydrid bei $45\text{--}65^\circ$. Nadeln aus 50% ig. A.; F. 171 bis 172° ; wl. in W. und Ä., zll. in h. A. — *Ozalanisididoximthamid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{H}_2\text{NSC} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. Aus 2 g der vorstehenden Verb. in 4 ccm A. beim Erhitzen mit 8 ccm starker Schwefelammoniumlg. Hellgelbe Nadelchen aus verd. A. Zersetzt sich bei 174° ; l. in Alkali, ll. in A., Bzl., zll. in Ä. und h. W. FeCl_3 färbt dunkelgrün. — *p*-Methoxy-*o*-isatoxim, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ (VIII.). Aus 2 g des vorstehenden Thiamids beim Eintragen in 10 ccm H_2SO_4 und 2 ccm rauchender H_2SO_4 mit 30% Anhydrid bei 60° . Dunkelrote Nadeln mit starkem Bronzeglanz aus Eg. F. 232° unter Zers.; zwl. in k. A. und Eg., wl. in Ä. und W. — Na-Salz. Orangegelbe Blättchen. Zers. sich bei $180\text{--}240^\circ$. Ag-Salze. In saurer Lsg. fällt ein orangegelbes, in neutraler ein violettes Salz. — *p*-Dimethoxyindigo (IX.). Beim Kochen der alkoh. Lsg. des Isatoxims mit Schwefelammonium. Dunkelblaues Pulver mit schwachem Kupferglanz. Nadelchen aus Xylol; l. in A., Ä., Eg. und Chlf. Sublimiert. H_2SO_4 löst blaugrün. (LIEBIGS Ann. 367. 52—79. 16/6. [16/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

Heinrich Wieland und Erwin Gmelin, *Das Verhalten des Furoxandicarbon-esters gegen Ammoniak und Amine*. (Dritte Abhandlung über Furoxane.) Es ist den Vff. jetzt gelungen, die bei der Einw. von NH_3 auf Furoxandicarbon-säure-ester entstehende Verb., die WAHL kürzlich (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 30; C. 1908. I. 1043) als *Furoxanmonocarbon-säureamid* (I.) angesprochen hat, als *Furoxandicarbon-säurediamid* (II.) aufzuklären, da bei ihrer Spaltung 2 Mol. NH_3 , 1 Mol. CO_2 , und *Isonitrosomalonhydroxamsäure* entstehen. Als Nebenprod. entsteht neben dem Diamid *Aminoisonitrosoisoxazolone* (III.) u. Urethan. Die früher von BOUVEAULT und BONGERT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1171; C. 1901. II. 463; 1903. I. 229) aus Furoxandicarbonester mit sekundären, aliphatischen Aminen erhaltenen *Verbb.* $\text{C}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{H} \cdot \text{N}(\text{R})_2$ sind Homologe des Aminoisonitrosoisoxazolons.

Experimenteller Teil. *Furoxandicarbonamid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$ (II.), wurde nach der Vorschrift von BOUVEAULT u. BONGERT (l. c.) dargestellt. Fein krystallinisches Pulver aus W. F. $222\text{--}223^\circ$. Nadeln aus nicht zu starker Salpetersäure. Liefert beim Schütteln mit Barytwasser das Ba-Salz der *Isonitrosomalonhydroxamsäure* (voriges Ref. V.). Die freie S. fällt aus Eg.-Lsg. mit Ä. in farblosen Krystallen vom F. $133\text{--}134^\circ$. — *Aminoisonitrosoisoxazolone*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$ (III.), entsteht am besten, wenn man in die Lsg. von 20 g Furoxandicarbonester in 150 ccm Ä. unter Kühlung

durch Kältemischung trockenes NH_3 einleitet. Die vom Nd. abfiltrierte Lsg. wird verdunstet, und der Rückstand in wss. Lsg. mit NH_3 versetzt. Orange gelbe Nadeln aus W. F. 160° unter heftiger Zers. Identisch mit der Verb. von WIELAND und HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1362; C. 1909. I. 1745). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid *Acetylcyanformamidoxim*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ (IV.), das besser aus dem Ba-Salz gewonnen wird. Farblose Spieße aus W. Sintert bei 125° . F. 137° unter Zers.; sl. in A., ll. in Ä., zll. in k. W. Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser bordeauxrote, mit FeCl_3 keine Färbung. — *Piperidylisonitrosoisoxazolone* (V.).



Ist die von BOUVEAULT und BONGERT (l. c.) aus Furoxandicarbonsäureester mit Piperidin und Ä. erhaltenen Verb. Orangerote Nadeln aus W., zers. sich bei 148° . Aus der wss. Lsg. des Piperidinsalzes fällt Barytwasser das orangerote Ba-Salz, das beim Erwärmen unter Entfärbung in das Salz des *Isonitrosomalonsäurepiperididoxims* (VI.) übergeht. Mit H_2SO_4 entsteht die farblose Lsg. des freien Piperididoxims, die beim Eindunsten wieder die orangerote, cyclische Verbindung liefert. — *Cyanacetylpiperididoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3$ (VII.). Aus dem Ba-Salz der vorstehenden Verb. mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Gasolin. Sintert bei 48° . F. $53-54^\circ$; sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., zll. in h. W. — *Anilinoisonitrosoisoxazolone*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ (VIII.), entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Isonitrosomalonsäureanilidoxims (s. vorstehendes Ref.). Zur Darst. wird letzteres mit Eg. 5—6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Granatrote Nadeln aus A. Zers. sich bei 148° . Ist dimorph und bildet zuweilen tiefdunkelrote, rhombische Blättchen, zuweilen fuchsröte Nadeln; ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl. u. W. In Alkalien orange gelb l. Beim Erwärmen wird das Anilidoxim zurückgebildet. — *p-Anisidinoisonitrosoisoxazolone*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ (analog VIII.). Entsteht analog aus Isonitrosomalonsäureanisididoxim (s. vorstehendes Ref.). Dunkelbraunrote Blättchen. Zers. sich bei 136° ; ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazinoisonitrosoisoxazolone*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4$ (IX.). Aus Furoxandicarbonester beim Stehen mit Phenylhydrazin. Harte Krusten von gelben Nadelchen aus A. + Ä. Zers. sich bei 183° . — Chlorhydrat. Orangerote Nadeln. Zerfällt mit W. Grünbraun l. in konz. H_2SO_4 ; KNO_3 gibt unbeständige kirschrote Färbung. Dunkelrot l. in Alkalien und Soda. Liefert beim Erwärmen mit Alkali u. Zinkstaub *Phenylhydrazidoximcarbonensäure*, $\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{NH}\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$. Fast farblose Fällung. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 braunrote Färbung. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}$. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 158° ; Sintert bei 154° . — *Phenylhydrazinoameisensäureester*, $\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Phenylhydrazinoisoxazolons. Farblose Krystalle aus Bzl. + Lg. oder W. F. 82° , bezw. 87° . Gibt mit konz. H_2SO_4 und FeCl_3 dunkelrote Färbung. Tafeln aus A. und W. F. 82° ($79-80^\circ$). Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Hitze. (LIEBIGS Ann. 367. 80—100. 16/6. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.)

POSNER.

J. v. BRAUN, Zur Kenntnis der Hofmannschen Aufspaltung cyclischer Basen. Zum Vergleich der Aufspaltungsmethode der erschöpfenden Alkylierung mit dem

von dem Vf. beschriebenen Spaltungsverf. mittels Bromcyan (S. 449) sollte festgestellt werden, bei welchen tertiären Basen $X \langle \rangle N \cdot R$ der Piperidin- und Tetrahydrochinolinreihe mit verschiedenen Resten R durch Addition von CH_3J , Austausch des J gegen OH und Dest. der Ammoniumhydroxydverbb. die Umwandlung in Prodd. mit offenem Bau erfolgen kann. — Von den Tetrahydrochinolinderivaten wird bekanntlich das N-Methyltetrahydrochinolin nach diesem Verf. nicht gespalten. Das Gleiche ist der Fall bei allen Verbb., in denen das CH_3 durch homologe Alkylreste ersetzt ist, so daß die Bromcyan- und Halogenphosphormethode die einzigen Verf. sind, die in dieser Gruppe eine Ringöffnung ermöglichen. — In der Piperidinreihe ist bereits früher festgestellt worden, daß das N-Äthyl- und N-Phenylderivat keine Aufspaltung erleiden, daß aber das N-Methylpiperidin vollständig und das N-Isoamyl- und N-Benzylpiperidin zum größten Teil in Verb. von der Zus. $CH_3 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot N(B) \cdot CH_3$ übergehen. Das N-Propylpiperidin wird, wie jetzt festgestellt worden ist, nach der Addition von CH_3J nur spurenweise aufgespalten, liefert aber nicht, wie das Äthylpiperidin, reines Methylpiperidin, sondern daneben Propylpiperidin. Butylpiperidin erleidet zum größten Teil Ringöffnung und gibt nur geringe Mengen tertiärer Piperidinbasen. — Im Gegensatz zu der Bromcyanspaltung, die mit abnehmender Größe der Reste am Piperidinstickstoff stetig abnimmt, liegt bei der HOFMANNschen Aufspaltung eine gewissermaßen periodisch von der Größe der Reste abhängige Rk. vor.

N-Propylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot C_3H_7$. *Jodmethylat*, $C_8H_{10}N \cdot C_3H_7 \cdot CH_3J$. F. 181 bis 182°; l. in k. A., nicht merklich hygroskopisch. — Konzentriert man die bei der Umsetzung des Jodmethylats mit Ag_2O erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade u. destilliert dann den Rückstand, so erhält man neben einem brennbaren Gase (Propylen) ein Basengemisch. Dieses gibt bei der fraktionierten Dest. N-Methyl- und N-Propylpiperidin. Bei Anwendung von größeren Mengen Propylpiperidins als Ausgangsmaterial läßt sich aus den höchstsiedenden Anteilen eine sehr geringe Menge eines Öles isolieren, dessen Jodmethylat entsprechend seiner Hygroskopizität, seinem niedrigen F. (110°) und seinem Jodgehalt als ein Derivat der offenen Base, $C_6H_9N(CH_3) \cdot C_3H_7 \cdot CH_3J$, angesprochen werden kann. — *N-Butylpiperidin*, $C_8H_{10}N \cdot C_4H_9$. *Jodmethylat*, $C_8H_{10}N \cdot CH_3J$, F. 198°; l. in A.; nicht hygroskopisch. Behandelt man das Jodmethylat wie beim Propylpiperidin angegeben, so erhält man ein Destillat, daß bei der Fraktionierung neben Methylpiperidin und wahrscheinlich auch etwas Butylpiperidin als Hauptprod. das *Pentenylmethylbutylamin*, $CH_3 : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_4H_9$, liefert. Diese Base destilliert bei 183—184° und besitzt einen weniger scharfen Geruch als das Butylpiperidin. — Pikrat. F. 82°; sl. in A.; wird aus der alkoh. Lsg. durch \ddot{A} . nicht gefällt. — Pt-Salz. F. 137°. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{21}N \cdot CH_3J$. Schm. unterhalb 100°; der F. läßt sich infolge der großen Hygroskopizität der Verb. nicht genau ermitteln; sl. in A.

N-Propyltetrahydrochinolin. *Jodmethylat*, $C_9H_{10}N(C_3H_7) \cdot CH_3J$. Aus den Komponenten beim Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbade erhalten. Erweicht bei ca. 130°, schm. bei 135°; zll. in A. Wird das Jodmethylat mit Ag_2O behandelt u. die Lsg. der restierenden Ammoniumbase destilliert, so erhält man ein basisches Öl, das aus einem Gemenge von 75% *Propyltetrahydrochinolin* u. 25% *Methyltetrahydrochinolin* besteht. Die quantitative Trennung der Basen läßt sich infolge der Unlöslichkeit des Jodhydrats des Propyltetrahydrochinolins, $C_{12}H_{17}N \cdot HJ$ (F. 178°), durchführen. — *N-Äthyltetrahydrochinolin*. Das Jodmethylat dieser Base liefert bei der HOFMANNschen Spaltung ein Gemenge von *Methyl-* u. *Äthyltetrahydrochinolin*. Der Nachweis der beiden Basen gelingt mit Hilfe der Jodmethylate, von denen das äthylhaltige in W. etwas schwerer l. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2532—38. 10/7. [23/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Henri Mathieu, Untersuchung über die Hydrolyse der Proteine durch Säuren.

Der Vf. untersucht die Form des Abbaues des Proteinmoleküls bei der Hydrolyse durch SS., und er vergleicht die hydrolysierende Wrkg. verschiedener SS., nämlich HCl, H₂SO₄ und Oxalsäure bei je 100°. Er arbeitet unter fünf verschiedenen

Aciditätsverhältnissen mit der Konz. 1,55 Mol im l, bei H₂SO₄ außerdem mit $\frac{1,55}{2}$ Mol,

bei Oxalsäure auch mit $\frac{1,55}{4}$ Mol. Er löst 10 g *Gelatine* in genügend h. W., fügt

dazu die berechnete Menge S., füllt zu einem Gesamtvolumen von 100 ccm auf, erhitzt dann eine bestimmte Zeit auf dem kochenden Wasserbade, fügt einige Tropfen Phenolphthalein in Kalklg. hinzu, neutralisiert mit Kalkmilch, verdünnt auf 300 ccm oder verdunstet an der Pumpe, filtriert, verdünnt 10 ccm des Filtrates auf 50 ccm, kühlt in Eis, fügt 10 ccm Kalkmilch von 0° zu, läßt CO₂ durchstreichen bis zum Verschwinden der roten Farbe, fügt Kalkmilch zum Wiederauftreten der roten Färbung zu, läßt wieder CO₂ durchstreichen, fügt Kalkmilch zu, läßt zum dritten Male CO₂ durchstreichen, fügt Kalkmilch zu, schüttelt und läßt absetzen; wenn die rote Farbe verschwunden ist, fügt er von neuem Kalkmilch zu, saugt ab, gibt das Filtrat in einen Erlenmeyerkolben mit 100—150 ccm CO₂-freiem W., verschließt mit einem Natronkalkrohr, erhitzt zum Sieden, läßt mehrere Stdn. stehen bis zur Wiederrotfärbung, filtriert CaCO₃ in einen Goochtiigel, bestimmt den N im Filtrat nach KJELDAHL u. erhält einen Koeffizienten X als den Quotient aus dem Gewicht CaCO₃ und der Anzahl der erhaltenen ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃-Lsg.

Konstruiert man Kurven, indem man die Zeiten als Abszissen, die Werte von X als Ordinaten aufträgt, so sieht man, daß die Kurven nicht kontinuierlich verlaufen, sondern intermittierende Gruppierungen anzeigen. Bei der fortschreitenden Zerstörung des Moleküls spalten sich die einfacheren Polypeptide und die Aminosäuren allmählich ab, entsprechend der Dauer u. der Temp. bei Einw. der SS. In bezug auf die Art der Spaltwrkg. verhalten sich die SS. gleich. Bei gleicher Acidität wird der Zustand, der durch HCl nach 11 Stdn. hervorgebracht wird, durch H₂SO₄ erst nach 50-stdg. Hydrolyse hervorgebracht, der Zustand, den H₂SO₄ nach 4 Stdn. hervorbringt, wird durch Oxalsäure erst nach 30-stdg. Hydrolyse hervorgebracht. Bei gleicher molekularer Konz. haben die starken SS., HCl und H₂SO₄, gleiche Wirksamkeit, Oxalsäure hat eine vielmals geringere. — Die Kurve gestattet, nach beendigter Hydrolyse den Gang derselben zu verfolgen, ein Schädigung durch verlängerte Hydrolyse hintanzuhalten und die für den einzelnen Fall und für die Konzentration günstigste S. auszuwählen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1218 bis 1221. [3/5.*])

BLOCH.

U. Suzuki, K. Yoshimura und R. Inouye, Hydrolyse der wilden Seiden:

Antheraea Peryni Guér (Sakusan), Antheraea Yamamai Guér (Yamamai) und Caligula Japonica Moore (Kuriwata). Bei der Totalhydrolyse von drei wilden Seidenarten, der *Sakusan*, *Yamamai* u. *Kuriwata*, wurden nachstehende Zahlen erhalten, auf 100,0 Trockensubstanz berechnet:

	Sakusan (roh)	Yamamai (roh)	Kuriwata (entleimt)
Glykokoll	5,7	6,3	7,7
Alanin	4,8	7,2	15,3
Leucin	1,2	1,3	7,95
Phenylalanin	—	+	+
Prolin	+	+	{Akt. 4,0 {Rac. 0,2

	Sakusan (roh)	Yamamai (roh)	Kuriwata (entleimt)
Glutaminsäure	+	0,6	?
Asparaginsäure	1,0	1,0	0,20
Cystin	—	—	—
Serin	?	?	?
Oxyprolin	—	—	—
Tyrosin	1,4	2,0	5,5
Histidin	2,7	1,6	1,01
Arginin	3,1	3,8	1,74
Lysin	+ ?	7,4	2,43
Tryptophan	—	—	—
Ammoniak	0,6	0,8	0,8
Valin	—	—	—
Glucosamin	—	—	—

Die verschiedenen Seidenarten zeigten nachstehende chemische Zus.:

	Sakusan	Yamamai	Kuriwata
Wasser	13,16	11,29	11,71
Trockensubstanz	86,84	88,71	88,29

In 100 Teilen Trockensubstanz sind enthalten:

Asche	2,92	4,73	3,85
In h. konz. HCl l.	92,21	97,07	88,34
In h. konz. HCl unl.	7,79	2,93	11,66
Gesamt-N	18,87	17,73	16,73
In konz. HCl l. N	16,39	17,26	15,77
In konz. HCl unl. N	2,48	0,47	0,96

In 100 Teilen Gesamt-N finden sich:

In h. konz. HCl l. N	86,87	97,34	94,26
Darunter Ammoniak-N	2,52	3,85	4,08
Durch Phosphorwolframsäure fällbarer N	13,11	19,44	15,54
N in anderer Form	71,24	74,05	74,64
In h. konz. HCl unl. N	13,13	2,66	5,74

Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 59 bis 75. 16/6.) BRAHM.

U. Suzuki, K. Yoshimura und S. Fuji, *Über die Eiweißstoffe aus Reissamen.* Bei der Totalhydrolyse des aus kleiefreiem Reis (Hakumai) und Reiskleie (Nuka) gewonnenen Eiweißes wurden nachstehende Zahlen erhalten:

	Reis	Kleie		Reis	Kleie
Glykokoll	vorhanden ?	—	Serin	—	—
Alanin	3,7	—	Tyrosin	0,5	0,3
Valin	?	—	Cystin	—	—
Leucin	14,3	8,6	Lysin	0,86	—
Prolin	3,3	—	Histidin	0,81	0,88
Phenylalanin	2,0	—	Arginin	1,60	3,40
Asparaginsäure	0,4	—	Ammoniak	2,33	1,13
Glutaminsäure	14,5	4,7	Tryptophan	—	—

Die Eiweißprodd. wurden nach der RITTHAUSENSchen Methode aus mit Ä.

extrahiertem Ausgangsmaterial gewonnen. Das feingepulverte Material wurde mit 0,2%iger NaOH maceriert, nach 24 Stdn. koliert, das Filtrat mit verd. Essigsäure schwach angesäuert und der Nd. mit W., A. und Ä. ausgewaschen. Durch Auflösen in NaOH und nochmaliges Fällern wurde das Prod. gereinigt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 77—88. 16/6.)
BRAHM.

L. Hugouneq und A. Morel, *Die Fluorwasserstoffhydrolyse der Proteinstoffe: neue Resultate.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 236; C. 1909. I. 925.) Die HF zeigt den Proteinstoffen von verschiedener Herkunft und Widerstandsfähigkeit gegenüber ein ungleiches Verhalten. Wird *Gelatine* mit HF von verschiedener Konzentration auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Biuretrk. erhitzt, so beobachtet man folgendes. 15%ig. HF hydrolysiert die *Gelatine* vollständig unter B. von Aminosäuren, 20—30%ig. HF bildet neben viel freien Aminosäuren bereits Di- und Tripeptide. 35%ig. und stärkere HF nur noch wenig freie Aminosäuren, dafür aber noch komplexere Polypeptide, während 45%ig. HF selbst bei längerer Einw. keine freien Diamine mehr liefert. Eines dieser Polypeptide spaltete bei erneuter Hydrolyse 5 Aminosäuren, nämlich Arginin, Lysin, Phenylalanin, Alanin und Glykokoll, ab. — Die Frage, ob diese Polypeptide in den Proteinstoffen vorgebildet sind oder erst durch die Einw. der HF auf die Aminosäuren entstehen, wurde durch direkte Vers. mit Glykokoll, Arginin und Lysin einerseits und 20-, 30-, 45- und 60%ig. HF andererseits zugunsten der ersteren Auffassung entschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 41—43. [5/7*].)
DÜSTERBEEN.

Physiologische Chemie.

M. Mücke, *Der Baumwollenbaum, Kapok (Eriodendron anfractuosum D. C.)* (Schluß von: Der Pflanze 4. 289; C. 1909. I. 664.) Es werden die Verwendungsarten des Kapokbaumes und der von ihm gelieferten Prodd., die Verfälschungen und Verunreinigungen der Kapokwolle nebst ihrem Nachweis, der Ertrag der Kapokkultur, der Preis und die Statistik über Einfuhr und Ausfuhr der Wolle behandelt. Den Schluß bildet eine Zusammenstellung der Literatur. (Der Pflanze 4. 305—19. 28/11. 1908.)
MACH.

K. Braun, *Abutilon indicum G. Don. als Faserpflanze.* In der vorliegenden Abhandlung wird, da die Pflanze durch geeignete Kultur zur Lieferung eines der chinesischen *Jute* gleichwertigen Prod. gebracht werden könnte, das über die botanischen Eigenschaften, das Vorkommen, die Kultur, die Aufbereitung, die Zus. der Faser, ihre Begutachtung seitens Sachverständiger, die Verwendung u. den Handel Bekanntgewordene zusammengestellt. (Der Pflanze 5. 8—15. 1/6. Amani.)
MACH.

Bronislaw Niklewski, *Über den Austritt von Calcium- und Magnesiumionen aus der Pflanzenzelle.* Durch Einlegung von Scheiben von *Beta vulgaris* in Lsgg. von KCl, NaCl und NH₄Cl von äquimolekularerer Konzentration ($\frac{M}{20}$) konnte Vf. einen Austritt von Nährsalzen aus der Zelle unter dem Einfluß obiger Mineralsalze feststellen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 224—27. 24/6. [7/5.]
Dublany. Landesversuchsstation. Landw. chem. Lab.)
BRAHM.

Georges Tanret, *Über zwei neue, aus dem Spargel gewonnene Kohlenhydrate.* Die Spargelpflanze enthält neben Saccharose und Invertzucker zwei neue Kohlenhydrate, die Asparagose und Pseudoasparagose. — Zur Darst. der *Asparagose* kocht

man die vom Februar bis April vor dem Erscheinen der Sprossen gesammelten, gewaschenen und rasch zerkleinerten Wurzeln mit der 2—3-fachen Menge W., preßt ab, reinigt die Fl. nacheinander mit Barytwasser und Bleiessig, entfernt den Bleiüberschuß durch verd. H_2SO_4 , neutralisiert mit Barytwasser, filtriert und engt das Filtrat auf 10% Trockengewicht ein. Aus dieser Fl. fällt man die Zucker durch A. und Barytwasser fraktioniert aus. Die ersten Ndd. liefern nach der Zers. mit CO_2 linksdrehende, wenig reduzierende, die letzten und die Mutterlaugen rechtsdrehende, den größten Teil der reduzierenden Zucker und Saccharose enthaltende Fl. Man wiederholt die Fraktionierung, bis die ersten Anteile das $[\alpha]_D = -30^\circ$ zeigen, engt die Fl. alsdann bis zur Sirupdicke ein und überläßt sie der Krystallisation. Mkr. Nadeln aus 40%ig. A., einachsig, senkrecht zur optischen Achse, gehen in eine hornartige M. über, wenn sie vor dem Trocknen über H_2SO_4 nicht durch absoluten A. völlig entwässert worden sind, erweichen auf dem MAQUENNESchen Block gegen 185° und schm. bei $198-200^\circ$, $[\alpha]_D = -35^\circ 1'$, geschmacklos, l. in etwa 2 Tln. k. W., 340 Tln. 95%ig. A., 103 Tln. 90%ig. A., 69 Tln. 80%ig. A., 37 Tln. 70%ig. A., 16 Tln. 60%ig. A., fast unl. in absol. Holzgeist. Zus.: $(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$, $n = 15$ oder 16 . Liefert beim einstündigen Erhitzen mit 5%ig. Essigsäure ein Gemisch aus 93% Lävulose und 7% Glucose, wird durch Invertin sehr langsam gespalten, durch Hefe in Ggw. eines vergärbaren Zuckers langsam angegriffen, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht und wird durch Jod nicht gefärbt. Die Asparagose wird nur in konz. Lsg. durch w. konz. Barytwasser gefällt, wobei sich der Nd. in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Der in Ggw. von A. erzeugte Nd. besitzt die Zus. $(3C_6H_{10}O_5 \cdot BaO)_n$ — Der Saft der Spargelwurzeln enthält etwa 6,7% Asparagose.

Zur Abscheidung der *Pseudoasparagose* dampft man die Asparagosemutterlauge zur Trockne, nimmt den Rückstand in sd. absol. Holzgeist wieder auf, entfernt letzteren aus dem Filtrat durch Dest., löst die M. in W. und unterwirft die Lsg. so lange der fraktionierten Fällung durch Barytwasser und A., bis man zu Prodd. vom $[\alpha]_D = -30^\circ 3'$ gelangt. Weiße, schwach hygroskopische M., l. in k. W. in allen Verhältnissen, leichter l. in A. als die Asparagose, l. in 40 Tln. k. Holzgeist. Liefert bei der Hydrolyse ein Gemisch aus 86% Lävulose und 14% Glucose, wird durch Invertin langsam gespalten und durch Barytwasser nur in Ggw. von A. gefällt.

Die Asparagose und Pseudoasparagose finden sich in der Spargelwurzel in nahezu gleichen Mengen und sind auch in den grünen Beeren enthalten, fehlen dagegen in den Spargelsprossen und den roten, reifen Beeren, in denen nur noch reduzierende Zucker angetroffen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 48—50. [5/7.*].) DÜSTERBEHN.

P. Huber, *Über das Vorkommen von Asparagin in jungen Birnfrüchten* (vgl. KELHOFER, Landwirtschaftl. Jahrb. d. Schweiz 1908. 366). Es wurden aus Citronenbirnen (eine frühe Sorte) in zwei Reifestadien nach dem Verf. von E. SCHULZE das eine Mal 0,45% und das andere Mal 0,10% kristallisiertes Asparagin gewonnen. Aus dem Saft ganz unreifer Birnen kann das Asparagin sogar direkt durch Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 kristallisiert erhalten werden, und es wurden so in Reinholzbirnen vom 3. Juni 0,52%, auf das Gewicht der frischen Substanz bezogen, gefunden. Es scheint somit die Annahme berechtigt, daß Asparagin in unreifen Birnfrüchten in nicht unbeträchtlichen Mengen vorhanden ist, während es später zurückgeht und schließlich im Saft reifer Früchte kaum mehr nachweisbar ist. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 401—2. 26/6. Wädenswil. Chem. Lab. der Schweizer Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau.)

HEIDUSCHKA.

Raymond F. Bacon, *Ein Gummiweinstock*. Die Rinde von *Parameria philippinensis* RADLKOFER enthält 4—5% eines gummiartigen Stoffes, welcher von den Eingeborenen als Desinfizienz verwandt wird. (The Philippine Journ of Science 4. Section A. 166. März.)

HENLE.

O. Tunmann, *Untersuchungen über die Aleuronkörner einiger Samen*. Es wird über Unterss. berichtet, die über die Einw. der *Vanillinsalzsäure* auf Aleuronkörner angestellt wurden, sowie über Verss., die Beziehungen der Aleuronkörner zur Keimfähigkeit der Samen aufzuklären.

Die Befunde faßt Vf. folgendermaßen zusammen: 1. Die Vanillinsalzsäurerk. tritt nur in den Aleuronkörnern auf, sowohl fettreicher als auch reservecellulosehaltiger Samen. 2. Durch das Reagens werden in den Aleuronkörnern Umwandlungen hervorgerufen, welche sich durch verschiedene Farben rötlich bis blau anzeigen, und die durch die verschiedene Zus. der Einschlüsse und der Grundsubstanz bedingt werden. 3. Die verschieden gefärbten Zersetzungsprodd. der Einzelbestandteile der Körner mischen sich, die einzelnen Aleuronkörner erscheinen als violette Blasen, welche durch das gehärtete Ölplasma geschützt werden und daher sichtbar bleiben. 4. Die resultierenden Spaltlinge der Aleuronkörner besitzen zum Teil nach der Rk. immer noch Eiweißcharakter, wie die nachfolgende Behandlung mit Eiweißreagenzien anzeigt. 5. Bei der Rk. wird Plasma und Ölplasma gehärtet und bleibt ebenso wie das fette Öl und die starke Reservecellulosemembran farblos. — Ferner müssen nach den Erfahrungen des Vfs. die Angaben KRITZLERS (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 10. 214; C. 1900. II. 585) dahin abgeändert und eingeschränkt werden, daß hohes Alter wohl die Löslichkeit der Grundmasse und der Krystalloide in manchen Fällen vermindert, daß indessen hierdurch sich keine Schlüsse auf die Keimfähigkeit der Samen ziehen lassen. Die Keimung findet nur langsamer statt. (Pharm. Zentralhalle 50. 525—34. 1/7. Bern.)

HEIDUSCHKA.

T. Takeuchi, *Das Vorkommen von Urease in höheren Pflanzen*. Bei der Unters. der ruhenden u. keimenden Samen der *Sojabohne* (*Glycine hispida*) konnte Vf. die Anwesenheit einer kräftig wirkenden *Urease* feststellen, die leicht durch W. extrahiert werden kann. Dieselbe wirkt nur auf Harnstoff ein, und nicht auf verwandte Verbb. Die Urease kann zum Nachweis selbst von Spuren von Harnstoff in verschiedenen Organen oder Säften benutzt werden. Ein wss. Extrakt von Sojabohnen wird unter Zusatz von Phenolphthalein mit der zu prüfenden Substanz bei Zimmertemp. angesetzt. Auch konnte festgestellt werden, daß aus frischem Harn in großen Mengen NH_3 freigemacht wird. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 1—14. 16/6.)

BRAHM.

T. Takeuchi und **B. Inouye**, *Das Vorkommen eines aus Aminosäuren Ammoniak freimachenden Enzyms in der Seidenraupe*. Bei der Unters. der *Seidenraupe* (*Bombyx mori*) gelang es Vff., ein neues Enzym aufzufinden. 100 ccm Preßsaft aus den zerriebenen Schmetterlingen wurden mit abs. A. u. Ä. auf 600 ccm aufgefüllt. Der grauweiße Nd. wurde nach 16 Stdn. abfiltriert u. vom A. befreit. Das erhaltene Pulver gab schwache Biuretrk. Es ließ sich feststellen, daß durch dieses Enzym aus Asparagin N in Gestalt von NH_3 freigemacht wird, während aus anderen Aminosäuren NH_3 nur in Spuren oder gar nicht freigemacht wurde. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 15—20. 16/6.)

BRAHM.

Jean Apsit und **Edmond Gain**, *Die durch Anästhesie getöteten Samen behalten ihre diastatischen Eigenschaften*. (Vgl. BROCC-ROUSSEU und GAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 359; C. 1909. I. 1102.) Vff. haben Getreidekörner durch 90 Minuten langes Einlegen in Ä. keimunfähig gemacht, sie darauf mit sterilem W.

zerrieben, die resultierende Fl. durch Ton filtriert, mit sterilem Stärkekleister versetzt und das Ganze einer Temp. von 35° ausgesetzt. Als Vergleich dienten nicht abgetötete Getreidekörner von gleicher Herkunft. Bei diesen Verss. stellte sich heraus, daß die durch Ä. abgetöteten Getreidekörner ihre Fähigkeit, Stärke in Zucker zu verwandeln, in normaler Stärke behalten hatten. Das Gleiche trifft, wie aus früheren Verss. von BROCC-ROUSSEU und EDMOND GAIN hervorgeht, auch für die Peroxydiastase der durch Anästhesie abgetöteten Samen zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 58—60. [5/7.*]) DÜSTERBEHN.

Urs Pfenninger, *Untersuchung der Früchte von Phaseolus vulgaris L. in verschiedenen Entwicklungsstadien. Vorläufige Mitteilung.* Bei der Unters. der Früchte von Phaseolus vulgaris in verschiedenen Entwicklungsstadien konnte Vf. nachweisen, daß während der Entwicklung der Früchte aus den Hülsen Stickstoffverb. in die reifenden Samen übergegangen sind. Besonders sind es nichtproteinartige N-Verbb. die den Samen zuströmen u. zur Proteinsynthese dienen. Auch N-freie organische Stoffe wandern aus den Hülsen in die Samen. In den Hülsen konnte an nichtproteinartigen Stoffen im ersten u. zweiten Entwicklungsstadium, Asparagin, Tyrosin, Arginin, Leucin u. Lysin nachgewiesen werden. Außerdem fanden sich Nucleinbasen, Allantoin, Cholin u. Trigonellin. Während des Reifens fand in den Samen von Phaseolus vulgaris eine Abnahme der absoluten Qualität von Nichtproteinstickstoff nicht statt, es trat sogar eine Zunahme ein. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 227—34. 24/6. [4/5.] Zürich. Eidgen. Polytechn. Agrikult. chem. Lab.)

BRAHM.

G. André, *Über die Verarbeitung der Phosphorsubstanzen und Salze in den Blättern der perennierenden Pflanzen.* (Forts. von S. 459.) Untersucht wurden wiederum die Blätter des Kastanienbaumes in verschiedenen Stadien ihrer Entw. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen. Der Gehalt der Blätter an P_2O_5 zeigt eine bemerkenswerte Abnahme zu der Zeit, wo der N in die Blüte abwandert. Die in W. l. Phosphate (mineralischer P) sind um so reichlicher vorhanden, je jünger das Blatt ist; die Lecithinmenge ist um so größer, je mehr man sich der Blütezeit nähert. Die Lecithine scheinen bei den osmotischen Erscheinungen eine Rolle zu spielen; diese begünstigen während der Blütezeit die Wanderung des N der Blätter in die Befruchtungsorgane. — Der prozentuale Gehalt der Blätter an Salzen ist ein ziemlich geringer u. während der ganzen Dauer der Blattvegetation ein ziemlich gleichmäßiger. Die Salze sind besonders arm an SiO_2 , im Gegensatz zu vielen Blättern von perennierenden u. einjährigen Pflanzen, in denen sich die SiO_2 häufig in beträchtlicher Menge kurz vor dem Abfallen der Blätter anhäuft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 45—48. [5/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Palladin, *Über das Wesen der Pflanzenatmung.* (Biochem. Ztschr. 18. 151—206. — C. 1909. I. 1896.) FRÖHLICH.

François Kövessi, *Über die angebliche Nutzbarmachung des Luftstickstoffs durch gewisse besondere Haare der Pflanzen.* Nach JAMIESON, ZEMPLÉN u. ROTH fanden sich bei allen von ihnen untersuchten Pflanzen Haare, welche den Luftstickstoff absorbieren und ihn in Eiweiß umwandeln. Dieses Eiweiß bildet sich in den Haaren angeblich erst dann, wenn dieselben mit der Luft in Berührung kommen. Zum Nachweis des Eiweißes diente den Autoren Jod, MILLONS Reagens und die Biuretrk. Vf., welcher die Richtigkeit dieser Angaben bezweifelte, ließ eine Reihe von Pflanzen vergleichsweise unter Ausschluß von Luftstickstoff und in gewöhnlicher Luft in reinem, mit CRONESCHER Nährlg. getränktem Sandboden keimen und sich entwickeln u. prüfte alsdann die Haare der Blätter auf die Ggw.,

besw. Abwesenheit von Eiweiß. Es ergab sich folgendes. Die Atmosphäre der unter Ausschluß von N kultivierten Pflanzen war während der ganzen Dauer des Vers. frei von N. Die Haare der unter Ausschluß oder Zutritt von Luftstickstoff kultivierten Pflanzen entwickelten sich in genau der gleichen Weise; dasselbe ist der Fall bei den von den eingangs genannten Autoren untersuchten „besonderen“ Haaren. Die Haare der Organe gleichen Alters und gleicher Entw. gaben mit den Eiweißreagenzien die gleichen Resultate. Der N dieser Eiweißkörper stammt also keineswegs aus der Luft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 56—58. [5/7.*])

DÜSTERBEHN.

Serafino Dezani, *Lecithine und Cholesterine, welche im Sperma und in den Eierstöcken des Thunfisches enthalten sind* (vgl. Vf. Giorn. d. Accad. di Med. di Torino 14. Heft 3—5; C. 1909. I. 34). Es wurden alkoh. und äth. Auszüge von Hoden und Eierstöcken des Thunfisches hergestellt. Der Rückstand dieser Auszüge wurde mit h. A. aufgenommen und bei niedriger Temp. stehen gelassen, dabei krystallisierte das Cholesterin aus. Aus der filtrierten Lsg. ließ sich dann das Lecithin mittels alkoh. CdCl_2 -Lsg. fällen. Nach dem Zerlegen dieser Cd-Verb. mit H_2S scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates (auf 0 bis -5°) das Lecithin ab.

Diese so erhaltenen Lecithine unterscheiden sich weder vom Eierlecithin, noch untereinander wesentlich. Die quantitative Fettsäurebest. der verschiedenen Lecithine ergab folgendes: aus dem alkoh. Hodenauszug Ölsäure (I.) 31—33%, Palmitin- u. Stearinsäure (II.) 67—69%; aus dem alkoh. Eierstockauszug I. 30 bis 32%, II. 70—68%; aus dem äth. Hodenauszug I. 45%, II. 55%; aus dem äth. Eierstockauszug I. 48%, II. 52%.

Cholesterin findet sich in den Hoden ca. 3mal soviel als in den Eierstöcken. Das Cholesterin des Spermas ist identisch mit demjenigen, was man bei den verschiedenartigsten Tieren trifft. Das Cholesterin des Eierstockes ist ebenfalls eine weiße M., es verhält sich aber in folgendem anders, als das gewöhnliche Cholesterin: Mit H_2SO_4 u. J tritt keine Färbung ein, bei der SALKOWSKISCHEN Rk. bildet sich erst nach 1 Stde. eine gefärbte Schicht an der Berührungsstelle, und nach 12 Stdn. erscheint die Chloroformschicht rotviolett gefärbt, und die H_2SO_4 fluoresciert grün. F. 100—104°. Weitere Unters. ließen sich wegen Mangel an Material nicht ausführen. Es konnte daher nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob eine andere Verb. vorliegt, oder ob das Eierstockcholesterin nur unrein war. (Giorn. d. R. Accad. di Med. di Torino 15. Heft 1—3. 6 Seiten. [5/2.] Turin. Pharmakol. und Iatrochem. Lab. d. K. Univ. Sep. v. Vf.)

HEIDUSCHKA.

Raymond F. Bacon, *Die Exkrete der Riesenschlange*. Die Unters. der festen Exkrete eines $1\frac{1}{2}$ Jahre alten Pythons ergab, daß dieselben nahezu reines saures harnsaureres Ammonium darstellen. (The Philippine Journ. of Science 4. Section A. 165. März.)

HENLE.

Thorne M. Carpenter und Francis G. Benedict, *Stoffwechseluntersuchung am Menschen während der Arbeit an der Schreibmaschine*. Vf. berichten über Unters. im Respirationscalorimeter bei Schreibmaschinennarbeit und konnten, wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, eine Steigerung der CO_2 -Ausscheidung, einen vermehrten O-Verbrauch und eine gesteigerte Wärmeproduktion nachweisen. Es wurden 1600 Worte pro Stunde geschrieben. (Journ. of Biol. Chem. 6. 271—88. Juni. [4/4.] Boston, Mass. CARNEGIE Inst. of Washington. Nutrition Lab.) BRAHM.

U. Suzuki und K. Yoshimura, *Über die Extraktivstoffe im Fischfleisch*. Vf. untersuchten im getrockneten und frischen Zustande das Fleisch nachstehender Fische: *Katsuo* (Bonito, *Gymnosarda pelamis*), *Lachs* (*Onchorynchus keta*), *Maguro*

(*Thynnus thynnus*), *Ise-Yebi* (Hummer, *Panulirus* sp.), *Surume-Ika* (*Ommastrephes* sp.), *Unagi* (Süßwasseraal, *Anguilla fluviatilis*) u. fanden darin nachstehende Extraktivstoffe:

	Bonito		Maguro	Lachs	Hummer		Ika	Aal
	getrockn.	frisch	frisch	frisch	frisches Fleisch	frische Schale	getrockn.	frisch
Arginin	—	—	—	—	{3,3 {2,85*)			
Lysin	—	—	—	—	0,66	0,42		
Histidin	15,0	1,7	4,7	Spur	Spur	Spur		
Xanthin	Spur							
Hypoxanthin	0,74			0,28				
Carnosin	3,60		2,0	0,55				0,67
Kreatin	Spur	1,0	3,0	3,2	—	—		0,65
Kreatinin	—		—	—	—	—		
Taurin							17,4	
Leucin					2,3	Spur	1,3	
Tyrosin					1,36	Spur		
Alanin			Spur	0,10	0,60	Spur		
δ-Aminovaleriansäure .							20,8	
Prolin					Spur	Spur		

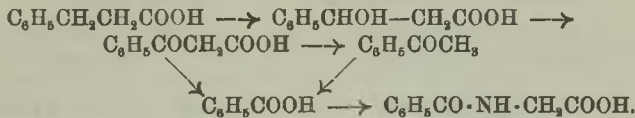
*) Gemisch von Arginin und Lysin.

Die Zahlen sind auf 1 kg trockenes oder frisches Fleisch berechnet. Einzelheiten sind im Original ersichtlich. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 21—58. 16/6.)

BRAHM.

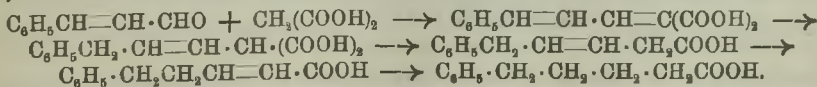
H. D. Dakin, *Oxydationsmöglichkeiten der phenylierten Fettsäurederivate im tierischen Organismus*. IV. Teil. *Weitere Studien über das Schicksal der Phenylpropionsäure und einiger ihrer Derivate* (III. vgl. Journ. of Biol. Chem. 5. 303; C. 1909. I. 654). Durch neuere Verss. konnte der Vf. die Ergebnisse seiner früheren Unters. über das Schicksal der *Phenylpropionsäure* (vgl. I. c. und Journ. of Biol. Chem. 4. 419 u. 5. 173; C. 1908. II. 965 u. 1885) im Tierkörper bestätigen. Nach Injektion von *Phenylpropionsäure* u. von *Phenyl-β-oxypropionsäure* ließ sich qualitativ *Benzoylessigsäure* und *Cinnamoylglykokoll* im Harn von Katzen nachweisen. Das gebildete *Cinnamoylglykokoll* konnte in nachstehender Weise isoliert werden. Nach Injektion von 4 g phenylpropionsaurem Na an eine Katze traten toxische Erscheinungen auf. In dem Harn wurde durch Dest. einer kleinen Probe durch die Jodoformprobe das *Acetophenon* nachgewiesen. Der Rest des Harns wurde mit H_3PO_4 angesäuert u. mit Ä. extrahiert. Der Ätherrückstand bestand aus *Cinnamoylglykokoll*, F. 192—193°. Zur Entfernung der fl. SS. wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, die Lsg. durch Tierkohle entfernt, filtriert u. konzentriert. Aus der Mutterlauge wurde durch weitere Krystallisation *Hippursäure*, F. 185—187°, isoliert. Zum Nachweis der letzteren löst Vf. einen Teil in verd. Na_2CO_3 -Lsg. und gibt verd. $KMnO_4$ -Lsg. zu. *Hippursäure* entfärbt das Permanganat nicht, während *Cinnamoylglykokoll* dasselbe unter Freiwerden von Benzaldehyd entfärbt. Zum *Nachweis der Benzoylessigsäure* im Harn wurde eine größere Menge desselben angesäuert und mit Ä. extrahiert. Die äth. Lsg. wurde bei gewöhnlicher Temp. verdunstet. Ein Teil des Rückstandes wurde in verd. A. gelöst und mit Ferrichlorid geprüft. Das zuerst gebildete Ferrihippurat wurde abfiltriert, und dann trat bei weiterer Eisenzugabe bei Ggw. von *Benzoylessigsäure* eine tief violettrote Färbung auf. Eine Verwechslung mit *Acetessigsäure*, welche die gleiche Rk. gibt, war ausgeschlossen, da bei der Dest. des Harns kein Aceton auftrat. Alle Harne, welche

die Benzoylessigsäurerk. geben, enthielten auch *Acetophenon*. Die als Zwischenprod. auftretende *Phenyl-β-oxypropionsäure* wurde durch Überführung in Zimtsäure nachgewiesen. Der Harn von Hunden oder Katzen nach Eingabe von Phenylpropionsäure (0,5 g per kg) wurde zur Entfernung des Acetophenons destilliert und dann mit Ä. extrahiert. Der Rückstand der äth. Lsg. wurde in W. gelöst, mit Wasserdampf destilliert, durch Tierkohle entfärbt und konz. Die ausgeschiedene Hippursäure wurde abfiltriert, das Filtrat, zur Trockne verdampft, in 3 ccm eiskaltem W. aufgenommen u. dreimal mit Ä. extrahiert. Aus der äth. Lsg. schieden sich Krystalle von Phenyl-β-oxypropionsäure ab. Als Identitätsrk. für letztere S. empfiehlt Vf. nachstehende Verff. Ein Teil der Krystalle werden 1 Minute lang mit konz. HCl gekocht und die gebildete Zimtsäure nachgewiesen. Ferner wird 1 Tl. des Sirups oder der Krystalle in 30 ccm W., 1 ccm konz. H₂SO₄ gel. u. 5 ccm einer 2%ig. Kaliumdichromatlg. zugegeben und destilliert. Bei Ggw. von Phenyl-β-oxypropionsäure findet sich im Destillat Acetophenon. Ein Überschuß von Kaliumdichromat ist zu vermeiden. Gleichzeitig entstehender Aldehyd wird durch 1—2-stdg. Stehen mit ammoniakalischer AgNO₃-Lsg. und NaOH entfernt, die Lsg. wieder angesäuert und nochmals destilliert. Zur Identifizierung des Acetophenons empfehlen sich: Das unl. p-Nitrophenylhydrazon, F. 184—185°, oder die charakteristische blaue Färbung nach Zusatz von verd. Essigsäure, Nitroprussidnatrium und wenig NaOH, oder die Jodoformrk. Die Phenyl-β-oxypropionsäure erwies sich im Tierkörper als bedeutend resistenter der Oxydation gegenüber im Vergleich mit der Phenylpropionsäure und der Zimtsäure, da der größte Teil unverändert wieder aufgefunden werden konnte; nur wenig Acetophenon und Hippursäure wurde gefunden. Nach Eingabe von Zimtsäure fand sich dagegen viel Hippursäure und Acetophenon u. Phenyl-β-oxypropionsäure. Auch nach Eingabe von Zimtsäureäthylester wurden dieselben Spaltungsprodd. gewonnen. Bezüglich des *Phenylpropionylglykokolls* konnten dessen verminderte Giftigkeit und höhere Resistenz gegen Oxydation nachgewiesen werden. Das gleiche Resultat wurde bei den Glykokollderivaten der Phenyl-β-oxypropionsäure und Zimtsäure beobachtet. Die Verbrennung der Phenylpropionsäure verläuft nach Ansicht der Vf. im Sinne des nachfolgenden Schemas:



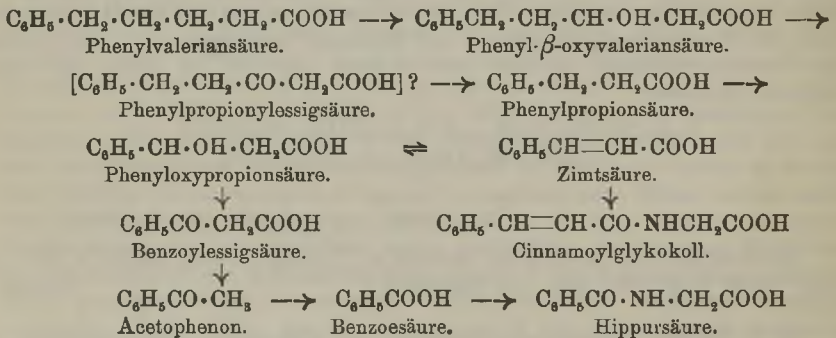
Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 203—19. Juni. [24/4.] New-York. Lab. von HERTER.) BRAHM.

H. D. Dakin, *Oxydationsmöglichkeiten der phenylierten Fettsäurederivate im tierischen Organismus*. V. Teil. *Studien über das Schicksal der Phenylvaleriansäure und ihrer Derivate*. Zur Darstellung der Phenylvaleriansäure, C₆H₅·CH₂·CH₂·CH₂·COOH, kondensierte Vf. Zimtaldehyd mit Malonsäure bei Ggw. einer Spur Anilin. Die entstehende *Cinnamalmalonsäure* wurde durch Natriumamalgam zu *Phenylpropenylmalonsäure* reduziert, woraus durch Kochen mit W. Phenyl-β,γ-pentensäure entstand. Durch Kochen mit Ätzkali lagerte sich ein Teil derselben zu Phenyl-α,β-pentensäure um, aus der durch Reduktion Phenylvaleriansäure entstand.



F. der Phenylvaleriansäure betrug 58—59°. Nach subcutaner Injektion von 43*

phenylvaleriansäurem Na an Katzen gab der Harn nach der Dest. eine starke Jodoformrk. bedingt durch das *Acetophenon*. Nach der Dest. wurde der Harn konzentriert u. mit Ä. unter Zusatz einer Spur A. extrahiert. Das Extrakt wurde mit Wasserdampf destilliert und mit Tierkohle gekocht, wobei beim Abkühlen ein Gemenge von *Cinnamoylglykokoll* u. *Hippursäure* auskristallisierte. In der Mutterlauge fand sich *Phenyl-β-oxypropionsäure*. Bei Wiederholung des Vers. fand sich fast nur Hippursäure im Harn. Nach subcutaner Injektion von *Phenyl-β-oxyvaleriansäure* (als Na-Salz), $C_6H_5CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2COOH$ (F. 131°), fand sich im Harn nach der Dest. ebenfalls Acetophenon. Auch fanden sich unveränderte *Phenyl-β-oxyvaleriansäure*, *Cinnamoylglykokoll* u. *Hippursäure*. Nach der subcutanen Injektion von *phenyl-α,β-pentensäurem Na*, fand sich im Harn Acetophenon u. *Hippursäure*, *Cinnamoylglykokoll* konnte nur qualitativ nachgewiesen werden, ebenso *Phenyl-β-oxypropionsäure*. Nach Eingabe von *Phenyl-β,γ-pentensäure* an Katzen zeigten sich schwach toxische Wrkgg. Im Harn wurde Acetophenon, *Hippursäure*, *Cinnamoylglykokoll* und *Phenyl-oxypropionsäure* gefunden. — *Phenyl-γ-oxyvaleriansäure* wurde nach subcutaner Injektion als Na-Salz bei Katzen unverändert in Gestalt des Lactons ausgeschieden. *Hippursäure* wurde nicht gefunden. *Cinnamalelessigsäures Na* zeigte nach Injektion bei Katzen toxische Wrkgg. Bei Hunden wurde im Harn Acetophenon, *Hippursäure*, *Cinnamoylglykokoll* u. *Phenyl-oxypropionsäure* gefunden. Nach subcutaner Injektion von *Cinnamalmalonsäure* wurde im Harn von Katzen die S. unverändert wiedergefunden. Acetophenon wurde nicht gefunden. *Benzylaceton*, Kp. 230—240°, wirkte bei Katzen toxisch u. wurde im Harn zum Teil unverändert wiedergefunden. Bei Hunden fand sich neben unverändertem Keton *Phenacetursäure*. Nach Injektion von *Benzylacetessigeste*r fand sich bei Katzen im Harn unveränderter Ester u. *Hippursäure*, dagegen keine *Phenacetursäure*. Die Oxydation der *Phenylvaleriansäure* vollzieht sich nach Ansicht des Vf. im Sinne des nachstehenden Schemas:



Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 221—33. Juni, [24/4.] New-York. Lab. von HERTER.) BRAHM.

H. D. Dakin, *Oxydationsmöglichkeiten der phenylierten Fettsäurederivate im tierischen Organismus. Teil VI. Das Schicksal des Phenylalanins, Phenyl-β-alanins, Phenylserins, der Phenylglycerinsäure und des Phenylacetaldehyds.* Nach intravenösen Gaben von *dl-Phenylalanin* konnte Vf. bei Katzen im Urin *α-Ureido-*

β-phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH$
 $NH \cdot CO \cdot NH_2$, nachweisen, die zum Teil direkt aus dem Harn auskristallisierte. *Phenyl-α-oxypropionsäure*, *Phenacetursäure* u. *Homogen-tisinsäure* ließen sich nicht auffinden, dagegen fand sich noch unverändertes

dl-Phenylalanin beim Konzentrieren des Harnes. Durch Extraktion mit Essigäther ließ sich das Harnstoffderivat gewinnen. Dasselbe ist optisch inaktiv. F. 188 bis 190° unter Zers. bei raschem Erhitzen. F. 190—191°. Kleine, dicke Prismen. Die Substanz ist identisch mit dem synthetisch durch Eindampfen gleicher Teile Phenylalanin u. KCN unter Zusatz einer Spur verd. HCl auf dem Wasserbade erhaltenen Prod.

F. der synthetischen S. 188—190°. Ausbeute 75% der Theorie. Zur Darst. des Phenyl- β -alanins, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, benutzte Vf. nachstehende Vorschrift. Phenyl- β -brompropionsäure wird in kleinen Mengen in die 7-fache Gewichtsmenge wss. NH_3 (D. 0,9) zugegeben u. in einer Eismischung abgekühlt. Nach 1 Stde. wird die Lsg. etwas verd., von dem ausgeschiedenen Styrol abfiltriert, vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft, bis der NH_3 -Überschuß entwichen ist. Die Lsg. wird dann durch H_2SO_4 angesäuert und die Zimtsäure durch 4-maliges Extrahieren mit Ä. entfernt. Die Lsg. wird mit NH_3 alkal. gemacht, eingedampft und die ausgeschiedenen Krystalle mit W. zur Entfernung der Ammoniumsalze gewaschen. F. 122—123°. Große, flache Blättchen. Nach subcutaner Injektion an Hunden und Katzen fand sich im Harn *l*-Phenyl- β -oxypropionsäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 92°, ferner Acetophenon, Hippursäure, dagegen kein Cinnamoyl-glykokoll. Nach subcutaner Injektion von Phenylserin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, bei Katzen fand sich im Harn Hippursäure. Nach Eingabe der beiden isomeren Phenylglycerinsäuren, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$, die durch Oxydation von Zimtsäure in alkal. Lsg. in der Kälte durch $KMnO_4$ oder durch Einw. von Alkali auf Phenyl- α chlor- β -oxypropionsäure erhalten wurden, an Hunden fand sich im Harn neben den unveränderten SS. Hippursäure, die durch Ä.-Extraktion gewonnen wurde. Bei Katzen konnten ungefähr 65% der verfütterten SS. wieder gewonnen werden, Hippursäure ließ sich nicht auffinden. Nach subcutaner Injektion von Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, bei Hunden ließ sich im Harn Phenacetursäure nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 235—43. Juni. [24/4.] New York. Lab. von HERTER.)

BRAHM.

Gärungsschemie und Bakteriologie.

A. I. Kendall, *Weitere Studien über den Gebrauch von Gärkölbchen bei der Intestinalbakteriologie*. Im Anschluß an frühere Verss. (Journ. of Biol. Chem. 5. 283—92; C. 1908. II. 1886) berichtet Vf. über seine Unterss. über die Menge des gebildeten Gases durch die Bakterien in den Faeces unter Benutzung von Glucose, Lactose und Rohrzucker bei 37°. Die Menge des Gases in den Gärungskölbchen ist von der vegetativen Aktivität der 3 Hauptbakterienformen, der aerogenen (*B. coli*, *B. aerogenes*, *B. paratyphi*), der acidogenen (*B. bifidus*, *B. acidophilus*) und solcher Bakterien, die Alkali bilden, abhängig. Am wenigsten wird die Lactose angegriffen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 257—69. Juni. [6/5.] New York. Lab. von HERTER.)

BRAHM.

Eduard Buchner und Hermann Wüstenfeld, *Über Citronensäuregärung durch Citromyceten*. (Vgl. auch HERZOG und POLOTZKY, Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 125; C. 1909. I. 1596.) Bei der Prüfung der verschiedenen Citronensäure bildenden Schimmelpilze erwies sich als besonders wirksam der *Citromyces citricus* von MAZÉ; eine an sich gärschwache alte Kultur von *C. Pfefferianus* konnte durch einmaliges Umzüchten auf stickstoffarmer und zuckerfreier Nährlsg. aus grünen Bohnen, der 20% Citronensäure zugesetzt waren, wieder sehr wirksam gemacht werden. Die entstandene Citronensäure wurde in der Weise bestimmt, daß sie als Kalksalz aus

neutraler Lsg. ausgefällt und nach dem Verglühen als CaO gewogen wurde; die Resultate sind nur auf etwa 10% genau. Als Nährlsg. eignet sich am besten der von MAZÉ empfohlene, sehr stickstoffarme Absud aus weißen Bohnen (mit 0,02% Stickstoff); Bierwürze und künstlich bereitete anorganische Nährlsgg. sind weniger günstig für die Citronensäuregärung. Die Säurebildung wird am stärksten, wenn man die Citromyceten in der oben genannten Lsg. bei Ggw. von 10—15% Traubenzucker in Anwesenheit von Kreide bei Zimmertemp. in flacher Flüssigkeitsschicht wachsen läßt. Es wurden so in einem Falle 55% des insgesamt verbrauchten Zuckers in Citronensäure verwandelt. Die Säurebildung verläuft am intensivsten zwischen dem 10. u. 14. Tag nach der Impfung sowohl ohne, als auch mit Kreide. Läßt man die Kreide weg, so wird ein großer Teil der bereits gebildeten Citronensäure wieder verbraucht, indem sie vollkommen zu Kohlendioxyd u. W. verbrannt wird; Citronensäure kann sogar als einzige Kohlenstoffquelle der Pilze dienen. Das Maximum der CO₂-Entw. fällt zwischen den 7. und 11. Tag. Evakuiert man die Zuchtgefäße, nachdem Wachstum und Citronensäurebildung bereits kräftig eingesetzt haben, so wird weiter Citronensäure und auch etwas A. und CO₂ gebildet; dabei verschwindet ein beträchtlicher Teil des Pilzmycels. Für die verschiedenen Möglichkeiten der Entstehung der Citronensäure aus Zucker unter der Einw. der Schimmelpilze, sowie der Bedeutung der Citronensäuregärung für die Organismen konnten experimentelle Anhaltspunkte nicht aufgefunden werden. — Gärwirksame Preßsäfte oder Acetondauerpräparate aus den Pilzen herzustellen, gelang nicht. — Trägt man die Organismen in Aceton ein, so extrahiert dieses Lösungsmittel neben anderem auch d-Mannit aus den Bakterienleibern. (Biochem. Ztschr. 17. 395—442. 24/5. [1/4.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

T. Takahashi, *Studien über die Mikroorganismen von „Tanezu“, des japanischen Essigferments.* Als Ausgangsmaterial für die Essigbereitung dienen Saké Moromimaische, Saké-kasu der Rückstand von der Sakémaische. Unter Kasuzu versteht man den aus Saké-kasu gewonnenen Essig. Zur Darst. des Kasuzu wird Saké-kasu und W. 1 Woche der Gärung überlassen und ausgepreßt. Die Hälfte der erhaltenen Fl. wird auf 80—90° erwärmt, mit der anderen Hälfte vermischt u. etwas einer präparierten Maische zugegeben u. 1 oder mehrere Monate der Gärung überlassen. Diese Maische heißt Tanezu. Dieselbe zeigt nach den Unters. von TORAZŌ NISHIMURA nachstehende Zus. D.¹²⁶ 1,08. 100 ccm enthalten 97,626 g flüchtige Substanzen, 5,620 g A. 1,10 g flüchtige S. als Essigsäure berechnet, Extrakt 2,373 g. Gesamt-N 0,300 g. Asche 0,143 g. Diese gärende Maische enthält ungeheure Mengen von Essigsäurebacillen. Bei der eingehenden Unters. wurden gefunden: *Bact. rancens*, *Bact. aceti Pasteur*, *Bact. xylinoides*, die in 7 Varietäten vorkommen. Diese wachsen alle in verd. Saké. Der Säuregehalt des Essigs wechselt von 1—5%, je nach der vorherrschenden Varietät. Manche dieser Bakterien bilden Methylalkohol und Fuselöl, andere Isopropylalkohol, Äthylalkohol, Methylalkohol, Fuselöl, eine Varietät liefert Methylactat oder Buttersäure. Einzelheiten, besonders die Wachstumsbedingungen der Bakterien, sind im Original einzusehen. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 103—36. 16/6.) BRAHM.

M. N. Straughn und Walter Jones, *Die Nucleinfermente der Hefe.* Durch eingehende Verss. mit wss. Hefeextrakten konnte Vf. nachweisen, daß in der Hefe an Nucleinfermenten nur *Guanase*, dagegen keine Xanthooxydase oder Adenase enthalten sind. Von 400 mg Hypoxanthin fanden sich 340 mg = 90% wieder. Die *Guanase* wurde durch die Umwandlung von zugesetztem Guanin zu Xanthin nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 245—55. Juni. [23/4.] JOHN'S HOPKINS Univ. Physiolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Theodor Paul, *Der chemische Reaktionsverlauf beim Absterben trockener Bakterien bei niederen Temperaturen.* Vf. prüfte, wie lange die an Granaten ange-trockneten *Staphylokokken* (*St. pyogenes aureus*) während des Aufbewahrens bei der Temp. der fl. Luft lebendig und genügend widerstandsfähig gegen chemische Desinfektionsmittel sind. Die Unterss. zeigen, daß die Zahl der keimfähig bleibenden *Staphylokokken* beim Aufbewahren im Zimmer und im Eisschrank innerhalb von 32 Tagen bis auf einen geringen Bruchteil der Anfangszeit abnimmt, während beim Aufbewahren bei der Temp. der fl. Luft keine bemerkenswerte Abnahme zu beobachten ist. Bei Zimmertemp. sterben die *Staphylokokken* schneller ab, als bei Eisschranktemp. Nach der Gleichung $K = \frac{1}{t} \ln \frac{N}{N-n}$ (wobei N die ursprünglich vorhandene Bakterienzahl, n die Zahl der nach t Tagen abgestorbenen Bakterien, K eine Konstante ist) läßt sich der chemische Reaktionsverlauf des Absterbens der trockenen Bakterien berechnen. Dem Temperaturunterschied zwischen Zimmer- und Eisschranktemp. (16—18°, bzw. 6—8°) entspricht eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 1,7-fache. Ferner ergibt es sich, daß die trockenen Bakterien bei der Temp. der fl. Luft 1,7²⁰-mal langsamer absterben als im Eisschrank. Zur Haltbarmachung der *Staphylokokken* zu vergleichenden Desinfektionsverss. genügt ca. —80°. (*Biochem. Ztschr.* 18. 1—13. 2/6. [15/4.] München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Hübner, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über die Fortschritte bis zum 1. Februar 1909. (*Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie* 1. 157—60. 1/6. 207—13. 1/7.)

BLOCH.

Y. Kida, *Über den Einfluß der höheren Temperatur beim Sterilisieren der Milch.* Bei der Unters., ob gekochte Milch minderwertiger sei als frische, prüfte Vf. die Veränderlichkeit der Eiweißstoffe u. die Änderung des Lecithingehaltes beim Sterilisieren. Er konnte feststellen, daß die Verdaulichkeit der Eiweißstoffe in der erhitzten Milch bedeutend abgenommen hat, auch konnte der Nachweis erbracht werden, daß bei der stark erhitzten Milch eine deutliche Abnahme des Lecithingehaltes stattfindet. (*Journ. Coll. Agric. Tokyo* 1. 141—44. 16/6.)

BRAHM.

Alfred Smetham, *Eine abnorme Butterprobe von einer Herde Cheshirekühe.* Eine Butter, welche von Cheshirekühen stammte, besaß die REICHERT-MEISSLSche Zahl 18,8 und die Jodzahl 44,6. Eine Verfälschung lag nicht vor, da auch selbst hergestellte Butter aus der Milch dieser Kühe ähnliche Zahlen gab. Der Grund war in der Verlängerung der Lactationszeit zu suchen. (*The Analyst* 34. 304—5. Juli. [5/5*].)

DITTRICH.

J. König und A. Splittgerber, *Die Bedeutung der Fischerei für die Fleischversorgung im Deutschen Reich.* In ausführlicher Weise behandeln Vff. den Verbrauch an Fischfleisch in Deutschland, die Frischhaltungsverfahren des Fischfleisches und den Einfluß desselben auf die Zusammensetzung des Fleisches. Das Salzen, Pökeln, Räuchern, Braten, Marinieren, Einlegen in Gelee u. sonstige Zubereitungen von Fischdauerwaren werden eingehend beschrieben und sämtliche Beobachtungen über den Einfluß auf die chemische Zus. des Fischfleisches zusammengestellt. In ebenso ausführlicher Weise finden sich Angaben über die chemische Zus. und den Nährwert des Fischfleisches, die chemische Zus. der Fischfette u. deren calorimetri-

scher Wert. Die Unterss. über die N-haltigen Bestandteile des Fischfleisches, die Best. des Kreatinins, der Xanthinbasen, die elementare Zus. des Fischfleisches, der Wärmewert desselben werden in eingehendster Weise beschrieben. Bei der Besprechung des Fischfleisches in physiologischer Hinsicht wird die Verdaulichkeit im Vergleich zu anderen Fleischsorten, Unterss. über künstliche u. natürliche Verdauung u. der Nährwert desselben berücksichtigt. Auch über fehlerhafte Beschaffenheit des Fischfleisches u. Gesundheitsstörungen durch den Genuß desselben finden sich wertvolle Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Landw. Jahrb. 38. Erg. 4. 1—169. Münster. Landw. Versuchsstation.) BRAHM.

K. Yoshimura, *Über die chemische Zusammensetzung der Tamari-Schoyu.* Bei der Unters. eines aus Sojabohnen bereiteten Prod. der *Tamari-Schoyu* konnte nachstehende Zus. festgestellt werden:

	Tamari	Schoyu
Rk.	deutlich sauer	sauer
D. ¹⁵	1,205	1,197
Wasser	45,68	67,15
Trockensubstanz	54,32	32,85

In 100 Teilen Trockensubstanz:

Organische Substanz	58,04	49,12
Robasche	41,96	50,88
Chlor	10,10	27,24
als NaCl	16,64	44,94
Gesamt-N in 100 ccm	2,874	1,488
Eiweiß-N	0,646	0,044
Ammoniak-N	0,367	0,166
Basen-N	0,457	0,361
N in anderer Form	1,404	0,917

Gewöhnliche Schoyu wird aus gleichen Teilen Soja und Weizen hergestellt. Aus 1 l Tamari wurden 0,3 g Putrescein, 0,7 g Ornithin, 0,7 g einer Base $C_6H_9N_3$ und 4,5 g NH_3 isoliert. Arginin, Lysin und Histidin wurden nicht nachgewiesen. Vf. nimmt an, daß das Ornithin und Putrescein in Tamari aus Arginin gebildet werden, während die Base $C_6H_9N_3$ wahrscheinlich durch Bakterienwrkg. entsteht. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 89—96. 16/6.) BRAHM.

R. Mitsuda, *Über die Kohlenhydrate der Schoyu.* In der *Schoyu* konnte Vf. Glucose, Galaktose u. Maltose als Osazone isolieren. Furfurol ließ sich auch feststellen, jedoch nur in älteren Proben. Der Gehalt an Pentosanen ist in der Schoyu oder Tamari der Trockensubstanz direkt proportional. Die Menge ist sehr gering. Pentosen und Pentosane sind in dem Salzwasser aufgelöst und erreichen nach ca. 5 Monaten ihr Maximum, um dann wieder abzunehmen. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 1. 97—101. 16/6.) BRAHM.

Fr. Berger, *Über eßbare Erden.* Nach einem historischen Überblick zeigt Vf. an Beispielen, daß für Europa neben Ton, der für die meisten Fülle in Betracht kommt, nur noch Infusorienerde (Bergmehl), Kaliglimmer und Tonschiefer genannt werden. Für die übrigen Erdteile kommen jedoch außer Ton vereinzelt noch eine Anzahl anderer Erden in Frage, wie vulkanische Aschen, Kalkerde, Kohlschiefer, Kohle und Speckstein. Sodann macht Vf. noch nähere Angaben über das Erdesen aus religiösen und abergläubischen Gründen, über heilkräftige Erden u. über

das Erdeessen der Schwangeren. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 147 bis 426. 3/7. Bielefeld.)
HEIDUSCHKA.

Pharmazeutische Chemie.

C. Mannich, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über Neuerungen von Mitte 1908 bis 31. März 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 199—206. 1/7.)
BLOCH.

Hermann Schelenz, *Pastillen und ihre Darstellung*. Historischer Überblick; nach Ansicht des Vfs. ist es kaum zu bestreiten, daß die komprimierten Pastillen von Deutschland aus ihren Siegeslauf durch die Welt nahmen. (Pharm. Zentralhalle 50. 499—505. 24/6. Cassel.)
HEIDUSCHKA.

Albrecht Oncken, *Mittel gegen Schlangenbiß*. Vf. wendet gegen Schlangenbisse außer subcutanen Injektionen von KMnO_4 innerlich ausschließlich die Tinktur von *Herva de lagarto* (Eidechsenkraut) an. Nach MÜSCHLER ist diese Pflanze eine Rubiacee *Borreria*. (Pharmaz. Ztg. 54. 453. 9/6. [4/5.] União da Victoria. Paraná Brazil.)
HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Untersuchung einiger Spezialitäten*. *Limosan* besteht aus 2 Arten von Tabletten, den eigentlichen *Limosan*- u. den *Laxativetabletten*. Die Unters. konnte im wesentlichen die Angaben des Fabrikanten hinsichtlich der Zus. der Tabletten bestätigen. Die *Limosantabletten* sollen bestehen aus 1 g Piperazin, 4,5 g Phenokoll, 0,1 g Li_2CO_3 , 1 g Salokoll, 0,4 g essigsäurem Phenokoll, die *Laxativetabletten* aus Senna, Frangula etc. Beide Tablettenarten sind 0,25 g schwer. Essigsäure konnte übrigens in den *Limosantabletten* nicht nachgewiesen werden. *Plates Original-Vaginalstab* mit Pulverhülle für Kühe dürfte im wesentlichen Kreolin oder ein diesem ähnliches Präparat neben geringen Mengen einer Bleiverb. enthalten, beides in einer indifferenten, halbfesten Fettsubstanz. — *Viktoria Asthmotropfen* bestehen im wesentlichen aus Tinct. Lobellae, Tinct. Opii benzoica, Liquor Ammonii anisatus, Aether aceticus u. Kalium jodatum. (Apoth.-Ztg. 24. 441. 19/6. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über neuere Migräninersatzmittel mit besonderer Berücksichtigung des Plejapyrin-para*. Nach einer kurzen Übersicht über die neueren Migräninersatzmittel berichtet Vf. über die von ihm ausgeführte Unters. des Plejapyrin-para. Dieselbe bestätigte die Angaben des Darstellers, wonach das Plejapyrin-para eine chemische Verb. aus gleichen Mol. p-Toluolsulfamid u. Antipyrin vom F. 95° ist, die sich aus h. Toluol unverändert umkrystallisieren läßt, durch Kochen mit W. aber in ihre Komponenten zers. wird. (Apoth.-Ztg. 24. 505—6. 10/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Ed. Schaer, *Notizen über eine pharmakognostische Rarität: Myrocarpusbalsam aus Brasilien (Cabureibabalsam von Piso; Baume du Pérou en coques von Guibourt)*. Es handelt sich um einen braunen, von *Myrocarpus fastigiatus* Allen. und *Myrocarpus frondosus* Allen. stammenden Balsam, welche dem Vf. von der Apotheke W. WAAGEN, Karlsruhe, übersandt worden war. Der Balsam befand sich in ausgehöhlten Früchten einer, wie JOST, Straßburg, feststellte, kleinfrüchtigen Palmenart Brasiliens. Diese Behälter waren mit einem aus einer wachsartigen Substanz geformten Deckel verschlossen. Der Balsam selbst zeigte in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, besonders seinen Löslichkeitsverhältnissen, große

Analogie einerseits mit Perubalsam, andererseits mit Tolubalsam, Styrax u. Benzoe. Der Balsam enthielt kleine Mengen freier Benzoessäure, aber keine Zimtsäure und kein Vanillin. Das Balsamharz erwies sich als ein Gemenge von Estern aromatischer Alkohole und von Harzalkoholestern der Benzoessäure. — Die vorliegende Abhandlung enthält eingehende Mitteilungen über die den obigen Balsam betreffende ältere und neuere Literatur. (Arch. der Pharm. **247**. 176—83. 19/6. Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

L. Carcano, *Einige Fragen bezüglich der Reinheit des Lecithins*. Vf. ist der Meinung, daß nur möglichst reines Lecithin in der Therapie verwendet werden soll. Ein solches Lecithin, das nur Spuren von Fe, Mn u. Chlf. enthielt u. 6 Mon. alt war, wurde sowohl Tieren als auch Menschen verabreicht, irgend welche nachteilige Nebenwrgg. wurden dabei nicht beobachtet. — Ferner wird erwähnt, daß frisches Lecithin mehrere Tage lang bei 45° tyndalysiert werden kann, ohne daß eine Veränderung damit eintritt, altes Lecithin verändert sich dagegen. Bei der Herst. des Lecithins soll der Eikeim entfernt werden, weil er oft der Sitz von Krankheitserregern ist. — Nach Ansicht des Vfs. tritt bei der Einw. von J auf Lecithin ersteres an die Ölsäure, und die Bindung zwischen Cholin und Glycerinphosphorsäure wird wahrscheinlich nicht gelöst. (Boll. Chim. Farm. **48**. 403—8. Juni.)
HEIDUSCHKA.

Karl Dieterich, *Die Wertbestimmung galenischer Präparate*. Vf. bespricht die Wertbest. der Essigpräparate, aromatischen W., Elixiere, Emplastra, Extrakte, Infus. Sennae comp., Pflanzen- u. andere Öle, Sirupe, Spirituspräparate, Tinkturen, Unguenta und medizinische Weine und kommt zu dem Schluß, daß bis auf wenige vereinzelte Fälle jeder Fachmann ohne weiteres in der Lage ist, sich über die durch den Zwischenhandel bezogenen galenischen Präparate auf wissenschaftlichem Wege ein Urteil zu verschaffen. (Pharm. Zentralhalle **50**. 539—44. 1/7. Helfenberg in Sachsen.)
HEIDUSCHKA.

F. Blatz, *Sehr stark wasseraufnahmefähige Salbengrundlagen, hergestellt aus Vaseline und hochmolekularen Alkoholen*. Im Anschluß an eine Beschreibung EBERTS (Apoth.-Ztg. **24**. 455) der Salbengrundlage *Eucerin* führt Vf. folgendes aus: Amerikanische Vaseline mit Zusatz von 5% der Alkohole des Cetaceums gibt z. B. eine Salbengrundlage, die leicht Mischungen mit 60—70% Wasserzusatz herstellen läßt, die vollständig das Eucerin ersetzen kann. Die *Herstellung der Wachsalkohole* geschieht folgendermaßen: Das Wachs wird mit konz. alkoh. KOH verseift und dann die Seife durch Abdampfen vom A. befreit. Der Rückstand wird mit h. W. behandelt und sodann mit wss. CaCl₂-Lsg. versetzt; die fettsauren Ca-Salze scheiden sich ab und ebenso die Alkohole. Die ganze M. wird nach dem Trennen von der Fl. getrocknet und dann mit PAe., Bzn. oder h. A. die Wachsalkohole extrahiert. — Zum Schluß macht Vf. noch einige Angaben über die Anwendung des *Cetosans*. (Apoth.-Ztg. **24**. 523—24. 17/7. Frankfurt a. M.)
HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

H. Kappen, *Agrikulturchemie*. Bericht über die Fortschritte von Juni 1908 bis April 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **1**. 153—56. 1/6. 213—18. 1/7.)
BLOCH.

J. Netopil, *Das Carbolineum als Pflanzenschutzmittel*. *Chemische Untersuchungen*. Die Unters. von 13 Handelsprodd., welche durch die vielfach über-

triebene Reklame für das Carbolinum als Pflanzenschutzmittel veranlaßt wurde, hat ergeben, daß nur ein Teil den zu stellenden Anforderungen entsprach. Ein Prod. zeigte keine konstante Zus., ein anderes besaß einen ungebührlich hohen Gehalt an W. (95%), und einige der sog. „wasserlöslichen“ Fabrikate emulgierten schlecht oder entmischten sich. Näheres s. Original. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 513—20. Juni. Wien. Pflanzenschutzstation.) MACH.

Leop. Fulmek, Bruno Wahl und Hugo Zimmermann, Praktische Versuche mit Carbolinum im Obstbau. Nach den vorliegenden Verss. vermag das Carbolinum als Anstrich- oder Spritzmittel im Winter bei der Bekämpfung bestimmter Schädlinge (insbesondere Schildläusen) gute Dienste zu leisten. Bei seiner Anwendung ist jedoch stets große Vorsicht geboten, da sich zuweilen sehr erhebliche Schädigungen der Obstbäume sowohl bei der Winter-, als auch bei der Sommerbehandlung einstellten. Die einzelnen Beobachtungen lassen sich in kurzem Auszuge nicht wiedergeben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 520—44. Juni. Wien. Pflanzenschutzstation.) MACH.

F. Pilkington Sargeant, Vernichtungsmittel für kleine Raubtiere. Neben Abwehrmitteln gegen Füchse und Kaninchen werden Rezepte zu Vertilgungsmitteln für Ratten, Wasserratten, Maulwürfe, Mäuse, Wiesel, Hermeline etc. angegeben. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 764—65. 5/6.) MACH.

F. Schmitthenner, Untersuchungen über das Reifen des Rebenholzes und die Erziehung der amerikanischen Unterlagsreben. Die ausgedehnten, vorwiegend botanischen Studien des Vf. behandeln die Vorgänge im Rebenholz während der Reifung, die Merkmale des Reifens, den elementaren Ausbau der Rebrtriebe, die Ablagerung von Reservestoffen, das spezifische Gewicht des reifen und unreifen Holzes, den Einfluß der klimatischen Verhältnisse, die Rebkrankheiten u. ihre Bekämpfungsmittel, die Erziehungsart und die Laubarbeiten. Von den Ergebnissen ist von chemischem Interesse, daß mit der Peridermbildung, welche der einleitende Akt des Reifungsvorganges und der sichtbare Ausdruck für den guten Ernährungszustand eines Triebes ist, die *Stärkeablagerung* im reifenden Holz in einem korrelativen Verhältnis steht. Wo kein Periderm vorhanden ist, findet sich auch keine Stärke und umgekehrt. Einseitig ausgereifte Triebe haben auch nur auf der reifen Seite Stärke im Holzkörper. (Landw. Jahrb. 38. 629—96. 9/7. Geisenheim a. Rh. Wiss. Abt. d. Rebenveredelungsstat.) MACH.

Fr. Straňák, Zur Assimilation des Luftstickstoffs durch im Boden freilebende Mikroorganismen. Nach einer Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über *nitrifizierende Bakterien* teilt Vf. eigene Unterss. mit *Azotobakter chroococcum*, der aus böhmischen Böden isoliert war, mit. Es finden sich ausführliche Angaben über die Isolierung und Kultivierung des Azotobakters. Zur Isolierung reiner Kulturen wurden Plattenkulturen verwendet auf Glucoseagar. Sehr gut bewährten sich mit Mannitlg. getränkte Gipsplatten oder eine Äthylalkohollsg. Die Optimaltemp. für Azotobakter ist 28°. Azotobakter chroococcus zeigt Polymorphismus, der sich in der Verschiedenheit der Formen und der Größe der Zellen dokumentiert. Vf. konnte nachweisen, daß durch Impfung mittels Rohkulturen ein größerer Stickstoffgewinn erzielt wird als mit Reinkulturen. Von den in der Nährlsg. enthaltenen Kohlenhydraten erwies sich für die N-Assimilation durch Azotobakter am vorteilhaftesten die *Arabinose*. In einem Medium, in welchem sich als N-Quelle NaNO_3 befindet, reduziert Azotobakter im anaerobiotischen Atmungsprozesse die HNO_3 , die dann weiter bis zum NH_3 reduziert wird. Bei der aeroben Atmung des Azotobakters wird ebenfalls NH_3 gebildet, doch in viel geringerer Menge. Bei

Ggw. von HNO_3 kann Azotobakter elementaren N nicht assimilieren und deckt seinen Bedarf an demselben nur aus jener. In einer Nährlsg. mit einer größeren Menge NaNO_3 geimpft mit Azotobakter und Radiobakter wurde durch Azotobakter derjenige N assimiliert, der durch Radiobakter in elementare Form umgewandelt wurde. Bei der Assimilation des elementaren N durch Azotobakter entsteht ein Verbrauch der Kohlenhydrate. Auf 100 g Glucose werden 445–1054 mg N aus der Luft assimiliert. Auf 1 g N werden 165 g Glucose verbraucht.

Vf. teilt auch noch die Resultate von praktischen Verss. mit der Bodenimpfung mit Azotobakter mit. Auf den geimpften Böden waren bei der Futterrübe um 10% mehr Knollen, um 35% mehr Kraut, bei Hafer um 13% mehr Körner, um 16% mehr Stroh, bei Kartoffeln um 31% mehr Knollen als auf ungeimpften Böden. Weiter wurde festgestellt, daß eine erheblichere Fruchtbarkeit des Bodens nicht durch eine direkte Bodenimpfung, sondern teils durch eine allmählich durchgeführte Übertragung der Kultur aus dem Entwicklungsmedium (Mannitnährlsg.) in ein dem Naturboden näheres Medium und aus diesem erst in die Ackerkrume, teils durch eine Impfung von Rohkulturen erzielt wird. (Ztschr. f. Zuckerrind. Böhmen 33. 599–614. Juli. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

A. Verwey, *Phonolith, ein neues Kalidüngemittel*. Es wird die Verwendung von Phonolith, eines bei Brohl am Rhein mächtige Felsen bildenden Gesteins als Düngemittel empfohlen. Wie eine Reihe von Analysen ergaben, enthält das Gestein im Mittel etwa 1,3% Feuchtigkeit, 51,6% SiO_2 , 25,1% Fe_2O_3 + Al_2O_3 , 2,2% CaO , 0,5% MgO , 1% SO_3 , 9,5% K_2O , 7,1% Na_2O , 1,7% organische Stoffe. (Chemisch Weekblad 6. 359–67. 22/5. Rotterdam.) HENLE.

H. Lindeman, *Phonolith, ein neues Kalidüngemittel*. Den Ausführungen von VERWEY (vorst. Ref.) gegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß Düngerverss. mit pulverisiertem kalihaltigem Gestein praktisch brauchbare Resultate bisher nicht ergeben haben. (Chemisch Weekblad 6. 413–30. 19/6. Utrecht.) HENLE.

D. J. Hissink, *Beitrag zur Kenntnis der Bindung des Ammoniakstickstoffs durch zeolithisches Material*. Es wurde untersucht, wieviel Ammoniakstickstoff in Lsg. geht, wenn man Ammoniumpermutit mit zunehmenden Mengen einer gesättigten, wss. CO_2 -Lsg. extrahiert. Die Extraktionen wurden bei 30° ausgeführt u. erstreckten sich jedesmal auf einen Zeitraum von 24 Stdn.; die Darst. des Ammoniumpermutits geschah durch Behandlung von käuflichem Natriumpermutit mit 10% ig. Ammoniumsulfatlsg., Auswaschen mit W. und Trocknen bei 30–40°, worauf das Prod. feingerieben wurde. Dasselbe enthielt 5,68% Gesamtstickstoff. Wechselnde Mengen dieses NH_4 -Permutits wurden nun im MITSCHERLICHschen App. 24 Stdn. hindurch bei 30° mit 2 l mit CO_2 gesättigten W. behandelt und der NH_3 -Gehalt des W. durch Titration bestimmt. Es zeigte sich, daß der NH_3 -Stickstoff von dem Ammoniumpermutit sehr stark festgehalten wird. Behandlung mit der 50-fachen Menge W. brachte nur $\frac{1}{5}$ des anwesenden N in Lsg.; um $\frac{9}{10}$ desselben herauszulösen, war 24-stdige Extraktion mit der 5000-fachen Menge W. erforderlich. (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1909. 11 Seiten. Sep. vom Vf.) HENLE.

Josef Urban, *Vergleich der Düngewirkung des Chilesalpeters, Kalksalpeters und Stickstoffkalkes bei Zuckerrübe*. Auf Grund von Anbauverss. aus den Jahren 1906 u. 1907 kommt der Vf. zu dem Schluß, daß die Düngung mit Stickstoffkalk gegenüber der mit Chilesalpeter einen erheblich geringeren Nutzen bringt (nur 85, bezw. 75% des Ertrages), während die Düngewirkung des Kalksalpeters eine noch etwas

bessere ist als die des Chilesalpeters. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 535—47. Juni. Prag. Versuchsstation f. Zuckerind.)
MEISENHEIMER.

Heinrich Mette, *Über Düngung mit Natriumchlorid (Koch- oder Viehsalz) bei Zuckerrüben.* Im Anschluß an die Verss. von ANDRLÍK und URBANS (S. 232) teilt Vf. eigene Verss. mit, aus denen er schließt, daß der günstige Erfolg der Salzdüngung nicht auf eine direkte Düngewirkung des NaCl zurückzuführen ist. Vf. glaubt, daß die hygroskopische Tätigkeit der verhältnismäßig starken Salzgabe eine erhebliche Einw. auf die Erschließung von Hilfsquellen für die weitere Ernährung der schon dürstenden u. hungernden Rübe ausgeübt hat. Die Feuchtigkeit wird durch das Salz aufgenommen und festgehalten, infolgedessen bleiben die Nährstoffe, welche bei weiterer Trockenheit nicht aufnahmefähig werden würden, flüssig und gestatten ein weiteres Wachstum der Rüben. Die besten Aussichten sind in heißem Klima auf leichtem Boden. Die Kosten der Düngung sind sehr gering. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 620—21. Juli. Quedlinburg.) BRAHM.

J. M. M. Dormaar, *Einfluß des Bodens auf die Zusammensetzung einiger Pflanzen.* Zuckerrohr, Padi (Reis), Djagoeng (Mais), Kedeleo (Soja), Toeri (*Sesbania grandiflora* PERSEON) und Katimoen (eine indische Gurkenart) wurden einmal auf vulkanischer Asche, ein zweites Mal auf Pasoeroeanschem Kleiboden kultiviert und die so erhaltenen Pflanzen auf ihren Gehalt an Gesamt-N, Eiweiß-N, Asche, Feuchtigkeit u. Rohfaserstoff untersucht; in der Asche wurde überdies der Gehalt an P, S, Cl, Sand, SiO₂, Al, Fe, Ca, Mg, K und Na besonders festgestellt. Abgesehen davon, daß der Kleiboden eine wesentlich bessere Ernte lieferte als die vulkanische Asche, zeigten sich bemerkenswerte Unterschiede in der Zus. der Pflanzenasche. Die auf vulkanischer Asche kultivierten Gewächse enthielten insbesondere, auf die Pflanzenasche bezogen, weniger Phosphate, Sulfate u. Chloride, mehr Kalk u. weniger Kali, als die Pflanzen, welche auf dem Kleiboden gezogen waren. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1909. 585—99. Sep. v. Vf.)
HENLE.

Heinrich Mette, *Zur Frage der Ernteprognose bei der Zuckerrübe.* Zusammenstellung über das Wachstum der Zuckerrüben, die Temp., Niederschlagsmengen, Barometerstände in Quedlinburg u. im übrigen Deutschland. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 618—20. Juli. Quedlinburg.)
BRAHM.

O. Hagemann, *Eiweißstoffwechsel beim Hammel unter Verfütterung reiner Gräser.* (Unter Mitwirkung von Wilhelm Heuser.) An einem noch wachsenden Hammel wurde periodenweise in nicht ganz ausreichender Menge das Heu von 4 verschiedenen Pflanzenarten verfüttert, zwischendurch u. am Schlusse wurde eine Periode mit n. Wiesenheu angestellt. Das Heu von englischem Raygras (*Lolium perenne*) sowie das von Hornklee (*Lotus corniculatus*) zeigte höhere Verdauungsquotienten wie das Normalheu; bei beiden scheint eine Gleichmäßigkeit der Eiweißkörper für den Ersatz von Körpermaterial, bezw. für den Körperaufbau erwiesen. Das Heu von Wiesenschwingel (*Festuca pratensis*) zeigte eine schlechte Verdaulichkeit und Minderwertigkeit der Eiweißkörper. Bei dem Heu von Wiesenfuchsschwanz (*Alopecurus pratensis*) waren die Verdauungsquotienten durchaus normal; trotzdem kam das Tier in einen beträchtlichen Stickstoffhunger. Es ist möglich, daß das Heu eine toxisch wirkende Substanz enthielt, welche den Eiweißzerfall hochgradig steigerte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 238—50. 28/5. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Tierphysiol. d. landw. Akad.)
MACH.

W. Völtz, *Studien über den Stoffwechsel des Haushuhnes. Fütterungsversuche mit Kartoffeln, Roggen und Hafer.* (Unter Mitwirkung von G. Yawnwa.) Stoffwechselfers. an Hühnern, bei welchen durch Schaffung eines *Adus praeternaturalis* die quantitative Trennung von Harn und Kot ermöglicht war, haben zu folgenden hauptsächlichsten Resultaten geführt: 1. Der Minimalbedarf an Nährstoffen beträgt pro kg Lbdgew. u. Tag ungefähr 1 g verdauliches Rohprotein u. ca. 60 nutzbare Calorien. — 2. Bei ausschließlicher Kartoffelfütterung wurden im Mittel von 6 Verss. 78,33% der organischen Substanz, 46,94% des Rohproteins u. 84,46% der N-freien Extraktstoffe verdaut. Der physiologische Nutzwert der Kartoffeln betrug 73,83% ihres Caloriengehalts. — 3. Eine Zulage von Roggen zur Grundration (Kartoffeln) hat trotz genügenden Eiweiß- u. hohen Caloriengehalts der Ration die Tiere nicht vor N- u. Gewichtsverlusten schützen können, was auf die Haltung in Käfigen u. im Laboratorium zurückgeführt wird. — 4. Kartoffel-Haferfütterung begünstigte die Lebendgewichtszunahme mehr als die Kartoffel-Roggenfütterung. — 5. Bei reiner Roggenfütterung ergab sich eine Verdaulichkeit von 79,2% der organischen Substanz, 63,0% des Rohproteins, 28,5% des Rohfetts, 85,6% der N-freien Extraktstoffe und ein physiologischer Nutzwert von 74,2% des Caloriengehaltes. — 6. Bei reiner Haferfütterung wurde ein besserer Nähreffekt als bei Roggen beobachtet. Der physiologische Nutzwert betrug infolge des höheren Rohfasergehalts des Hafers nur 66,84% des Caloriengehalts. — 7. Die Abtrennung der Faeces gelingt im allgemeinen leicht, z. B. durch Kohle. Die Kontenta halten sich im Verdauungskanal der Hühner nur überaus kurze Zeit auf. — 8. Folgt einer Periode mit relativ hohem Rohfasergehalt eine solche mit rohfasernarmem Futter, so kann im Magen noch eine gewisse Menge Rohfaser verbleiben; in solchen Fällen sind längere Perioden einzuhalten. — 9. Die Rohfaser des Hafers ist für Hühner völlig unverdaulich, die des Roggens u. der Kartoffeln jedenfalls nur in sehr geringem Umfange verdaulich. — 10. Bei reiner Haferfütterung wurden 2 verschiedene Arten von Faeces abgesetzt: 1. überwiegend rohfaserreiche Faeces u. 2. homogener Kot von dickbreiiger Beschaffenheit, der den Blinddärmen entstammt u. diskontinuierlich ausgeschieden wird. Die Abgrenzung der in den Blinddärmen enthaltenen Kontenta ist nicht möglich. Sie besitzen eine wesentlich andere Zus. wie die übrigen. Welche Rolle den Blinddärmen im Organismus zukommt, müssen weitere Verss. lehren. (Landw. Jahrb. 38. 553—92. 9/7. Berlin. Zootechn. Inst. d. landw. Hochschule.) MACH.

Klein, *Vergleichender Schweinefütterungsversuch mit süßer und saurer Magermilch, ausgeführt am Milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau im Jahre 1908.* (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 362 u. 481; C. 1908. II. 821 u. 2031.) Es sollte die Wrkg. der Magermilch im süßen und geronnenen Zustande durch einen Fütterungsvers. bei Schweinen miteinander verglichen u. die Frage nochmals geprüft werden, ob die Verfütterung der Magermilch in verschiedenen Mengen ihre Verwertung günstig oder ungünstig beeinflusst. — Die Ergebnisse sind, daß unter den Bedingungen der Verss. (Näheres s. Original!) irgendein erheblicher Unterschied in der Wrkg. der Magermilch im süßen u. geronnenen Zustande nicht bemerkbar ist. In dem Wassergehalte (6,02—8,34%) der verschiedenen Speckproben, sowie in der Schmelztemp. (44,8—47,9°) und der Refraktometerzahl bei 40° (48,6—49,4) der daraus ausgelassenen Fette treten ausföhrliche Unterschiede nicht zutage; nur die Jodzähl der Fette der einen Gruppe (53,0—56,4) war im Durchschnitt etwas höher als bei den beiden anderen Gruppen (51,6—54,6), was vielleicht auf die stärkere Verfütterung von Fischmehl bei ersterer zurückgeführt werden kann. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 281—88. Juli. Proskau.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

George I. Adams, *Die Marmor- und Schieferbildungen der Insel Romblon*. Die Analyse des auf der Insel Romblon auf den Philippinen auftretenden Marmors ergab 0,1% SiO_2 , 0,2% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 55,2% CaO , 0,5% MgO , 43,8% Glühverlust; die Analyse des Schiefers ergab 80,1% SiO_2 , 12,6% Al_2O_3 , 1,1% Fe_2O_3 , 0,1% CaO , 0,5% MgO , 3,7% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 2,1% Glühverlust. (*The Philippine Journ. of Science* 4. Section A. 87–89. Januar.) HENLE.

Katzer, *Die Uranerze*. Die Uran enthaltenden Mineralien werden mit analytischen Zahlen zusammengestellt. Genauer besprochen werden Pechblende, Carnotit und Samarskit. (*Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* 57. 313–15. 15/5.) BUGGE.

Paul Gaubert, *Über die künstliche Darstellung des Baryts, Cölestins, Anglesits, Anhydrits und Hydrocyanits und über die Abänderungen der Hauptformen derselben*. Vf. erhielt rasch große Krystalle, indem er die Ba- und Sr-Sulfate in sd. H_2SO_4 löste und die Schwefelsäure vollständig abdampfte. Baryt. Bei raschem Abdampfen erhält man nur (102) und (011), bei langsamerem noch (100). Cölestin. Dieselben Formen wie beim Baryt, bei raschem Abdampfen tritt (102) zurück oder verschwindet, daneben können (104) und (122) auftreten. Anglesit. Dasselbe wie bei den vorigen, aber kleine Krystalle. Die angegebene Methode lieferte leicht kleine Mischkrystalle der Sulfate, welche sich in ihrer Gestalt an die Hauptkomponenten anschließen. In der Natur ist von solchen Gemischen nur der recht seltene Barytocölestin bekannt. Auf natürlichen Baryt- und Cölestinkrystallen siedeln sich in der entsprechenden sd. Sulfatlg. kleine, gesetzmäßig orientierte Kryställchen an, zu solchen Verss. eignet sich aber nicht jedes Vorkommnis, da viele in der sd. Lsg. aufblättern. Stellt man die drei Sulfate dar, fügt aber zu der Lsg. etwas Ca-Sulfat, so sind die entstehenden Krystalle nach (100) abgeplattet u. nach b verlängert. — *Anhydrit* wurde mit (101) und (111) erhalten, nahm aber andere Gestalt an, wenn die Lsg. etwas von den oben aufgezählten Sulfaten enthielt. Über den Isomorphismus der letzteren will Vf. später berichten, weist aber schon heute auf die Mischkrystalle hin, ferner darauf, daß sich auf Baryt kleine, gesetzmäßig orientierte Cölestine ansiedeln. — *Wasserfreies Kupfersulfat* (Hydrocyanit) wurde nach der angegebenen Methode in kleinen, farblosen, rhombischen Krystallen erhalten, dagegen waren die letzteren violett und polychroitisch, wenn man von dem käuflichen Sulfat ausging. Durch die färbende fremde Substanz ändert sich der Krystallhabitus, indem er statt rektangulär mehr pyramidal wird. Durch Erhitzen zur Rotglut oder durch mehrfaches Umkrystallisieren kann man die färbende Substanz zerstören, bezw. entfernen. (*Bull. Soc. franç. Minéral.* 32. 139–49. Mai-Juni.) ETZOLD.

Friedel und Grandjean, *Synthese des Chlorites durch Einwirkung alkalischer Lösungen auf Pyroxen*. Bei hohem Druck wird Pyroxen durch alkal. Lsgg. langsam angegriffen. Augit wurde durch 40-stdg. Erhitzen auf 450–460° mit Natronlauge von $\frac{1}{12}$ Konzentration nur sehr schwach angeätzt, doch löste er sich deutlich, und entstanden Neubildungsprodd., wenn die Temp. auf 550° stieg. Fein gepulverter basaltischer Augit, 36 Stdn. mit Natriumaluminatlg. — in derselben 4% Al und 5% Na — auf 550–560° gehalten, ließ entstehen: Mesotyp in langen, weißen, zu Rosetten angeordneten Nadeln, spärliche, gelbe, isotrope, stark licht-

brechende Oktaeder (Spinell?), grüne, stark glänzende Lamellen, die wahrscheinlich einem Chlorit angehören etc. Andere Prodd. lieferte Diopsid vom Zillertal, als er 40 Stdn. lang mit reiner Natronlauge ($\frac{1}{4}$ Konzentration) auf 550—570° gehalten wurde. Hier fiel besonders ein Chlorit in Gestalt braunroter Lamellen mit hexagonaler Kontur, höchst vollkommener Spaltbarkeit u. guter Biegsamkeit auf. Derselbe hat D. 2,67—2,70, die untenstehende Zus., bei der die spärlichen Alkalien nicht berücksichtigt sind, ist vor dem Lötrohr nicht schmelzbar, wird von k. HCl langsam, in der Wärme dagegen viel rascher unter Kieselsäureausfällung angegriffen, ist zweiachsig positiv, sehr schwach doppeltbrechend, dagegen stark polychroitisch, nach allem also den natürlichen Magnesiumchloriten, besonders dem Pennin, sehr ähnlich.

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Summe
28,4	36,2	15,2	4,4	2,3	11,5	98,0

(Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 150—54. Mai-Juni.)

ETZOLD.

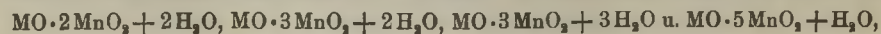
A. Vigier, *Über den Orthoklas von Monédac, nahe Issoire*. Beschreibung einer großen Anzahl merkwürdig verzwilligter und verwachsener Krystalle, die mühsam aus dem Mikrogranit herauspräpariert worden sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 155—70. Mai-Juni.)

ETZOLD.

Albert Atterberg, *Analysen dreier Laterite aus Brasilien*. Auf Grund von mechanischen u. chemischen Analysen dreier Lateritvorkommnisse spricht Vf. die Meinung aus, daß zwei aus Gneis entstandene Laterite Kaolin und Quarz nebst Eisenocker u. Nakrit als Hauptbestandteile enthalten. In kleineren Mengen finden sich Hydrargillit und ein Titanmineral darin. Der aus Nephelinsyenit entstandene Laterit enthielt dagegen sehr viel (fast 21%) Hydrargillit, doch war auch hier Kaolin der Hauptbestandteil. Hieraus zieht Vf. den allgemeinen Schluß, daß die kieselsäurereichen Silicate als Endprod. der Verwitterung Kaolin (nebst Nakrit) liefern, die kieselsäureärmeren Silicate aber nebst Eisenoxyd Tonerdehydrat ergeben. Kaolin, als Hauptbestandteil vieler Laterite, dürfe durch Einw. von Humussäuren auf den Felsen entstehen, u. zwar in den Tropengegenden, in den temperierten u. kalten Zonen dürfe diese Verwitterungsart eine nur untergeordnete Rolle spielen. Wenn sich Vf. in einem gewissen Gegensatz zu BAUER fühlt (N. Jahrb. f. Mineral. 1898. II. 168. Festband 1907. 33; C. 99. I. 144; 1908. I. 982), so betont letzterer in einer Bemerkung, daß er darauf hingewiesen hat, wie vielleicht Kaolinverwitterung neben der Hydrargillitbildung einhergehe, eine Vermutung, die seither mehrfach erwiesen worden sei, daß man sich zunächst darüber schlüssig machen müsse, was man eigentlich unter Laterit verstehen wolle, daß schließlich sicher der Seychellengranit Hydrargillit und nicht Kaolin geliefert habe. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 361—66. 15/6. Kalmár.)

ETZOLD.

V. C. Bujoreanu, *Chemische Zusammensetzung der Mangan- und Eisenminerale, die sich in dem krystallinischen Gestein von Brosteni finden*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Ann. scient. Univ. Jassy 5. 87; C. 1908. II. 1535) wurden die nordwestlich von Dealul Ferului auf dem rechten Ufer der Holditza sich ausbreitenden mangan- u. eisenhaltigen Minerallager untersucht. Die Mineralien sind in der Hauptsache Carbonate oder Brostenite. Erstere haben im allgemeinen die gleiche Zus., und zwar entspricht dieselbe der Formel $5\text{MnCO}_3 + \text{FeCO}_3$, welchen Carbonaten wechselnde Mengen Rhodonit, MnSiO_3 , beigemischt sind. Das auf dem Berge Rarau auftretende Mineral entspricht in seiner Zus. der Formel $2\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$. Die Brostenite zerfallen in 4 Gruppen, entsprechend den Formeln:



wobei unter M die Metalle Fe, Mn, Ca und Mg zu verstehen sind. (Ann. scient. Univ. Jassy 6. 7—23. Juli.)

HENLE.

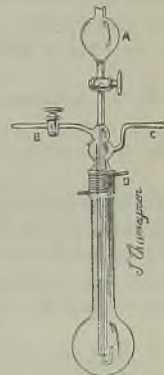
M. Rakusin, *Über die optischen und einige andere Eigenschaften des Erdöles aus Grosny* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1583; 41. 109; C. 1909. I. 787. 1434). Das Rohöl, D.¹⁵ 0,8791, zeigte eine Carbonisationskonstante $K = \frac{9}{100}\%$ in Benzollsg. Aus der Unters. der h. Laboratoriumsfraktionen geht hervor, daß es sich im großen u. ganzen wie die übrigen Erdöle des Kaukasus verhält (Rechtsdrehung der Destillate, Verhalten gegen Trichloressigsäure); das Rohöl gibt 25,05% Schmieröl; durch Dest. werden 85% in Dampf verwandelt. Der Vf. kritisiert die übliche Klassifikation der Rohöle, bezw. Residuen nach ihrem Schmierölgehalt. Durch Zentrifugieren erleidet die D. eine geringe Verminderung, die kohligen Substanzen nehmen stark ab, Carbonisationskonstante etwa 30% höher. Der mit 30% H₂SO₄ raffinierte GROSNYsche Masut (Rohöl bei 1 Atmosphäre bis auf etwa 280° abdestilliert) zeigte einen bedeutend geringeren Gehalt an kohligen Substanzen. (Petroleum 4. 921—24. 19/5. Moskau.)

BLOCH.

Analytische Chemie.

E. Kohn Abrest, *Apparat zur Messung des bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle entwickelten Wasserstoffs*. Zur Best. des Atomgewichts des Al (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 669; C. 1904. II. 1589; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33 121; C. 1905. I. 584) führte Vf. den durch SS. entwickelten H nach sorgfältiger Trocknung durch Überleiten über glühendes CuO in W. über und wog dieses. Von besonderem Interesse ist der Zersetzungsapp. (Fig. 19); derselbe besteht aus einem Kөлbchen von 9 cm Durchmesser mit 21 cm langem und 3,5 cm weitem Halse; in seinem oberen Teile ist ein gläserner Stopfen gut eingeschliffen, welcher einen an seinem Ende umgebogenen Tropftrichter A trägt, das Hahnrohr B, zum Durchleiten von GO₂ während der Operation, geht bis unter die Mitte des Kolbens, C dient zum Ableiten der Gase. Bei D ist eine dünne Zinnröhre als Kөbler herumgelegt, welche von W. durchflossen wird. Nach dem Austritt aus C passiert der Wasserstoff erst ein Kөлbchen mit W., dann eine WINKLERSche Röhre mit NaHCO₃-Lsg. und sodann Trockenröhren mit H₂SO₄, H₂SO₄-Bimsstein u. P₂O₅. Zum Auffangen des gebildeten W. dienen U-Röhren, welche nach den Verss. des Vfs. am besten mit Glasperlen (nicht mit Bimsstein) gefüllt sind, welche mit konz. H₂SO₄ getränkt sind. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 177—82. Mai.)

Fig. 19.



A. V. Bleininger, *Ein neuer Apparat zur Messung der Viscosität von Ton-schlückern*. Die von SIMONIS (Sprechsaal 38. 597; vgl. auch BÖTTCHER, Sprechsaal 42 154; C. 1909. I. 2030) angegebenen beiden Methoden zeigen Fehlerquellen, die Ausflußmethode bei Rauheiten der Gefäßwandung und beim Verschließen der Ausflußöffnung, die Glasplattenmethode, wenn Zubodensetzen des Tones eintritt. Der Vf. hat eine Methode angewendet, wie sie zur Best. bei Ölen verwendet wird, und die auf dem COULOMBSchen Torsionsgesetz beruht. Sie ist für solche Tonbreie verwendbar, die im Maximum 15% festen Ton u. im Minimum 85% W. enthalten. Die Konstruktion des Viscosimeters ist die folgende: Eine

kreisrunde, dicke Bronzescheibe (120 mm Durchmesser, 16 mm Dicke) ist an einem 3,5 m langen Eisendraht drehbar aufgehängt und hat unten eine Spitze, mit der sie in eine Führung am Boden eines weiten, zur Aufnahme des Tonschlickers bestimmten Gefäßes (Höhe 76 mm, Durchmesser 140 mm) greift. Im Innern ist die Bronzescheibe mit Blei beschwert; von ihrem Zentrum ragt vertikal nach oben ein kurzer, dicker Stab, an den der lange Eisendraht fest angeklemt wird. Am Stab ist ein Aluminiumzeiger befestigt, der über einer peripheren Skala schwingt, die auf dem oberen Rande des Standgefäßes angebracht ist. Der Tonbrei wird nach sorgfältigem Umrühren in das Gefäß gegossen, die Scheibe am Zeiger um 180° gedreht, losgelassen und bei jeder Schwingungsumkehr die Zahl der erreichten Grade abgelesen, so daß die Amplitude jeder Schwingung in gleicher Richtung beobachtet wird. Das Verhältnis der Schwingungsweiten zweier aufeinander folgender Schwingungen wird dadurch erhalten, daß man die erste Ablesung in die zweite teilt, die zweite in die dritte etc. Das Verhältnis ist bei gleicher Temp. für den gleichen Schlicker konstant. Aus der Schwingungsdauer u. dem Verhältnis der Amplituden läßt sich die Viscosität des W. berechnen und daraus die des Tonbreies. Normalvergleichsflüssigkeit ist destilliertes W. Grobkörnige Kaoline u. Tone müssen vorher abgeseiht werden. — Man kann so Viscositätskurven aufnehmen u. mittels der Viscosität eine Klassifikation der plastischen Tone vornehmen. (Transact. Amer. Ceram. Soc. 10. 389; Sprechsaal 42. 272—73. 6/5.) BLOCH.

G. Mars, *Kohlenstoffbestimmung durch direkte Verbrennung im elektrischen Ofen*. Es wird ein zur C-Best. in Stahl und Eisenlegierungen geeigneter, 160—170 mm langer elektrischer Ofen beschrieben. Der Stromverbrauch bei einer Temp. von 1200° ist etwa 1 KW. (Stahl u. Eisen 29. 1155—58. 28/7. Kapfenberg.) HENLE.

W. J. Atkinson Butterfield, *Die Analyse der Luft*. Zusammenstellung und Besprechung der gebräuchlichsten Methoden zur Unters. von Luft. (The Analyst 34. 257—74. Juni.) HENLE.

K. Charitschkow, *Über gleichzeitige Bestimmung des Abdampfdruckstandes und der gebundenen Kohlensäure in natürlichen Wässern*. Der App. von ROHEBECK-GEISLER wird dahin abgeändert, daß der obere Teil (Kondensator und Fällungszylinder) als helmartiger Einsatz ausgebildet ist. Der untere Teil dient als Abdampfschale u. muß für sich gewogen werden. (Chem.-Ztg. 33. 670. 19/6.) RÜHLE.

P. Bilger, *Über die Bestimmung der Kalk- und Sodazusätze zum Kesselspeisewasser*. Angaben über die Abänderungen des in LUNGES „Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden“ (4. Aufl., Bd. 1) empfohlenen Verfs., die beim Vorliegen sehr harter Wässer zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse nötig sind. (Chem.-Ztg. 33. 757—58. 14/7.) RÜHLE.

W. Carter, *Die Bestimmung des „absorbierten Sauerstoffs“ in Abwässern durch eine Modifikation der Kubelschen Methode*. Man erhitzt die nach der KUBELSchen Methode benutzte Mischung von Permanganat, S. und W. rasch auf 60°, erhält die Fl. 10 Minuten auf 55—60° und titriert dann den Überschuß an Permanganat mit Jod und Thiosulfat zurück. Mit der bisherigen KUBELSchen Methode verglichen, gab diese Modifikation sehr gute Resultate. Wurde zum Zurücktitrieren des Permanganats Oxalsäure verwendet, so wurden ein klein wenig höhere Resultate erhalten. (The Analyst 34. 301—3. Juli. [7/4.*]) DITTRICH.

A. v. Dormus, *Die Kupferammoniumchloridätzung zwecks makroskopischer Prüfung in der Praxis*. (Vgl. KRUFF, Stahl u. Eisen 29. 517; C. 1909. I. 1605.)

Die für die Praxis erforderliche rasche Ätzung kann durch Verdünnung der Salzsäure mit A. statt mit W. leicht erzielt werden. Werden die Versuchsstücke sofort nach ihrer Entfernung aus dem Säurebade gut mit W. gereinigt, hierauf in eine stark verd. Wasserglaslg. gebracht, in dieser 5—10 Min. belassen und leicht abgetrocknet, so tritt selbst bei jahrelanger Aufbewahrung kein Verrosten derselben ein. (Stahl u. Eisen 29. 907—8. 16/6. Wien.) HENLE.

V. Schenke, *Einige Bemerkungen zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach E. A. Mitscherlich*. Das Verf. (vgl. MITSCHERLICH u. MERRES, Landw. Jahrb. 38. 533; C. 1909. I. 2014 u. MERRES, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 631; C. 1909. I. 1503) dürfte wegen seiner Kompliziertheit zur Verwendung bei Massenunters. kaum Eingang finden. Dagegen genügt das vom Vf. ausgearbeitete Verf. (Chem.-Ztg. 17. 977; 20. 1032; 21. 490; C. 93. II. 288; 97. I. 260; II. 384) allen Anforderungen. Sind gleichzeitig Nitrite vorhanden, so werden, je nach deren Menge, 0,5 bis 2 g Substanz mit 50 ccm W. aufgeschlämmt und mit etwa 1 g KClO_3 (auf 3 Tle. N_2O_5 mindestens 1 Tl. KClO_3) und danach vorsichtig mit etwa 3 ccm H_2SO_4 (1:2) versetzt. Nach wenigstens $\frac{1}{4}$ -stdgm. Stehen in der Kälte wird vorsichtig nach ULSCH mit 2—4 g Fe u. 15 ccm H_2SO_4 (1:2) reduziert u. schließlich mittels einiger Tropfen Hg und etwa 30 ccm konz. H_2SO_4 nach KJELDAHL oxydiert. Bei einem hochprozentigen Ca-Nitrit gelang die Oxydation des Nitrit-N auch mittels KMnO_4 . (Chem.-Ztg. 33. 712—13. 1/7. Breslau. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

M. Ullmann, *Die Bestimmung der Phosphorsäure nach dem gewichtsanalytischen Molybdänverfahren im internationalen Handel mit Rohphosphaten*. (Vorgeschlagen auf dem VII. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu London, 26. u. 27. Mai 1909). (Chem. News 100. 1. 2/7. — C. 1909. I. 1832.) RÜHLE.

Rob. Schröder, *Phosphorbestimmung im Stahl*. Eine Nachprüfung der von MISSON (Chem.-Ztg. 32. 633; C. 1908. II. 443) angegebenen colorimetrischen Methode, wobei indes statt H_2O_2 eine verd. SO_2 -Lsg. verwandt wurde, ergab eine gute Übereinstimmung der Resultate mit denen des Schleuderverf.; die Gesamtdauer eines Vers. beträgt 20 Min. (Stahl u. Eisen 29. 1158—59. 28/7.) HENLE.

Th. Döring, *Metallanalyse*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 809—10. 29/7. 818—19. 31/7. 826—28. 3/8.) BLOCH.

Andrea Archetti, *Über die Bestimmung der Tonerde in Kalksteinen*. Bei der Best. von Al in Kalksteinen muß stets dafür Sorge getragen werden, daß genügend NH_4Cl vorhanden ist, um das Mg in Lsg. zu erhalten. Bei dem Verf. nach GUARESCHI (Nuora Enciclopedia di Chimica 5. 23) kann es z. B. vorkommen, daß bei Mg-reichen Mineralien Mg mit dem Al ausfällt. (Boll. Chim. Farm. 48. 409 bis 411. Juni 1909. [15/12. 1908.] Brescia. Lab. des Vfs.) HEIDUSCHKA.

G. Cecil Jones und John H. Jeffery, *Die Bestimmung von Eisen durch Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure*. Vf. stellten fest, daß die alte FRESSENIUSsche Methode der Eisentitration bei Ggw. von HCl keine genauen Resultate liefert, daß dagegen die REINHARDT'sche Methode (Zusatz von Mangansulfat in schwefelphosphorsaurer Lsg.) Zahlen gibt, welche nur um ein geringes von den richtigen Werten abweichen. Da nach Verss. der Vf. Zusätze von Mercurichlorid nicht stören, kann bei Ggw. von Eisenoxydsalzen Zinnchlorür zur Reduktion angewendet und der geringe Überschuß des letzteren durch Mercurichlorid wieder ausgefällt werden. Vf. verfahren folgendermaßen: Die Substanz wird in 25 ccm HCl (D. 1,1)

gel., mit Zinnchlorür reduziert, wobei nur ein geringer Überschuß anzuwenden ist, 10 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von Mercurichlorid zugefügt, nach 10 Minuten in eine geräumige Schale übergefüllt und dort mit Permanganat titriert; von dem Resultat ist 0,1 ccm als Korrektur in Abzug zu bringen. (The Analyst **34**. 306—16. Juli. [9/6.*].) DITTRICH.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue mikrochemische Reaktion auf Kobalt; Dimethylaminobenzolazobenzolsulfonate des Nickels und Kobalts*. Zum mikrochemischen Nachweis von Co und Ni kann *Dimethylaminobenzolazobenzolsulfosäure* dienen. Das Ni-Salz dieser S. ist ein gelblicher Nd., der aus h. W. in gelben, hexagonalen Tafeln kristallisiert; das Co-Salz bildet violette oder schwarze, häufig sternförmig gruppierte Nadeln. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 207—8. 15/6.) HENLE.

M. Pritze, *Quantitative Trennung von Nickel und Kobalt nach Rosenheim-Huldschinsky*. Das Verf. wurde mit Legierungen von 98—99% Ni und 2—1% Co nachgeprüft; es ergab sich, daß zur Entfernung der letzten Spuren Co aus der wss. Lsg. eine Behandlung mit *Dimethylglyoxim* einem zweiten Ausschütteln mit Amylalkohol u. Ä. vorzuziehen ist. (Chem.-Ztg. **33**. 694. 26/6. Groß-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt. Abt. 5 [allg. Chemie.] RÜHLE.

Adolf Iwanicki, *Zur Bestimmung des Nickels mittels Dimethylglyoxims*. Auf den Einwand von WADOWISZEWSKI (Stahl u. Eisen **29**. 358; C. 1909. I. 1269) erwidert Vf., daß beim Trocknen der Filter nach der von ihm angegebenen Methode niemals Nickelverluste eintreten. (Stahl u. Eisen **29**. 1154—55. 28/7. Trzynietz.) HENLE.

F. A. Gooch und H. L. Ward, *Die Fällung des Kupfers als Kupferoxalat*. Aus den Beobachtungen von PETERS (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **10**. 359; C. 1900. II. 1292) ergibt sich, daß sich der Löslichkeitskoeffizient des Kupferoxalats aus wenigstens zwei Faktoren zusammensetzt, von denen der eine von der normalen Löslichkeit in der zur Fällung verwendeten Oxalsäurelsg., der andere von der durch Übersättigung des Fällungsmittels an Kupferoxalat bedingten Löslichkeit abhängt. Um die Versuchsbedingungen, unter welchen sowohl kleine als auch große Kupfermengen mittels der Oxalatmethode bestimmt werden können, festzustellen, haben Vf. die Wrkg. der Konzentration in wss. Lsg., den Einfluß der Temp. auf die Fällung, die Wrkg. freier Schwefel- oder Salpetersäure, von A. u. von Essigsäure untersucht und außerdem verschiedene Mittel versucht, um die Übersättigung des Fällungsmittels mit kleinen Mengen von Kupferoxalat zu verhüten.

Die Resultate sind in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt. Aus denselben geht hervor, erstens, daß bei der Fällung aus einem Vol. von 50 ccm, Frierenlassen der übersättigten Lsg., Schmelzen und Kochen (vgl. GOOCH und PHELPS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **22**. 488; C. 1907. II. 758) die Übersättigung verhütet wird, das erhaltene Oxalat im Verhältnis von ca. 0,0011 g auf 50 ccm Lsg. I. ist, zweitens, daß bei der Fällung aus 50 ccm, Abdampfen zur Trockne und Extraktion mit demselben Volumen W., das Cu bis auf 0,0004 g gefällt wird, drittens, daß durch Behandlung mit Oxalsäure in 50% A. von vorhandenen Kupfermengen von weniger als 0,0200 g ca. 0,0020 g nicht gefällt werden, während bei Mengen, die größer sind als 0,0200 g das Cu fast vollständig gefällt wird, und viertens, das aus Volumen von 50 oder 100 ccm 50% ig. Essigsäure das Kupferoxalat vollständig gefällt wird, die Ggw. von HNO₃ bis zu 10% das Filtrieren erleichtert, ohne die Löslichkeit zu beeinflussen, während bei einem Volumen von 150 ccm die Fällung vollständig ist, vorausgesetzt, daß die Essigsäure $\frac{2}{3}$ des Volumens beträgt. — Das beste u. bequemste Verf. zur Fällung von sowohl kleinen als auch größeren Mengen

Kupferoxalat in günstiger Form besteht demnach darin, 2 oder 4 g Oxalsäure auf 50 oder 100 ccm einer Lsg. des Cu-Salzes in 50%ig. Essigsäure, welche noch 5 bis 10% HNO_3 enthält, anzuwenden. Die Titration des gewaschenen Oxalats mit KMnO_4 bei Ggw. von HNO_3 ergibt eine sehr genaue Best. des Kupfers. (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 348—59. 17/6. [15/4.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **27**. 448—58. Juni. New-Haven, U. S. A., The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

Bruno Bardach, *Eine Reaktion aromatischer innerer Anhydride und anhydridbildender Komplexe*. Die vom Vf. gemachte Beobachtung (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 355; C. **1908**. I. 892), daß sich bei Einw. von Jod auf Eiweißlagg. oder Harn bei Ggw. geringer Acetonmengen keine Jodoformtäfelchen bilden, sondern sich dünne, gelbe Krystallnadelchen abscheiden, hat Vf. zu einer *Rk. der Eiweißkörper* in folgender Weise verwertet: Auf etwa 2 ccm der neutralen oder schwach schwefelsauren Lsg. wird 1 Tropfen $\frac{1}{2}$ %ig. Acetonlsg. und hierauf tropfenweise Jod-Jodkaliumlsg. (4 g J, 6 g KJ und 100 ccm W.) bis zur anhaltenden rotbraunen Färbung zugesetzt; dann wird 10%ig. Ammoniak bis zur Aufhellung oder, wenn diese nicht eintritt, $\frac{1}{3}$ des Volumens davon zugefügt (ein zu frühes Aufhellen weist auf zu geringen, ein Nichtaufhellen auf zu reichlichen Jodzusatz). Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Einw. scheiden sich die Nadelchen ab. — Bei genauerer Prüfung fand Vf., daß die Rk. abhängig ist von der Ggw. aromatischer Anhydride, sowie solcher Komplexe, welche unter bestimmten Umständen in Anhydride überzugehen vermögen; die gleiche Rk. zeigen aromatische Polyoxyketone. (Ztschr. f. analyt. Ch. **48**. 438—48. Juli-August. Wien. Mikroskop. Lab. von Dr. B. BARDACH.) DITTRICH.

Felix Ehrlich, *Prüfung des Koydlschen Verfahrens zur Bestimmung des Krystallgehaltes im Rohzucker durch das Institut für Zuckerindustrie*. Die von KOYDL (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 634; C. **1909**. I. 106) vorgeschlagene Abänderung der PAYEN-SCHEIBLERSchen Methode zur Best. des Krystallgehaltes im Rohzucker besitzt vor dem älteren Verf. keine Vorzüge. Sie gestattet eine relativ einfache, annähernd quantitative Best. der Krystallmenge im Rohzucker, wenn ganz genaue Bedingungen hinsichtlich gleichbleibender Temp. u. genügender Sättigung der Lsgg. eingehalten werden, wobei tatsächlich weder Zucker aus den essigsäuren alkoh. Lsgg. auskrystallisiert, noch Krystallzucker in Lsg. geht. Die durch Abwaschen erhaltenen Krystalle sind indessen fast stets gelblich bis bräunlich gefärbt und entsprechen in ihrer Reinheit nicht den in der großen Praxis durch Affination hergestellten Zuckerkristallen. Es haften ihnen stets größere oder geringere Mengen anorganischer und organischer Nichtzuckerstoffe an, die entweder von der Waschflüssigkeit nicht gel. oder von ihr ausgefällt sind, und die sich zum größten Teil mittels gesättigten Zuckersirups abwaschen lassen. Die nach dem KOYDLSchen Verf. ermittelten Werte sind also nicht ohne weiteres mit den Ausbeutezahlen der Praxis vergleichbar. Empfehlenswerter ist es, eine Probe des zu untersuchenden Rohzuckers in einer Versuchszentrifuge mit gesättigtem Zuckersirup abzudecken und die Menge, Reinheit u. Form der hinterbleibenden Krystalle zu bestimmen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1909**. 548—78. Juni.) MEISENHEIMER.

A. Herzfeld, *Die Zuckerbestimmung in der Rübe*. Es wird eine Vereinfachung der SACHS-LE DOCTESchen Methode der Zuckerbest. durch Extraktion des Rübenbreies beschrieben; die Vorzüge der neuen Methode bestehen darin, daß die Extraktion in der Hitze vorgenommen, u. größerer Brei verwandt werden kann. In einen Becher aus vernickeltem Eisenblech bringt man 26 g Rübenbrei u. läßt aus einer Bürette 177 ccm einer Lsg. von 5 Tln. Bleiessig auf 100 Tle. W. zuffießen. Hat

man feinen Rübenbrei angewandt, so schließt man die Metallheizflasche ab, schüttelt durch und kann nun sofort abfiltrieren und polarisieren. Hat man es mit grobem Brei zu tun, so stellt man den Metallbecher in ein auf 75—80° vorgewärmtes Wasserbad, läßt ihn darin 30 Minuten, kühlt ab, filtriert und polarisiert. — Die alkoholische Extraktion des Rübenbreies, die gewöhnlich sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man 26 g Rübenbrei mit 90%ig. A. u. 3—5 ccm Bleiessig in einen etwa 100 ccm fassenden Kolben bringt, denselben in einem Wasserbade 10—15 Min. lang unter Aufsetzung eines Kühlrohres erwärmt und erst dann die Fl. in den Extraktionsapp. bringt und in bekannter Weise weiter behandelt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 627—39. Juli. Berlin N. Inst. f. Zuckerindustrie.) HENLE.

W. D. Horne, *Über die Klärung mit trockenem Bleiessig bei der Rohrzuckeranalyse*. Kurze Zusammenfassung der vom Vf. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1904. 52; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 635. 1409; Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 926; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 25. 133; C. 1904. I. 697; 1906. I. 969; II. 823; 1907. II. 850. 1938) und von H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 285. 638; 24. 473; C. 1905. II. 1555; 1906. I. 969; 1907. I. 510) auf genanntem Gebiete veröffentlichten Arbeiten, auf Grund deren Vf. zu dem Resultat kommt, daß der in Rohrzuckerlsgg. durch wasserfreies Bleisubacetat erzeugte Nd. keinen Zucker einschließt oder absorbiert, u. daß die auf diesem Wege erhaltene Polarisation der wahren näher liegt als die auf dem gewöhnlichen Wege erzielte. Die trockene Methode sollte deshalb zur Verwendung bei der Rohrzuckeranalyse offiziell angenommen werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 639—44. Juli. New York.) HENLE.

Anna Giltay und J. J. Blanksma, *Die titrimetrischen und polarimetrischen Methoden zur Bestimmung von Stärkemehl*. Kritische Besprechung der für die Best. von Stärke vorgeschlagenen und in Gebrauch befindlichen Methoden, auf Grund deren die Vf. zu dem Resultat kommen, daß unter den titrimetrischen Methoden die von SACHSSE am empfehlenswertesten ist, wogegen unter den polarimetrischen Methoden eine Wahl noch nicht getroffen werden kann. (Chemisch Weekblad 6. 459—80. 3/7.; Pharmaceutisch Weekblad 46. 689—710. 3/7.) HENLE.

Grimmer, *Zur Rahmuntersuchung*. Veranlaßt durch die Verss. EICHOFFS (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 98; C. 1909. I. 1271) wurden mehrere Reihen von Butyrometern mit Skala bis 20, 30, 40, 50 u. 60% einer erneuten Revision der Skala unterzogen. Die Butyrometer hatten teils die Form der KÖHLERSchen, teils der HAMMERSCHMIDT'schen (Milch-Ztg. 37. 109; C. 1908. I. 1577); zur Verwendung kamen stets 5 ccm Rahm, die teils in den Pyknometern HAMMERSCHMIDT'S (l. c.), teils in einigen anderen App. abgemessen wurden. Die gewonnenen Ergebnisse stimmen mit der Gewichtsanalyse (GOTTLIEB-RÖSE) sehr gut überein; die Art, wie der Rahm abgemessen wurde, ist ohne Einfluß auf das Ergebnis. Das Verf. entspricht somit allen an ein für Massenunterss. bestimmtes Verf. zu stellenden Anforderungen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 288—91. Juli. Greifswald. Milchwirtschaftl. Anst.) RÜHLE.

Hammerschmidt, *Die Wasserbestimmung und die Trockensubstanzbestimmung im Käse und anderen Molkereiprodukten*. Vorteilhaft ist nach TEICHERTS Vorschlag die Verwendung von viel geglühtem Seesand. Das Trocknen geschieht auf einem offenen, von unten durch auf 120—130° erhitztes Glycerin erwärmten Herd mit einer in das Glycerin hineinragenden Vertiefung zur Aufnahme des Butterschmelz-

beckers der Butterwasserkontrollwage, die im übrigen bei der Best. verwendet wird. Vor der Verwendung eines Spiegels zur Erkennung der Beendigung des Trocknens ist zu warnen. (Vgl. auch S. 151.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 291—92. Juli.)
RÜHLE.

A. Heiduschka und E. Rheinberger, *Über die Anwendung der Bromerhitzungsprobe bei Fetten*. Vff. haben Verss. über die von HEHNER und MITCHELL (The Analyst 20. 146; C. 95. II. 467) angegebene thermische Methode zur Prüfung der Fette angestellt und gefunden, daß bei Einhaltung einer bestimmten Arbeitsweise (vgl. Vff., C. 1909. I. 1512) und bei Anwendung von 1 g Öl auf 20 ccm Chlf. auch bei trocknenden Ölen Temperaturerhöhungen erhalten werden, die mit dem für das verwendete Gefäß in Betracht kommenden Faktor multipliziert, mit den Jodzahlen gut übereinstimmende Werte liefern. An 16 verschiedenen Ölen, deren Jodzahlen zwischen 20,56 und 172,18 liegen, wird die Brauchbarkeit der Methode gezeigt. (Pharm. Zentralhalle 50. 544—45. 1/7. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)
HEIDUSCHKA.

Paul Vasterling, *Erdnußöl im Olivenöl*. (Vgl. KRÜER, S. 70.) Auf Grund von Verss. kommt Vf. zu den Resultaten, daß mittels der Phloroglucin-Salpetersäureprobe (KREISSche Rk.) nur ganz grobe Verfälschungen festzustellen sind.

Ferner wurde die Methode von BLAREZ (Les Corps Gras industriels 33. 210; C. 1907. I. 767) und die von BOHRISCH (Bericht des Unters.-Amtes Dresden 1903. 10) nachgeprüft. Die letztere unterscheidet sich von der ersteren dadurch, daß man die Seife mit HCl neutralisiert und die Ausscheidung des arachinsäuren K nach Entfernung der KCl-Krystalle vor sich gehen läßt. Die BLAREZsche Arbeitsweise ist leicht ausführbar, und man kann mit ihrer Hilfe in folgender Abänderung noch 10% Erdnußöl im Olivenöl nachweisen: 5 ccm Öl werden mit 20 ccm einer 10%ig. alkoh. KOH verseift, die Seifenlsg. mit 5 ccm absol. A. geschüttelt u. bei +8—10° 24 Stdn. stehen gelassen. Der exakteste Nachweis des Arachisöles ist der von TORTELLI-RENARD, der auch in die Zollvorschrift aufgenommen ist. Auch aus dem bei der Methode von BLAREZ entstandenen Nd. läßt sich die Arachinsäure erhalten und in ähnlicher Weise wie bei dem TORTELLI-RENARDSchen Verf. identifizieren. (Pharmaz. Ztg. 54. 490—91. 23/6. Bremen. Chem. Lab. des Auslandsbeschauamtes.)
HEIDUSCHKA.

Kennedy J. P. Orton und W. J. Jones, *Bestimmung der Alkalinität von Bleichpulverlösungen*. Wenn man nach den bisherigen Methoden die Alkalinität von Bleichpulverlsgg. durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 u. Phenolphthalein als Indicator bestimmt, so erhält man zu niedrige Werte, da infolge der Einw. von HCl auf HOCl das frei werdende Chlor auf den Indicator einwirkt. Vff. empfehlen daher folgendes Verf.: In eine DRECHSELSche Waschflasche gibt man ein bestimmtes Volumen $\frac{1}{10}$ -n. HCl und hierzu eine ebenfalls abgemessene Menge der Bleichflüssigkeit und saugt nun $\frac{3}{4}$ —1 Stde. einen staubfreien Luftstrom durch; dadurch wird das gesamte Chlor entfernt. Schließlich wird die nicht verbrauchte HCl durch $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 zurücktitriert. Bei diesem Verf. darf natürlich keine HOCl weggehen, ohne mit der HCl in Rk. getreten zu sein, alles Chlor muß entfernt werden, Reduktion zu HOCl darf nicht stattfinden, und die HCl darf nicht mit vorhandenen Chloraten reagieren, was bei gewöhnlicher Temp. auch nicht der Fall ist. (The Analyst 34. 317—18. Juli. [9/6.*])
DITTRICH.

Raymond F. Bacon, *Eine rasche klinische Methode zur Bestimmung des Ammoniakoeffizienten von Harn*. MILLONS Reagens wirkt bekanntlich auf Harnstoff in der Weise ein, daß derselbe zu N und CO_2 oxydiert wird, wogegen NH_3 durch MILLONS Reagens nicht angegriffen wird. NaOBr andererseits verbrennt so-

wohl Harnstoff, wie NH_3 , ersteren zu N und CO_2 , letzteres zu N. Teilt man also einen sowohl Harnstoff wie NH_3 enthaltenden Harn in zwei Teile, behandelt die eine Hälfte mit MILLONs Reagens, die andere mit NaOBr , u. mißt in beiden Fällen die entwickelte Gasmenge, so läßt sich in einfacher Weise berechnen, wieviel N als Harnstoff und wieviel als NH_3 in dem Harn enthalten war. Zur Ausführung dieser Bestst. hat Vf. einen einfachen App. konstruiert, mittels dessen unter Zuhilfenahme einer Tabelle der Ammoniakoeffizient eines Harns innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. ermittelt werden kann. (The Philippine Journ. of Science 4. Section A. 153—62. März.)

HENLE.

W. C. de Graaff, *Neueste Untersuchungen über Urin*. Beschreibung der im Laufe der letzten Jahre veröffentlichten analytischen Methoden zur Unters. von *Harn*. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 556—60. 29/5. 579—91. 5/6. 601—11. 12/6. 636—45. 19/6. Leiden.)

HENLE.

C. Boening, *Über den Nachweis von Eiweiß und Quecksilber im Harn*. Gegenüber BARDACH (Chem.-Ztg. 33. 431; C. 1909. I. 1835) wird hervorgehoben, daß in den bekanntesten Lehrbüchern die Verwendung unfiltrierten Harnes zum Nachweise von Hg u. Eiweiß nicht erwähnt wird. Hinsichtlich der Ursachen der beobachteten Ausscheidungen hält Vf. an seiner Erklärung fest. (Chem.-Ztg. 33. 673. 19/6. [20/5.] Kasan.)

RÜHLE.

Fleissig, *Zur Untersuchung von Balsamum toluatanum*. Zu den Angaben der Schweiz. Pharmakopöe bemerkt Vf. folgendes: Löst man Tolubalsam in 10%ig. A., so gehen beim Kochen SS. in Lsg., die beim Erkalten krystallinisch ausfallen, in 90%ig. A. bleibt er im Verhältnis 1:9 klar gel. Wesentlich deutlicher ist der Umschlag bei der Best. der SZ. und VZ., wenn in der von MERCK (Bericht für das Jahr 1900) angegebenen Weise vorgegangen wird: Eine Lsg. von 1 g Balsam in 50 ccm A. wird mit 6 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, etwas Phenolphthaleinlg. und 2—300 ccm W. versetzt und die überschüssige KOH sofort mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert. — Zur Best. der VZ. erhitzt man eine Lsg. von 1 g Balsam in 50 ccm A. mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbade, gibt 2—300 ccm W. und 10 Tropfen Phenolphthaleinlg. zu u. titriert mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 365—86. 5/6.)

HEIDUSCHKA.

Leopold Singer, *Untersuchungsmethoden in der Erdölindustrie*. Geschichtlicher Abriß über die Bestrebungen zur Vereinheitlichung derselben. (Petroleum 4. 977 bis 980. 2/6. Pardubitz.)

BLOCH.

H. Lührig, *Interessante Fälle aus der toxikologischen Praxis*. II. (Vgl. Vf., Pharm. Zentralhalle 50. 63; C. 1909. I. 1047.) Vf. berichtet über einen weiteren *Arsenikbefund in der Leiche* eines Exhumierten. Aus den anlässlich dieses Falles vom Vf. abgegebenen gutachtlichen Äußerungen sei folgendes angeführt: Die Möglichkeit einer Anreicherung u. Ablagerung von As in menschlichen Organen durch die Nahrungsaufnahme selbst dann, wenn der Boden, auf dem der betreffende Mensch lebt, As-haltig ist, in toxikologisch verwertbarer Menge muß als ausgeschlossen betrachtet werden. — Auf Grund eigener Beobachtungen und in Verb. mit diesbezüglichen sonstigen Erfahrungen war nach Ansicht des Vfs. die Möglichkeit, daß der natürliche As-Gehalt des Erdbodens die Quelle des in den Organen des Exhumierten angetroffenen As sei, mit der größten Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Dagegen kann ein Übergang von As aus den Kränzen und dem Anzug in die Leiche stattgefunden haben. (Pharm. Zentralhalle 50. 534—39. 1/7. Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

HEIDUSCHKA.

W. Wiesenthal, *Prüfung von Eisbeuteln*. Es empfiehlt sich, das zerkleinerte Eis, bevor es in den Beutel kommt, ganz kurze Zeit in h. W. zu tun, damit die scharfen Kanten und Spitzen abschmelzen. Vor der Abgabe prüfe man einen jeden Eisbeutel auf seine Dichtigkeit, indem man ihn mittels eines umgekehrten Glastrichters etwas aufbläst, den Deckel zuschraubt, und nun durch scharfes Drücken sich überzeugt, daß keine Luft entweicht. (Pharmaz. Ztg. 54. 417. 26/5. Reppen.)
HEIDUSCHKA.

Th. Hahn, *Naphthalinbestimmung im Waschöl*. Einige nachträgliche Bemerkungen betreffend den kürzlich (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 208; C. 1909. I. 1274) beschriebenen Destillationsapp. — Der Naphthalin Gehalt des Waschöles hängt viel mehr von der Temp. der Öfen als von der Kohlensorte ab. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 628. 17/7.)
HENLE.

Technische Chemie.

E. Ott, *Einige vergleichende Versuche zwischen Horizontal- bzw. Schräg- und Vertikalöfen*. Vergleichende Unterss. mit Horizontal- und Vertikalretorten, wobei Gasaubeute, Qualität des Gases, Koksausbeute und Koksqualität, sowie Teer- und Ammoniakausbeute bestimmt wurde, ergeben, daß die Vertikalöfen wesentliche finanzielle Vorteile darbieten. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 621—26. 17/7. Schlieren b. Zürich.)
HENLE.

Max Schmidt, *Bleifreie Steingutglasuren*. Es ist möglich, im Großbetrieb auch bei niederer Temp. (SK. 02) bleifreie Glasuren erfolgreich zu erzeugen. Am besten bewährte sich eine Glasur der stöchiometrischen Formel $F = 0,175 K_2O, 0,175 Na_2O, 0,650 CaO, 0,55 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2 \cdot 1 B_2O_3$; prozentuale Zus.: Kaliumoxyd 3,3 Gew.-T., Natriumoxyd 2,2, Calciumoxyd 7,4, Tonerde 11,5, Kieselsäure 61,3, Borsäure 14,3. Diese Glasur schmolz an allen Stellen des Brennofens am gleichmäßigsten auf solchen Fabrikaten auf, deren Scherben nur eine geringe Porosität aufwiesen. Für die Fritte empfiehlt sich die Zus. $0,139 K_2O, 0,139 Na_2O, 0,722 CaO, 0,178 Al_2O_3 \cdot 3,76 SiO_2 \cdot 1,11 B_2O_3$; prozentuale Zus.: Kaliumoxyd 3,4 Gew.-T., Natriumoxyd 2,2, Calciumoxyd 10,5, Tonerde 4,7, Kieselsäure 58,9, Borsäure 20,3; Molekulargew. der Fritte 348. Die Glasur wird zusammengesetzt aus 0,9 Äquivalenten Fritte, 0,1 Äq. Feldspatsand, 0,25 Äq. geschlämmtem, sandhaltigem Kaolin. (Sprechsaal 42. 284—86. 13/5.)
BLOCH.

Julius Grünwald, *Die Emailfabrikation und die Rolle des Tones im Email*. Der Vf. bespricht den gegenwärtigen Stand der Emailfabrikation und gibt diesbezügliche Batschläge. Die Fabrikation eines guten Emails erfordert nebst erstklassigen Rohmaterialien eine richtige Komposition, sorgfältigste Mischung und Schmelzung des Bohemails, Sorgfalt auf der Mühle u. mehrtägiges Ausruhenlassen des gemahlten Emails vor dem Gebrauch. So ist z. B. die Blaufärbung nicht nur eine Funktion des Kobaltoxydzusatzes, sondern auch der Mischdauer. Das Fluor geht nach den Beobachtungen des Vfs. beim Schm. nur teilweise verloren. Durch die Anwesenheit des Fluors innerhalb gewisser Grenzen leidet die Schönheit des Emails nicht, eine nennenswerte Beschädigung oder Belästigung der Umgegend durch beim Schm. entweichendes Fluor konnte der Vf. nicht konstatieren. — Der Ton bewirkt, daß die Emailpartikelchen andauernd in Schwebelag erhalten werden, und ermöglicht mit den Stellmitteln die rahmartige Konsistenz des Emails; ferner läßt er den Schmelzpunkt des Emails den Temperaturverhältnissen der Brennöfen an-

passen, er trägt zur Opazität des Emails bei. Es ist notwendig, seinen Gehalt an Tonsubstanz, unzersetztem Feldspat und Quarz zu kennen. Kaoline und Ton verhalten sich verschieden. Tone mit ca. 51–55% SiO_2 , 31–34% Al_2O_3 u. weniger als 1% Fe_2O_3 , sowie solche, die völlig frei von CaCO_3 sind, eignen sich am besten für Emaillierzwecke. (Sprechsaal 42. 287–89. 13/5. Lafechotte.) BLOCH.

Max Mayer und Béla Havas, *Bemerkungen über die Rolle fluorhaltiger Verbindungen in Emailen*. Entgegen den Angaben BOCKS (Chem.-Ztg. 32. 730; C. 1908. II. 990) wird nachgewiesen, daß Fluor in sehr erheblichem Maße in den Emailen zurückbleibt, und daß dem Kryolith doch Trübungsvermögen zukommt. (Chem.-Ztg. 33. 758. 14/7.; Sprechsaal 42. 460. 5/8. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

B. Neumann, *Über Hochofendiamanten*. (Vgl. JOHANNSEN, Stahl u. Eisen 29. 348; C. 1909. I. 1275.) In langsam abgekühltem Eisen finden sich, wie die bisherigen Unterss. ergeben haben, keine Diamanten, wohl aber Graphit, Corund und Korundkristalle. Was die Entstehung der letzteren betrifft, so können sie nicht aus einem Schmelzfluß von Tonerde abgeschieden sein, da reine Tonerde erst bei 2100° schm., und eine solche Temp. in einem Gießereiofen nicht erreicht wird. Da Bauxit durch Einleiten von HF, Cl, B etc. schon bei 1200–1400° in kristallisierte Tonerde übergeführt wird, so kann man annehmen, daß auch andere verdampfende oder gasförmige Stoffe ähnlich wirken und schon bei niedrigerer Temp. eine Umwandlung von Tonerde in Korund herbeiführen. (Stahl u. Eisen 29. 906 bis 907. 16/6. Darmstadt.) HENLE.

Vladimír Staněk, *Über Gluconsäure aus einer Efflorescenz an den Wänden eines Zuckermagazins*. Bei der Unters. einer an der Wand eines Zuckermagazins abgeschiedenen M. ergab sich, daß diese zum großen Teil aus gluconsaurem Kalk bestand. Die aus dem Kalksalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Substanz wurde durch Polarisierung, Schmelzpunkt, Analyse und Phenylhydrazid als *Gluconsäurelacton* identifiziert. Die B. dieses Stoffes läßt sich durch die Tätigkeit von Bakterien (z. B. *Micrococcus oblongus* u. *Bact. xylinum*) erklären, die den Zuckersirup, welcher von der die Wand bekleidenden Sackleinwand aufgesogen war, zu Gluconsäure oxydierten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 547–51. Juni. Prag. Versuchstation f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

Paul Rinckleben, *Gärungsindustrien (Spiritus-, Preßhefe-, Essigfabrikation)*. Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. 33. 777–78. 20/7. 786–87. 22/7.) BLOCH.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 793–95. 24/7. 802–5. 27/7.) BLOCH.

A. Chwala, *Das Natriumperborat, ein neues Bleichmittel*. Es wird die Herstellung und Verwendung des Natriumperborats insbesondere als Bleichmittel in der Textilindustrie besprochen. Dabei wird auch erwähnt, daß das Natriumperborat Tragasol sehr gut entschlichtet. (*L'industria tessile e tintoria* 169–70. Sep. vom Vf.) HEIDUSCHKA.

L. H. Baekeland, *Die Verwendung des Bakelits für elektrische und elektrochemische Zwecke*. (Vgl. Chem.-Ztg. 33. 317; C. 1909. I. 1478.) Die Möglichkeit der Verwendung des Bakelits zu den genannten Zwecken beruht darauf, daß in der 3. Phase ein ausgezeichneter Isolator für Wärme u. Elektrizität ist. Die Arten der Verwendung des Bakelits können eingeteilt werden in 1. die Verarbeitung eines

ganzen Blockes Bakelit, 2. das Imprägnieren, 3. das Überziehen mit Bakelit und 4. das Gießen des Bakelits in Formen. Zu allen Zwecken wird Bakelit der 1. Phase als Ausgangsmaterial verwendet, der je nach dem besonderen Zwecke in 4 verschiedenen Abarten, die sich voneinander hauptsächlich durch ihre Konsistenz unterscheiden, hergestellt wird. Wegen der technischen Ausführungen des Verfs., auf die genau eingegangen wird, sei auf das Original verwiesen. (Chem. News 100. 4—7. 2/7. 18—19. 9/7. 28—31. 16/7. [6—8/5.*]) RÜHLE.

Kurt Pietrusky, *Die Petroleumindustrie der Vereinigten Staaten von Amerika*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Petroleum 4. 864—71. 5/5. Chicago.) BLOCH.

M. Rakusin, *Naphthologie*. Jahresbericht über die Fortschritte der *Industrie des Erdöls* in Rußland im Jahre 1908. (Petroleum 4. 980—85. 2/6. Moskau.) BLOCH.

C. Richard Böhm, *Beleuchtungstechnik*. Bericht über Fortschritte vom 1. Jan. 1908 bis 1. April 1909. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 1. 218 bis 224. 1/7.) BLOCH.

Eugen Brodhun, *Hefnerlampe und Zehnkerzenpentanlampe*. Die Vergleichung der Hefnerlampe mit der Zehnkerzenpentanlampe lehrt, daß die Hefnerlampe das bei weitem bessere Lichtmaß ist, weil der Pentanlampe die wesentlichen Eigenschaften fehlen, die eine gute Einheitslampe besitzen muß. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 671—73. 31/7. Berlin.) HENLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 211567 vom 20/7. 1907. [6/7. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Erzeugung dunkelbraunroter Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn und dergleichen*. Nach diesem Verf. werden dunkelbraunrote Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn und dergl. durch Behandlung dieser Stoffe in gebeiztem oder ungebeiztem Zustande mit einer Lsg. von *Nitro-p-phenylendiamin* unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, erzeugt.

Kl. 8m. Nr. 211956 vom 16/11. 1907. [20/7. 1909.]

Eduard Dierichs, Barmen, *Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbeneffekten auf Geweben aus pflanzlicher Faser und Kunstseide*. Zur Herst. mehrfarbig gefärbter gemischter Gewebe aus Baumwolle u. Kunstseide mußte man bisher die beiden Faserstoffe einzeln färben und dann miteinander verweben, was sehr umständlich und wegen des kostspieligen Färbens der Kunstseide teuer ist. Das neue Verf. vermeidet diesen Umweg u. beruht auf der Beobachtung, daß man auf der pflanzlichen Faser fixierten Farbstoff durch geeignete Mittel von der Baumwolle ablösen u. auf die Kunstseide übertragen kann, und zwar wird dies dadurch erreicht, daß man die mehrfarbig gefärbte, mit Kunstseide umspinnene pflanzliche Faser mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln behandelt.

Kl. 8n. Nr. 212695 vom 25/2. 1907. [5/8. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der brit.

Patentanm. vom 30/8. 1904 gewährt worden.)

Paul Kraus, Ikley und **The Bradford Dyers' Association, Ltd.**, Bradford, Engl., *Verfahren, einen mechanisch hervorgebrachten Glanz auf Geweben durch Über-*

ziehen mit Nitrocelluloselösung haltbar zu machen. Nach diesem Verf. wird der sogenannte SCHREINER-Glanz, welcher infolge der Einw. feuchter Luft leicht wieder schwindet und den man bisher durch Behandlung der geschreinerten Gewebe mit einer Lsg. von Nitrocellulose Ä.-A. zu erhalten suchte, dadurch dauernd und ohne Änderung des Aussehens des Webstoffs erhalten, daß man als Lösungsmittel für die Nitrocellulose Amylformiat verwendet.

Kl. 8n. Nr. 212696 vom 11/12. 1903. [5/8. 1909].

The Bradford Dyers' Association, Limited, Bradford, England, Verfahren, einen mechanisch hervorgebrachten Glanz auf Geweben haltbar zu machen. Das vorliegende Verf. erreicht den gleichen Erfolg wie das vorstehende dadurch, daß die Gewebe mit einer sehr verd. Lösung von Cellulosenitrat in Amylacetat behandelt werden. Die besten und vollkommensten Ergebnisse werden mit merzerisierten Baumwollentücken erhalten, die mit schwarzen Anilinfarben gefärbt worden sind. Um die volle Tiefe der Farbe zu bewahren, kann die Lösung mit einem geeigneten, in dem verwendeten Lösungsmittel (Amylacetat) l. Farbstoff gefärbt werden.

Kl. 10a. Nr. 212826 vom 25/7. 1906. [11/8. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212332 vom 7/12. 1905; vgl. S. 568.)

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 in der Anwendung für stehende Verkohlungsretorten. Bei Anwendung des Verf. des Hauptpatentes auf stehende Verkohlungsretorten wird gemäß vorliegender Erfindung das Rückgas in den in bekannter Weise mit einem indifferenten festen Stoff angefüllten toten Raum der stehenden Retorten zwischen der beheizten Zone und dem Bodenverschluß eingeleitet, wodurch eine Ansammlung und Zersetzung gasförmiger Destillationsprodd. mit den dadurch hervorgerufenen Verstopfungen etc. vermieden wird.

Kl. 12a. Nr. 212854 vom 5/4. 1908. [12/8. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Vorrichtung zum Entwässern organischer Flüssigkeiten. In vielen Fällen chemischer Rkk., z. B. bei der Esterbildung, die durch Kochen am Rückflußkühler ausgeführt werden, bildet sich W., dessen Ggw. die Rk. störend beeinflusst, das sich aber ohne Verlust des Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie z. B. KW-stoffe (Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Amylalkohol) nicht entfernen läßt. Um dieses Reaktionswasser ohne Unterbrechung des Kochprozesses von dem mit ihm zusammen im Kühler niedergeschlagenen Lösungsmittels etc. trennen zu können, wird gemäß vorliegender Erfindung an dem unten knieförmig gebogenen Kühler a (Fig. 20) zwischen der Kühlvorrichtung und dem Reaktionsgefäß ein Abscheider c angebracht. Über diesem Abscheider befindet sich zum Ansammeln des Flüssigkeitsgemisches zweckmäßig eine Ausbuchtung b. Erhitzt man nun z. B. W. u. Xylol, so werden die gemischten Dämpfe beider Fl. im Kühler kondensiert und fließen in den Abscheider zurück. Hier trennt sich W. u.

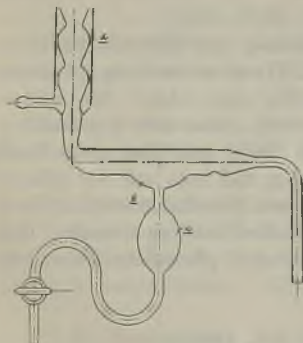


Fig. 20.

Xylol; indem letzteres nach oben steigt, sammelt sich das W. unten an. Wenn das Gefäß gefüllt ist, kann man das W. mechanisch oder automatisch weg- u. das organische Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß zurückfließen lassen.

Kl. 12o. Nr. 212794 vom 12/10. 1906. [10/8. 1909].

Wilhelm Witter, Hamburg, *Vorrichtung zum Reinigen von Gasen*, z. B. Gichtgasen, mittels Schleudervirkung. Diese Vorrichtung zum Reinigen von Gasen, z. B. Gichtgasen, mittels Schleudervirkung, besteht im wesentlichen aus einem gegen den Gasstrom offenen, senkrecht zu ihm mit hoher Geschwindigkeit umlaufenden Flügelrade u. einem beiderseitig offenen, das Flügelrad umgebenden, langsam umlaufenden, in seinem Inneren mit einer Abstreichvorrichtung versehenen u. als Auffangfläche für die aus den Gasen abgeschiedenen mechanischen Verunreinigungen dienenden Ringe andererseits. Bei der durch das Flügelrad bewirkten Zentrifugierung des zu reinigenden, dem Rade zugeführten Gasstromes wird der Staub auf die Innenseite dieses Ringes geschleudert und haftet dort, namentlich wenn der Gasstrom vorher angefeuchtet wurde, bis er durch den Abstreicher entfernt wird, während das davon befreite Gas den App. auf der entgegengesetzten Seite verläßt.

Kl. 12h. Nr. 212501 vom 28/2. 1906. [2/8. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201279 vom 24/6. 1905; vgl. C. 1908. II. 1139, und frühere Zus.-Patt. 204997 u. 212051, C. 1909. I. 112 u. II. 484.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen*. Gemäß vorliegenden Verfahren werden in weiterer Ausbildung des Verf. des Haupt- und der beiden Zus.-Patt. in einem u. demselben Rohr mehrere Elektroden isoliert angebracht, so daß man eine Anzahl im Innern des Rohres brennender Flammenbogen erhält, an welchen die Gase vorbeigeleitet oder oberhalb welcher dieselben eingeführt werden. Dabei kann man sich des Gleichstromes oder einphasigen Wechselstromes bedienen, welche den Elektroden in Serie- oder in Parallelschaltung zugeführt werden, und es dienen dann entweder besondere Elektroden oder das Rohr selbst als Gegenelektroden. Zweckmäßiger wendet man indessen an Stelle des Einphasenstromes ausgeglichene Mehrphasenströme an; so kann man sich z. B. vorteilhaft der drei vom Dreiphasenstrom hergeleiteten Ströme zur Speisung dreier Elektroden bedienen, wobei man ohne Anwendung von Gegenelektroden sicher u. ruhig stehende Flammen erhält, ohne daß, wie zu befürchten war, die Flammenbogen auf dem kürzesten Wege zwischen den drei Elektroden ihren Ausgleich suchen.

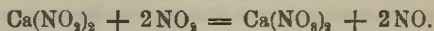
Kl. 12h. Nr. 212795 vom 7/7. 1908. [6/8. 1909].

Paul Askenasy, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Erzeugung von Eisenoxyduloxydelektroden*. Nach diesem Verf. werden *Eisenoxyduloxydelektroden für die Elektrolyse unter Anwendung von verbrennendem Eisen als Ausgangsmaterial* dadurch erzeugt, daß man ein Gemenge von Eisenpulver mit beim Erhitzen Sauerstoff leicht abgebenden festen Körpern, wie Chloraten oder Perchloraten, mit oder ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels zweckmäßig in einer der zu erzeugenden Elektrode entsprechenden Form zur Rk. bringt, wobei das durch die Reaktionswärme im Schmelzen erhaltene zu Boden sinkende Eisenoxyduloxyd im Reaktionsherd selbst in geeigneter Gestalt erstarrt.

Kl. 12i. Nr. 212868 vom 7/7. 1908. [11/8. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung der Nitrite der alkalischen Erden in Nitrate*. Während man Nitrate leicht

auf trockenem Wege zu Nitriten reduzieren kann, gelingt die umgekehrte Rk., die Oxydation von Nitriten zu Nitraten, auf trockenem Wege bisher nicht. Nach vorliegendem Verf. wird dies aber erreicht, wenn man sie bei erhöhter Temp. mit höheren Oxyden des Stickstoffs, z. B. *Stickstoffdioxyd*, oder diese Oxyde enthaltenden Gasgemischen behandelt. Die Rk. entspricht z. B. der empirischen Gleichung:



Ist Sauerstoff, bezw. Luft zugegen, so oxydiert sich das entstehende Stickoxyd wieder zu Dioxyd, welches neue Mengen Nitrit oxydieren kann; das Stickoxyd wirkt hierbei also gewissermaßen als Sauerstoffüberträger. Die Rk. fängt bei etwa 280° an, rascher und vollständiger erfolgt sie bei Temp. über 300°.

Das Verf. ist selbstredend auch auf Gemische von Nitriten und Nitraten anwendbar, wie solche in der Technik unter Umständen z. B. bei der Absorption von stickoxydhaltiger Luft durch Kalk etc. (z. B. nach dem franz. Pat. 373 718) erhalten werden, wenn sie nicht zu wenig Nitrat enthalten, so daß sie bei der Reaktionstemp. von etwa 300° noch fest sind.

Kl. 12o. Nr. 211239 vom 5/9. 1907. [29/6. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Reinigung der Benzolkohlenwasserstoffe*. Das Verf. zur Reinigung der *Benzol-KW-stoffe* von *Thiophen* u. seinen Homologen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die KW-stoffe unter Zusatz eines geeigneten Kondensationsmittels mit einem Aldehyd oder einem organischen Säureanhydrid, speziell mit *Formaldehyd*, *Acetaldehyd* oder *Phthalsäureanhydrid*, behandelt und die gereinigten KW-stoffe von den Kondensationsprodd. durch fraktionierte Dest., Übertreiben mit Wasserdampf oder in anderer zweckentsprechender Weise trennt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reinigung von thiophenhaltigem *Benzol*.

Kl. 12o. Nr. 211529 vom 12/7. 1907. [13/7. 1909].

Carl Sorger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von sauren Eisensalzen der Phosphorweinsäure*. Die sauren Eisensalze der *Phosphorweinsäure* bilden sich durch Auflösen der unl. *Ferro- oder Ferriphosphate* in *Weinsäure* u. scheiden sich aus, wenn kein zu großer Überschuß an S. vorhanden ist. In letzterem Falle können sie durch Verd. mit W., A. oder Zusatz von etwas Alkali zur Abscheidung gebracht werden. Man erhält sie auch durch Fällen der *Eisentartrat*lsgg. mit Phosphorsäure u. schließlich durch Umsetzung eines Alkalisalzes der Phosphorweinsäure mit einem gelösten Eisensalz. Diese Rk. geht schon bei gewöhnlicher Temp. vor sich u. findet in saurer wie neutraler Lsg. statt. Die Lsg. des sauren Ferrosalzes in Alkalien ist grün, diejenige des Ferrisalzes orange. Bei Alkaliüberschuß scheidet sich ein grüner, bezw. orangefarbener Nd. des Alkalidoppelsalzes aus, der sich in reinem W. wieder auflöst. Die Lsgg. der Ferrisalze sind beständiger, so bleibt die ammoniakal. Lsg. auch nach längerem Kochen ohne Abscheidung. Sie verändert sich auch auf Zusatz von Ferrocyankalium nicht. Das trockene Ferrophosphortartrat ist ein weißes Krystallpulver (das trockene Ferrophosphat ist bekanntlich blau). Das Ferriphosphortartrat bildet ein gelbgrünes Salz. Beide sind geruchlos u. geschmacklos, jedoch tritt bei dem Ferrosalz nach anfänglicher Geschmacklosigkeit beim längeren Verweilen im Munde durch den alkalischen Speichel Metallgeschmack auf, während das Ferrisalz geschmacklos bleibt. Beim Erhitzen der Salze an der Luft auf höhere Temp. verkohlt zunächst die organische Substanz, glüht, und es bleibt eine Asche von Eisenoxyd und Eisenphosphaten zurück. Mit konz. Schwefelsäure erhitzt, zers. sich die Salze unter Entw. von Kohlensäure

u. Kohlenoxyd, während die Lsg. sich schwarzbraun färbt. Die Salze sind lichtempfindlich.

Kl. 12o. Nr. 211530 vom 19/5. 1908. [13/7. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211529 vom 12/7. 1907; vgl. vorstehend.)

Carl Borger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von sauren Eisensalzen der Phosphorcitronensäure*. Verwendet man in dem Verf. des Hauptpatents zur Darst. von Eisensalzen der Phosphorweinsäure statt der Weinsäure eine äquivalente Menge *Citronensäure*, so erhält man die entsprechenden Eisensalze der *Phosphorcitronensäure*. Diese sauren Salze sind gegenüber den sauren Eisensalzen der Phosphorweinsäure etwas weniger schwer l. in W. und verd. SS. Das saure *Ferrophosphorcitrat* bildet ein weißgraues Pulver; das saure *Ferriphosphorcitrat* ist gelbgrün. Im übrigen ist das Verhalten der neuen sauren Salze gleich dem der Eisenverb. der Phosphorweinsäure.

Kl. 12o. Nr. 211669 vom 19/1. 1907. [13/7. 1909].

E. Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung gesättigter Verbindungen aus nicht oder schwer flüchtigen ungesättigten Fettsäuren oder deren Estern durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel*. Das Verf. zur Darst. gesättigter Verb. aus nicht oder schwer flüchtigen ungesättigten *Fettsäuren* oder deren Estern durch Hydrierung in Ggw. von Nickel ist dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Substanzen in zerstäubter Form oder in Form feiner Tropfen gleichzeitig mit Wasserstoff fein verteiltem Nickel zugeführt und die gesättigten Verb. in dem Maße ihrer B. abgeführt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Stearinsäure* aus *Ölsäure*, von *Stearinsäureäthylester* (F. 33,5°) aus *Linolensäureäthylester*, sowie von härterem aus niedrig schmelzendem *Talg*.

Kl. 12o. Nr. 211799 vom 14/5. 1908. [14/7. 1909].

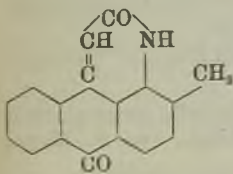
Géza Austerweil, Neuilly b. Paris, *Verfahren zur Reinigung und Entwässerung von Terpentinöl für die Darstellung von Campher*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das *Terpentinöl* über metallischem *Calcium* destilliert wird.

Kl. 12p. Nr. 211800 vom 22/5. 1908. [10/7. 1909].

Erwin Erhardt, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Herstellung von Salzen der Arabinsäure mit anästhesierenden Basen*. Zur Herst. von lange wirksamen, von Nebenwrkkg. freien Lsgg. für Lumbalanästhesie werden arabinsäure Salze von anästhesierenden Basen durch Einw. reiner *Arabinsäure* auf *Cocain*, *Tropacocain*, *Stovain*, *Novocain* und analoge Verb. dargestellt.

Kl. 12p. Nr. 212204 vom 14/5. 1907. [24/7. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, das das *Acet-1-amino-2-methylantrachinon* und dessen Derivate, und zwar sowohl die im Kern, als auch die in der Aminogruppe substituierten, wohl charakterisierte Kondensationsprodd. liefern, wenn man die betreffenden *Acetylaminoderivate* für sich, gegebenenfalls unter Anwendung von Lösungs- oder Schmelzmitteln, erhitzt. Die so erhaltenen Prodd., deren einfachstes jedenfalls als *2-Methylanthrapyridon* nebensteh. Formel anzusehen ist, sind l. in organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in den höher siedenden, und lassen sich daraus gut krystallisieren. Sie sind meist gelb und von ähnlicher Farbe wie die zu ihrer Darst. angewandten *Acetylkörper*, von denen sie sich jedoch scharf dadurch unterscheiden, daß sie beim



Erwärmen mit Schwefelsäure auf etwa 80° unverändert bleiben, während die Acetylkörper bei dieser Behandlung durch Verseifung in die entsprechenden Aminomethylanthrachinonderivate umgewandelt werden. — *Diacet-1-amino-2-methylantrachinon* (F. 203—206°, aus *1-Amino-2-methylantrachinon* durch Kochen mit Essigsäureanhydrid) liefert *2-Methylantrapyridon*, gelbe Krystalle, Lag. in Schwefelsäure gelb mit stark gelbgrüner Fluorescenz.

Bibliographie.

- Albrecht, M. und E.**, Das Erdöl und seine Produkte. Lagerung u. Transport von der Quelle bis zum Verbräuche. Leipzig 1909. 8. Mark 7,50.
- Billiter, J.**, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Ihre Prinzipien u. ihre Ausführung. Band I: Elektrometallurgie wässriger Lösungen. Halle 1909. gr. 8. mit 117 Figuren. Mark 12.
- Donath, E.**, Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffes in der qualitativen chemischen Analyse. Zusammenstellung der einschlägigen Methoden. Leipzig 1909. 8. Mark 2,80.
- Engler, C.**, und **Höfer, H.**, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Herausgegeben unter Mitwirkung von **AINSMANN, ALBRECHT, GOULISERAMBAROFF** u. a. (5 Bände.) Band II: Geologie, Gewinnung und Transport des Erdöls. Leipzig 1909. gr. 8. mit 26 zum Teil kolorierten Tafeln und 307 Figuren. Mark 40.
Band I in Vorbereitung.
- Gibson, W.**, Geology of Coal and Coal-Mining. New-York 1908. 8. with illustrations. cloth. Mark 12,50.
- Hiscox, G. D.**, Compressed Air; its Production, Uses and Application. New-York 1908. 8. with figures. cloth. Mark 25.
- Kremann, B.**, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. (Aus der **AHRENS-HERZ**schen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) Stuttgart 1909. gr. 8. 76 SS. mit 43 Figuren. Mark 2,40.
- Kremann, B.**, und **Kaas, K.**, Anleitung zu den analytisch-chemischen Übungen für Anfänger. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin 1909. gr. 8. X u. 109 SS. Mark 3.
- Richter, V. v.**, Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 11. Auflage, neu bearbeitet von **B. Anschütz** und **G. Schroeter**. (2 Bände.) Band I: Chemie der Fettkörper. Bonn 1909. gr. 8. XX u. 793 SS. Mark 18.
- Rohland, P.**, Die Tone. (Kaolinisierung, physikalisch-chemische Eigenschaften etc.) Wien 1909. 8. 127 SS. Mark 2.
- Urban, K.**, Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Halle 1909. gr. 8. 40 SS. mit 24 Figg. Mark 1,80.
- Zimmermann, W.**, Die Photographie. Leipzig 1909. 8. 164 SS. mit 7 Tafeln u. 70 Figuren. Leinenband. Mark 1,80.
- Zwick, H.**, Hydraulischer Kalk und Portlandzement, ihre Rohstoffe, physikalischen und chemischen Eigenschaften. 3., umgearbeitete Auflage, von **A. Moyer**. Wien 1909. 8. 244 SS. mit 50 Figuren. Mark 4,50.