

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 15.

13. Oktober.

Apparate.

Charles H. Briggs, *Ein bequemer Trichter zum Einführen trockner Reagenzien oder Pulver in Flaschen ohne Substanzverlust.* Hierzu empfehlen sich stiellose Trichter aus Celluloid, die man sich unter Verwendung von Aceton als Klebemittel selbst herstellen kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 206. März. Minneapolis, Minnesota.)
HENLE.

J. W. Turrentine, *Eine Kathodenschale aus Graphit.* Eine Reihe von elektroanalytischen Verss. mit *Graphitschalen* ergab, daß, wenn bei elektrochemischen Trennungen und Analysen eine nicht zu große Genauigkeit ausreichend ist, diese Graphitschalen an Stelle der Platinschalen verwendet werden können. Es besteht sogar die Aussicht, daß nach weiteren Verbesserungen eine völlige Verdrängung der Platinschalen möglich sein wird. Die Graphitschalen und -elektroden werden von EIMER und AMEND, New-York, hergestellt. (Journ. of Physical Chem. 13. 438—48. Juni; Chem. News 100. 43—45. 23/7. [1/4.] WESLEYAN Univ.) FRANZ.

P. Oberhoffer, *Metallographische Beobachtungen im luftleeren Raum bei höheren Temperaturen.* Vf. beschreibt eingehend einen nach seinen Angaben von W. HEINZ (in Firma C. HEINZ, Aachen) gebauten App., welcher die mkr. Beobachtung von Metallschlifen im Vakuum zwischen 0 und 1000° mit dem LE CHATELIEESchen Metallmikroskop gestattet. Das Objekt wird mit der Schlißfläche nach unten in einen mit elektrischer Heizspirale und Thermoelement versehenen Halter aus Quarzglas eingeklemmt. Der Halter ist in ein Glasgehäuse, dessen Wand bis auf ein Fenster unterhalb des Objektes elektrolytisch mit Kupfer überzogen ist, eingebaut. Das Glasgehäuse ist mit einer Trockenvorrichtung (P_2O_5) versehen und mit einer Luftpumpe in Verbindung und außen von einem Wasserkühler aus Messing umgeben. Die genaue Einstellung des Objektes senkrecht zur optischen Achse wird mit Stellschrauben bewirkt. (Weitere Einzelheiten, sowie Abbildungen s. im Original.)

Vf. hat diesen *Apparat zur mkr. Unters. der Struktur von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen* und der Umwandlungsvorgänge in denselben benutzt. Dabei wurden teils ungeätzte, teils in gewöhnlicher Weise geätzte Schliffstücke verwendet, teils wurde erst bei höherer Temp. durch Einlassen von etwas Cl_2 oder H_2 geätzt. Die Beobachtungen sind im Original photographisch wiedergegeben. Die Ansicht von WÜST (vgl. S. 1041) und GOERENS (Metallurgie 3. 175; 4. 137. 173; Stahl u. Eisen 27. 1093; C. 1907. II. 857), daß die *Bildung der Temperkohle* durch Zers. von Zementit erfolgt, bestätigt Vf. Es tritt aber auch in den Eisenmischkrystallen B. von Temperkohle auf; Vf. nimmt an, daß dabei zunächst sich Zementit bildet, welcher in statu nascendi zerfällt. Hat die Zers. einmal begonnen, so setzt sie sich mit großer Geschwindigkeit auch bei niedrigerer Temp., als dem Beginn der Ausscheidung entspricht, fort. Durch H_2 wird die Geschwindigkeit der B. von Temperkohle erhöht. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 634—46. 1/9; Metallurgie 6.

554—67. 8/9. [24/5.*] Aachen. 16. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellschaft f. angew. physikal. Chemie u. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Schidlof und Alfthan-Klotz, *Die Kompressibilität von Gefäßen aus Quarzglas und die elastischen Konstanten des geschmolzenen Quarzes*. Die älteren Arbeiten über die Kompressibilität von Gefäßmaterialien und Fll. werden ausführlich zusammengestellt. Die Vf. arbeiten mit höchstens 4—5 Atmosphären Überdruck. Die scheinbare Kompressibilität von Quecksilber in Quarzgefäßen wird bei 0° nach REGNAULT bestimmt, wobei die Kompressibilität des Quecksilbers gleich 0,000003918 (AMAGAT) angenommen wird. Die benutzten Quarzgefäße sind zylindrisch und kugelförmig und fassen ca. 60 ccm. Bis zu den höchsten von den Vf. benutzten Drucken ist die Volumenänderung den Überdrucken streng proportional. Mit einem Quarzgefäß, dessen Wand blasig war, erhalten die Vf. den Kompressibilitätskoeffizienten 0,000001925. Der wahre Wert kann der Blasen wegen etwas tiefer liegen. Jedenfalls liegt der Wert unter dem des Glases. μ , das Verhältnis zwischen den Koeffizienten der Querkontraktion und der Längsdilatation des Quarzglases, ergibt sich zu 0,3063, der erste Elastizitätsmodul zu $6240 \frac{\text{kg}}{\text{qmm}}$, der zweite zu $2390 \frac{\text{kg}}{\text{qmm}}$. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 486—516. 15/5.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Hans von Halban, *Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik*. Der Vf. hat versucht, bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen *Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel* und unter Umständen auch zwischen *Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur* die *Gleichgewichts- und Löslichkeitsverhältnisse* systematisch zu berücksichtigen. B. und Zerfall höherer Ammoniumsalze waren kein geeignetes Beispiel zur Unters., da die beim Zerfall frei werdenden, teils ungesättigten Alkylhalogene (Allyl- und Benzylbromid) mit Alkoholen unter B. von HBr reagieren, eine Rk. — *Ätherbildung bei Abwesenheit von Alkali* —, die noch nicht bekannt ist. Danach hätte sich die Unters. auf Lösungsmittel ohne Hydroxyl beschränken müssen.

Deshalb untersuchte der Vf. den Zerfall des *Triäthylsulfenbromids*, $(C_2H_5)_3SBr$, und er faßt seine Resultate in folgender Weise zusammen: Die Triäthylsulfenhalogenide sind ebenso wie die höheren Ammoniumhalogenide in Lsg. viel unbeständiger, als man bisher annahm. Der Zerfall des Triäthylsulfenbromids wurde in Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Aceton, Chlf., Amylalkohol, Propylalkohol, Benzylalkohol, Essigsäure, Methylalkohol, A. und Tetrabromäthan verfolgt, und es hat sich ergeben, daß dieser Zerfall meist als ungestörte Rk. erster Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeit ist vom Lösungsmittel abhängig, jedoch in geringerem Grade, als bei vielen der bisher untersuchten Rkk. Die bisher untersuchten Lösungsmittel scheiden sich deutlich in zwei Gruppen, je nachdem sie hydroxylhaltig sind oder nicht. Innerhalb jeder dieser Gruppen, besonders der zweiten, ist die Variation der Geschwindigkeit klein. Eine Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel, besonders der *Dielektrizitätskonstante*, besteht nicht. Die Temperaturabhängigkeit der Rk. läßt sich sehr genau durch die ARRHENIUSsche Formel: $\log_{10} \frac{k_1}{k_2} = A \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$ wiedergeben. Die Konstante A ist sehr hoch und hängt stark vom Lösungsmittel ab.

Einige mit einem höheren Ammoniumsalz, dem *p*-Bromphenyldimethylallyl-ammoniumbromid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, ausgeführte Verss. haben gezeigt, daß dort die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel (Tetrachloräthan, Chlf., Nitrobenzol und Tetrabromäthan) ungefähr dieselbe ist wie beim Triäthylsulfonbromid. Auch hier ist die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit sehr groß, die der Bildungsgeschwindigkeit dagegen ist klein. Die höheren Ammoniumsalze (gezeigt am *Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid*) zerfallen entgegen WEDEKIND (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 235; C. 1903. II. 979) auch in sd. Chlf. nur in zwei Bestandteile.

Die Diskussion des vorliegenden Materials hat ergeben, daß sich keine allgemeine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel aufstellen läßt. Eine solche Beziehung ist nur zu erwarten, wenn es gelingt, den gleichgewichtsverschiebenden und den rein kinetischen Einfluß des Lösungsmittels voneinander zu trennen. Der von VAN'T HOFF hierzu angegebene Weg stellt nicht die einzige thermodynamisch mögliche Lsg. des Problems dar. Man kann auch setzen: $k_1 = h_1 L_A L_B$, $k_2 = h_2 L_C$, wo h_1 u. h_2 neue Konstanten sind. Oder: $\frac{h_1}{h_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{L_C}{L_A L_B} = \chi$. Die so definierten Konstanten h erfüllen ebenfalls die Bedingung, daß ihr Quotient vom Lösungsmittel unabhängig ist. Soweit sich auf Grund des vorliegenden Materials beurteilen läßt, ermöglicht diese neue Formulierung eine einfache Darst. der Erfahrungstatsachen. Es ist notwendig, bei der Unters. des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel die Löslichkeiten der entstehenden und verschwindenden Stoffe zu berücksichtigen. — Der Vf. diskutiert auch die für die Darst. der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit üblichen Formeln und die Bedingungen ihrer Gültigkeit. Eine Zusammenstellung der bekannten monomolekularen Reaktionen ergibt, daß diese sich mit ganz wenigen Ausnahmen durch weit größere Temperaturabhängigkeit auszeichnen, als die Rkk. höherer Ordnung. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 129—82. 23/7. [20/3.] Physik-chem. Inst. Leipzig.) BLOCH.

Max Trautz, *Beitrag zur chemischen Kinetik*. Die Aufgabe, rein chemische Reaktionsgeschwindigkeiten im absol. Maße aus anderen Größen voraus zu berechnen, fällt mit dem Problem zusammen, die Geschwindigkeitskonstanten k im Massenwirkungsgesetz als eine bekannte Funktion der Eigenschaften der reagierenden Stoffe, der Temp. u. der Maßeinheiten zu entwickeln (vergl. auch S. 883 u. früher). Seine Ableitungen führen den Vf. hier zu dem Ergebnis: die R. G. T.-Regel ist nur auf die Enge des uns zugänglichen Bereiches absol. Werte von k zurückzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 692—96. 15/9. [25/5.*] Freiburg i. Br.) LEIMBACH.

Hans Euler und Beth af Ugglas, *Hydrolyse und Reaktionsgeschwindigkeiten in wässrig-alkoholischen Lösungen*. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stoffen, bei denen die Konzentration der reagierenden Ionen bekannt ist, ist schwierig einerseits wegen der großen Geschwindigkeit der Ionenreaktion überhaupt, andererseits infolge der Schwierigkeit, bei der Kleinheit der in Betracht kommenden Dissoziationsgrade Anhaltspunkte über ihre Größe zu gewinnen. Die kleinsten Dissoziationsgrade kommen bei sehr schwachen SS. und Basen vor; die Konstanten erreichen beiderseits die Größenordnung 10^{-14} . Um zu noch kleineren Dissoziationsgraden zu gelangen und die Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern, verwendet man am besten ein Lösungsmittel von geringerer dissoziierender Kraft als W. und arbeitet bei tiefen Tempp. Das letztere hat zur Annahme, daß sich in der Tat der elektrolytische Dissoziationsgrad mit der Temp. stark ändert.

Vf. haben die Dissoziation von *Salicylsäure* und die Hydrolyse von *Amilinsali-*

cylat in 80%ig. A. bei verschiedenen Temp. gemessen. Die Dissoziationskonstanten der Salicylsäure ändern sich sehr wenig mit der Temp., noch weniger als in wss. Lsg. In 80%ig. A. ist die S. rund 50 mal schwächer als in W., die Hydrolyse des Anilinsalicylats in 80%ig. A. steigt mit steigender Temp. Die Dissoziationskonstante des *Anilins* berechnet sich in 80%ig. A. = $4 \cdot 10^{-13}$, während sie in W. $3 \cdot 10^{-10}$ beträgt.

Im Anschluß an diese Hydrolysemessungen in 80%ig. A. erwähnen Vf. auch die orientierenden Verss. über die Salzbildung von Aldehyden in diesem Lösungsmittel, von *Benzaldehyd*, *p-Nitrobenzaldehyd* und *Glucose*. Bei Benzaldehyd ist die Hydrolyse vollständig; man hätte wohl eine höhere Dissoziationskonstante erwartet. *p-Nitrobenzaldehyd* erweist sich nur 20 mal stärker als Benzaldehyd. Ob demnach der Unterschied, den beide Aldehyde hinsichtlich der Benzoinkondensation zeigen, auf die ungleiche Größe ihrer Dissoziationskonstanten zurückzuführen ist, bleibt unentschieden. Bei dem Natriumsalz der Glucose ist die Hydrolyse wider Erwarten in wss. A. kleiner als in W. Schließlich aber wird noch über Neutralisationsverss. bei -50° mit *Anilin* und *Salicylsäure* berichtet und einige allgemeinere Betrachtungen daran geknüpft. Aus den Messungen der Leitfähigkeit einer alkal. Lsg. des *Phenolphthaleins* aber ergibt sich eindeutig der Schluß, daß Phenolphthalein als zweibasische S. fungiert. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 21. 1—14. 24/7. [14/4.*].)

LEIMBACH.

J. D. Van der Waals, *Beiträge zur Theorie der binären Mischungen*. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 17; C. 1908. II. 1758.) Vf. fährt in seinen rein mathematischen Betrachtungen über die verschiedenen Formen der *Faltung der ψ -Fläche* fort. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 181—221.)

GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in quaternären Systemen*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 354—87. — C. 1909. I. 971.)

GROSCHUFF.

A. Benrath, *Über die Dichteänderung flüssiger Systeme bei chemischen Reaktionen*. Untersucht wurden die Verhältnisse bei der Inversion des *Rohrzuckers*, bei der Katalyse von *Methyl- und Äthylacetat* in $\frac{1}{2}$ -n. HCl, bei der Esterbildung aus *Methyl- und Äthylalkohol und Eg., A. und Weinsäure, A. und Bernsteinsäure*, bei der Verseifung von *Methylacetat* und bei der *Anlagerung von Wasser oder Alkohol an Essigsäureanhydrid*. Gefunden wurde, daß die Änderung der D. eines Systems proportional der Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe verläuft, daß eine Rk. unter Dilatation oder Kontraktion vor sich geht, je nachdem die Zahl der aufgelösten Moleküle sich verringert oder vermehrt, und daß die Vergrößerung des äußeren Druckes und Auflösung indifferenten Stoffe, die den inneren Druck vergrößern, solche Rkk., die unter Kontraktion verlaufen, beschleunigen, und solche, die unter Dilatation verlaufen, verlangsamen. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 501—11. 3/9. [21/6.] Königsberg i. Pr. Chem. Univ.-Lab.)

LEIMBACH.

Ernst Cohen und L. B. Sinnige, *Piezochemische Studien. II*. In Fortsetzung der Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 1; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 76; C. 1909. I. 709. II. 672) wird hier eine direkte Methode zur exakten *Löslichkeitsbestimmung bei hohen Drucken* (bis 1000 Atm.) beschrieben. Es mußte Temp. u. Druck während der Löslichkeitsbest. genau bekannt sein, das Sättigungsgleichgewicht mußte möglichst schnell und sicher erreicht werden, die gebildete gesättigte Lsg. mußte sich zur Analyse vorbereiten lassen, ohne daß sich das Gleichgewicht verschiebt. Die Einzelheiten der Apparatur können hier nicht wiedergegeben werden. Die Verss. nach diesem Verf. lassen sich mit derselben Genauigkeit ausführen wie Bestst. bei

gewöhnlichem Druck. Es wurde bestimmt die Löslichkeit von *Cadmiumsulfat*, $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ bei 1000 Atmosphären zu 78,96 bzw. 78,79 Gewichtsproz. bei 26,0 bzw. 25,6°, bei 500 Atm. zu 77,85 bzw. 78,08% bei 25 bzw. 24,6°, die Löslichkeit von *Zinksulfat*, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei 1000 Atm. zu 57,95% bei 25,8°, bei 500 Atm. zu 58,32 bzw. 58,43% bei 25,8 bzw. 26,0°. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 432—45. 3/9. [28/4.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

Philip Blackman, *Fraktionierte Fällung aus Lösungen*. Auf rechnerischem Wege (vgl. Chem. News 93. 72; C. 1906. I. 888) läßt sich zeigen, daß die Abscheidung einer gel. Substanz aus ihrer Lsg durch Zusatz einer zweiten Fl. eine größere Ausbeute ergibt, wenn man die zur Fällung zu verwendende Fl. portionsweise hinzufügt, als wenn man die ganze Flüssigkeitsmenge sofort zu einer einzigen Fällung benutzt. (Journ. of Physical Chem. 13. 436—37. Juni. London. HACKNEY Technical Inst.) FRANZ.

Alfred Coehn, *Über optische Wahrnehmbarkeit und elektrische Wanderung gelöster Moleküle*. Bekanntlich erhält man aus Suspensionen durch weitere Aufteilung schließlich Gebilde, die die Eigenschaft wahrer Lsgg. besitzen. Daher ist es wahrscheinlich, daß auch diese als heterogene Systeme aufzufassen sind. Dementsprechend hat bereits LOBBY DE BRUYN gefunden (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 155; C. 1904. II. 4), daß eine sorgfältig gereinigte *Rohrzuckerlösung* das TYNDALLsche Phänomen zeigt. Diesen Vers. hat Vf. mit Hilfe des Ultramikroskops wiederholt und bestätigt. Eine Verwechslung mit Staubteilchen ist ausgeschlossen, der Lichtkegel kann nur auf die gel. Zuckermoleküle zurückgeführt werden.

Eine zweite charakteristische Eigenschaft von suspendierten Teilchen ist ihre Wanderung im elektrischen Felde. Der Vf. hat nachweisen können, daß eine reine Lsg. von Rohrzucker in ganz verd. HCl zwischen zwei Elektroden eine Bewegung erfährt, und zwar wandert der Rohrzucker zur Kathode. Da, wie Leitfähigkeitsverss. zeigen, keine Addition der Zuckermoleküle an die Ionen der Salzsäure eintritt, so kann diese Wanderung nur durch die B. einer Doppelschicht an der Grenzfläche der Rohrzuckermoleküle erklärt werden. Die Verss. wurden in einem weiten U-Bohr ausgeführt, in welchem die Lsg. zwischen 2 Hähnen eingeschlossen und auf beiden Seiten mit der verd. S. überschichtet war. Der Nachweis des transportierten Stoffes erfolgte nach der Inversion mit FEHLINGScher Lsg. Die negativen Ergebnisse von WASHBURN sind auf die geringere Empfindlichkeit seiner Methode zurückzuführen (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 513; C. 1909. I. 1735). (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 652—54. 1/9. [24/5.*] Aachen. Hauptvers. der Deutschen Bunsengesellschaft-Göttingen.) SACKUR.

A. Gutbier, *Studien über anorganische Kolloide*. Zusammenstellung der Ergebnisse der Arbeiten des Vfs. u. seiner Mitarbeiter (Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 447; 32. 51. 91. 106. 292. 347; 39. 112; 40. 264; 42. 177; 43. 407; 44. 225; 45. 77; Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 358. 452; C. 1902. II. 502. 877. 878. 879. 1296. 1300; 1904. I. 1062; II. 394; 1905. I. 7. 715. 1214. 1554. 1632; II. 108) auf dem Gebiete der anorganischen Kolloide. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 4. 180—85. März. 256—61. April. 308—11. Mai; 5. 46—52. Juli. 105—9. August. Erlangen.) HENLE.

James H. Walton jr., *Krystallisation durch Membrane*. Bringt man eine übersättigte was Lsg. auf der einen Seite einer Membran zur Krystallisation, so pflanzt sich die Krystallisation durch die Membran hindurch fort, wenn W. allein durch die Membran geht. Eine scheinbare Ausnahme von dieser Regel macht eine gespannte Kautschukmembran, deren Verhalten vielleicht aus besonderen Eigen-

schaften so dünner Membrane zu erklären sein wird. Unterkühlte organische Fl. krystallisieren durch die Kautschukmembran hindurch; diese sind dem Kautschuk nahe verwandt und dürften diesen durchdringen wie eine Natriumacetatlsg. Pergament oder Kollodium. Hierfür spricht die Beobachtung, daß ein Zusatz von W. die Fortpflanzung der Krystallisation des Phenols durch Kautschuk verhindert, was bei Anwendung von Bzl. an Stelle von W. nicht der Fall ist. (Journ. of Physical Chem. 13. 490—500. Juni. Univ. of Wisconsin.) FRANZ.

Robert Marc, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. Zweite Mitteilung.* In der ersten Mitteilung (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 385; C. 1908. I. 1134) war gezeigt worden, daß die Krystallisation des Kaliumsulfats nach einer Rk. zweiter Ordnung verläuft, wenn man ein nicht zu feines Pulver gut u. gleichmäßig ausgebildeter Krystalle in eine stark gerührte, übersättigte Lsg. gießt, und daß oberhalb einer gewissen Rührgeschwindigkeit die Krystallisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Tourenzahl wird. Nun sollte entschieden werden, ob die damals angeführten Tatsachen, zumal die Unabhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Rührung als genügender Beweis dafür zu betrachten seien, daß hier das NOYES-NERNSTsche Gesetz nicht erfüllt sei. Es mußte deshalb Klarheit darüber geschaffen werden, ob die zweite Ordnung bei der Krystallisation eine allgemeine Erscheinung ist, oder ob es noch Stoffe gibt, die nach einer niedrigeren oder höheren Ordnung krystallisieren, ferner ob der Temperaturkoeffizient von derselben Größe wie bei anderen chemischen Rkk. ist oder nicht, ob der absol. Wert der Geschwindigkeit lediglich von der Oberfläche der Krystalle, ihrer Beschaffenheit u. Größe, sowie von dem physikal. Zustande der Lsg. u. natürlich von dem Grade der Übersättigung abhängig, unabhängig dagegen von der chemischen Beschaffenheit derselben ist, u. ob die Geschwindigkeit von Auflösung u. Abscheidung ihrem absol. Werte nach gleich ist, wenn wir gleiche Oberflächen und gleichen Abstand vom Gleichgewicht wählen.

Das Resultat der Unterss. an *Ammoniakalaun, Kalialaun, Kaliumsulfat, Kaliumbichromat und Silberacetat*, bei denen für Leitfähigkeitsmessungen bei stärkster Rührung im besonders konstruierten App. (Elektroden in Seitenröhren des Rührgefäßes) zur Anwendung kam, ist nun, daß die Krystallisation aller dieser Stoffe dem Quadrat der Übersättigung proportional verläuft. Der Temperaturkoeffizient in allen untersuchten Fällen betrug ca. 1,5—1,6 zwischen 0 und 10°. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist in allen Fällen bei gleicher Oberfläche u. gleichem Gefälle bedeutend größer als diejenige der Krystallisation. An isomorphen Salzpaaren konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit verschiedener Stoffe verschieden, d. h. eine spezifische Eigenschaft derselben ist. In allen Fällen geht dem eigentlichen normalen Krystallisationsvorgang ein rasch verlaufender Vorgang voraus, der in einer Verarmung der Lsg. besteht, und der als Adsorptionsvorgang angesprochen wurde. Die Salzmenge, welche durch den ersten Vorgang der Lsg. entzogen wird, ist eine Funktion der Konzentration, und zwar dieser annähernd proportional. Es wurde gezeigt, daß alle Theorien, die eine gesättigte Schicht am Krystall während der Krystallisation annehmen, mit den gefundenen Tatsachen unvereinbar sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 470—500. 3/9. [Mai.] 640. 24/9. Jena. Mineralog. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

Robert Marc, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen.* Zunächst eine gedrängte Wiedergabe der Resultate aus voranstehender Arbeit. Dann aber wird noch weiter von dem *Einfluß von Zusätzen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Kaliumsulfat* berichtet. Besonders klar gestalteten sich die Verhältnisse bei *Zusatz von Farbstoffen*. Nicht anfärbende Stoffe wie Methylenblau beeinflussen

die Krystallisationsgeschwindigkeit wenig, schwach anfärbende wie Campecheholzextrakt und Patentblau mehr, und stark anfärbende Farbstoffe, selbst in geringer Menge, 0,02—0,03 g Farbstoff in 100 ccm verhindern die Krystallisation fast vollständig. Mit Chinolingelb und Ponceaurot erhält man selbst nach 6—7 Stdn. noch keine meßbare Abscheidung, Bismarckbraun gibt eine nach 3 Stdn. erst meßbare Krystallisation. Auch auf den Krystallhabitus ist der Farbstoffzusatz von entscheidendem Einfluß. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 679—82. 15/9. [25/5.*] Jena.)

LEIMBACH.

F. Haber und Z. Klemensiewicz, Über elektrische Phasengrenzkraft. Der Inhalt vorliegender Arbeit wird im Original etwa so zusammengefaßt: Es wird die Theorie der Kräfte entwickelt, welche durch SS. und Alkalien an den Grenzen elektrolytisch leitender Wasserphasen geweckt werden, und an der Phasengrenze Glas-W. bei 20 und 90° und an der Phasengrenze Bzl.-W., Toluol-W. und m-Xylol-W. bei 20° geprüft. Die Prüfung ergab in allen Fällen die Bestätigung der theoretischen Gesetzmäßigkeit, deren wesentliches Kennzeichen darin gelegen ist, daß die Phasengrenzkraft sich wie die Kraft an einer umkehrbaren Wasserstoff- oder Sauerstoffelektrode diesseits und jenseits des neutralen Punktes mit dem Logarithmus der Acidität, bezw. Alkalität verändert. Die Beobachtung der Phasengrenzkraft ist im Falle des weichen Glases so bequem, daß man ein acidimetrisches Titrationsverf. auf diese Kräfte begründen kann. Die physiologische Bedeutung der Erscheinungen wird erläutert, wobei sich als besonders nahegelegene die Anwendung der gefundenen Tatsachen zur Deutung des Verhaltens des tierischen Muskels erweist. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 385—431. 3/9. [28/1.*] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

Richard Lorenz, Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. (6. Mitteilung.) (Vgl. S. 331.) Der Vf. stellt nochmals die Haltepunkte der Polarisationsentladungskurve an Platinelektroden zusammen u. erörtert die Gründe, die ihn zur Annahme von gleich viel verschiedenen *Platinooxyden* und Oxyhydraten führten. Die Anzahl dieser Verbb. ergibt sich zwischen 0 und 1,95 Volt zu 16, von denen vorläufig allerdings nur 6 sicher nachgewiesen sind. Verss. mit **Percy E. Spielmann** und **N. Konstantinow** machen es jedoch wahrscheinlich, daß auch den edleren Potentialen bestimmte höhere Oxyde zukommen. Die Ausbildung höherer Potentiale steht im Zusammenhang mit der Anwesenheit von komplexen Platinanionen an der Anode, wie aus Messungen von Zersetzungsspannungen hervorgeht.

An Bleielektroden stimmen Lade- u. Entladepotential durchaus nicht überein. Zur Erzielung einer bestimmten Entladespannung ist eine wesentlich höhere Spannung des polarisierenden Stromes erforderlich. Diese Erscheinung kann als Überspannung angesprochen werden.

Auch aus der Stromdurchgangskurve oder Zersetzungsspannungskurve kann die B. von Verbb. auf der Elektrode geschlossen werden. Die benutzte Methode unterscheidet sich von dem üblichen Verf. zur Aufnahme von Zersetzungsspannungen dadurch, daß vor der Steigerung der Spannung vollständige Entladung der Elektrode eintritt. Ein Knickpunkt dieser Stromdurchgangskurve tritt dann ein, wenn die Elektrode auf einen neuen chemischen Vorgang anspricht. Bei Bleianoden stimmen diese Knickpunkte mit den Spannungen, die zu Haltepunkten der Polarisationsentladung führen, überein. Das gleiche wurde für Platinanoden bestätigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 661—66. 1/9. [22/7.] Zürich. Lab. für Elektrochemie u. Physik. Chem. des Eidgen. Polytechnikums.)

SACKUR.

Henri A. Erikson, Die Wiedervereinigung der Ionen in Luft bei verschiedenen Temperaturen. Als Ionisationskammer diente der Hohlraum zwischen 2 konzen-

trischen Hohlkugeln: in der inneren war als Strahlungsquelle ein Radiumpräparat untergebracht. Der Wiedervereinigungskoeffizient α ergibt sich aus der Gleichung:

$$\alpha = K \cdot \frac{Q}{N^2}$$

K ist aus den Dimensionen des App. berechenbar; Q , die von den Strahlen in der Sekunde erzeugte Ionenzahl, wird in der üblichen Weise elektrometrisch bestimmt, und N , die Anzahl Ionen, die im Gleichgewichtszustand vorhanden sind, kann aus der Gesamtladung aller Ionen durch Division durch die Ladung berechnet werden. Die Verss. wurden bei konstanter D. der Luft bei Temp. zwischen -179° u. $+155^\circ$ ausgeführt. Der Wiedervereinigungskoeffizient nimmt mit steigender Temp. ab, u. zwar nach einer Kurve, die bei etwa 250° absol. einen Wendepunkt besitzt. (Philos. Magazine [6] 18. 328—36. August. [2/6.] Lab. von J. J. THOMSON.) SACKUR.

G. Reboul, *Chemische Reaktionen und Ionisation*. Der Vf. will experimentell nachweisen, daß bei *chemischen Reaktionen* ein Freiwerden elektrischer Zentren auftritt. Der zu diesem Zwecke verwendete App. besteht im wesentlichen aus einem Kondensator im Innern einer Glocke, die evakuiert werden kann. Die obere Platte ist mit einem Elektrometer verbunden, der untere Teil des Kondensators besteht aus einer Pt-Kapsel, die von einer ringförmigen Scheibe umgeben ist u. ein kleines Pt-Rohr enthält, das die Kapsel mit einem mit Hahn versehenen Glasbehälter verbindet. Eine der reagierenden Substanzen befindet sich in der Kapsel, die andere, eine Fl., in dem Glasbehälter. Ist die Glocke evakuiert, so genügt ein einfaches Drehen des Hahnes, um die Körper zur Rk. zusammenzubringen. Der Vf. unterscheidet 4 Arten von Rkk.: 1. Rkk. ohne Gasentwicklung im umgebenden Mittel; z. B. Neutralisation von Basen durch SS., Einw. von H_2SO_4 auf W. Das umgebende Gas wird nicht ionisiert, vorausgesetzt, daß kein Aufbrausen, bezw. keine Gasentw. auftritt. 2. Rkk. mit Gasentwicklung oder Aufbrausen; z. B. Einw. von SS. auf Metalle, von W. auf Anhydride, Zers. von *Ammoniumamalgam*. In diesen Fällen werden Ladungen beiderlei Zeichens frei, wobei im allgemeinen positive Ladungen überwiegen. Nach Ansicht des Vfs. ist die Ionisation weniger auf die chemische Rk. als auf das Auftreten von Gasblasen zurückzuführen. 4. Rkk., bei denen das umgebende Mittel eine Rolle spielt; z. B. Oxydationsvorgänge in feuchter Luft (K , Na), Einw. von H_2S auf Metalle, von CO_2 auf CaO , von *nitrosen Gasen* auf Kupfer. Hierbei werden positive und negative Ladungen frei, von denen im allgemeinen die letzteren überwiegen. 4. Reine Gasrkk.; z. B. HCl und NH_3 , H_2S und NO_2 -Dämpfe. Je nach den Verhältnissen, in welchen die Körper miteinander reagieren, treten bedeutende oder schwache positive und negative Ladungen auf. A. Gautier berichtet im Anschluß an diese Mitteilung von einer Erscheinung, die an den *Solfataren* von Neapel beobachtet werden kann. Zündet man im Bereich dieser Solfataren ein Stück Papier an, so steigen sofort Dämpfe in reichlicheren Mengen auf als für gewöhnlich. Man erklärt dies Phänomen durch die Kondensation des Wasserdampfes an den Ionen, die von der Flamme produziert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 110—13. [12/7.*]) RUGGE.

Albert W. Hull, *Die Anfangsgeschwindigkeiten der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 251—59. — C. 1909. II. 786.) BLOCH.

W. M. Thornton, *Die Messung von Dielektrizitätskonstanten durch die Oszillationen von Ellipsoiden und Zylindern in einem Kraftfeld*. Aus dem zu untersuchenden Material werden Ellipsoide oder Zylinder hergestellt, die an einem

Quarzfaden zwischen zwei Messingplatten aufgehängt sind. Die Platten sind verbunden mit einem Wechselstromtransformator. Man beobachtet die Schwingungsperiode des aufgehängten Körpers mit und ohne Feld; daraus läßt sich die Dielektrizitätskonstante berechnen. Auch auf Fl. läßt sich diese Methode anwenden, indem man die Fl. in ein kleines Rohr aus Papier einschließt. Von den erhaltenen Zahlenwerten für K seien folgende mitgeteilt:

Quarz 	4,600	Ebonit	2,79
Quarz \perp	4,5485	Bernstein	2,80
Flintglas: $\Delta = 4,65$	10,64	Elfenbein	6,90
$\Delta = 4,12$	8,52	Canadabalsam	2,72
$\Delta = 3,30$	6,98	Harz	3,09
Paraffinwachs	2,326	Schwefel	4,03
Bienenwachs	4,75	Olivöl	3,16
Schellak	2,49	Paraffinöl: $\Delta = 0,885$	2,55
Guttapercha	4,43		

(Proc. Royal Soc London. Serie A. 82. 422—47. 26/7. [11/3.*] Newcastle-upon-Tyne. ARMSTRONG College.) BUGGE.

J. A. Pollock, A. B. B. Ransclaud und E. P. Norman, *Die Diskontinuität des Potentials an der Oberfläche glühender Kohlen*. Infolge der Ausstrahlung von Ionen an heißen Oberflächen muß an diesen eine diskontinuierliche Potentialänderung auftreten. Die Vf. haben diese für glühende Kohlen gemessen, die einer kalten Oberfläche in Luft gegenübergestellt wurden. Die Methode ist früher beschrieben worden (Philos. Magazine [6] 17. 366; C. 1909. I. 1140). Für den stromlosen Zustand ergab sich, daß die Potentialdifferenz mit steigender Temperatur erst langsam, dann sehr rasch wächst u. von dem Abstände der Elektroden unabhängig ist. Für die höchste untersuchte Temp. von 3700° absol. betrug sie fast 17 Volt. Die glühende Kohle lud sich stets positiv auf. Ein glühender Eisen- und Platindraht läßt sich negativ auf, ein Nernstfaden dagegen positiv. Nach einer Formel von RICHARDSON (Phil. Trans. Royal Soc. A. 201. 497. 1903) berechnen sich höhere Werte, als gefunden wurden. Die Geschwindigkeit, mit der die Elektronen von der glühenden Kohle fortgeschleudert werden, kann für 3375° absol. zu 1,5·10⁸ cm und für 3690° zu 2,5·10⁸ cm berechnet werden. (Philos. Magazine [6] 18. 229—43. August 1909. [28/11. 1903.] Physical Lab. University of Sidney.) SACKUR.

Georges Moreau, *Über die Diffusion der Ionen durch Metalle*. (Vgl. S. 100.) Es wird ein Vers. beschrieben, der beweist, daß negative Flammenionen leicht in stände sind, erhitzte Metallscheiben zu durchdringen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional der Druckdifferenz der Ionen auf beiden Seiten der Metallscheibe, die sich also verhält wie eine poröse Scheidewand zwischen zwei Gasen von verschiedenem Druck. Die Geschwindigkeit variiert ferner je nach der Natur des Metalles, der Dicke der Scheibe u. der Temp., auf die sie erhitzt wird. Sie wurde bestimmt für Pt, Ni, Co, Fe und Messing bei Temp. von 510—860°. Besonders durchlässig erwiesen sich Blättchen aus Platin und Nickel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 118—20. [12/7.*].) BUGGE.

W. G. Cady und G. W. Vinal, *Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden*. Zweite u. dritte Mitteilung. (I. Mitteilung s. CADY u. ARNOLD, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 383; C. 1908. I. 197.) Es wird die Apparatur zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen zwischen Glimmlicht und Bogen beschrieben. Man kann dabei entweder Wechselstrom oder Gleichstrom verwenden.

Es wird eine Reihe von Verss. beschrieben, die unter Benutzung von Glühlampen u. Hitzdrahtampèremetern einige der Wrkgg. dieser hochfrequenten Ströme und ihrer höheren Partialschwingungen zeigen. Unter günstigen Umständen lassen sich 66% dre Energie, die der Entladung zugeführt wird, in oszillierende Ströme umwandeln. Die in den meisten Fällen beobachtete Frequenz der Grundschiwingung war von der Größenordnung einer Viertelmillion. Es werden die Wrkgg. von Veränderungen der Kapazität, der Selbstinduktion und der Stromstärke im Entladungsstromkreis beschrieben. Mit Hilfe eines abgestimmten Resonanzkreises wurde das Vorhandensein und das Intensitätsverhältnis einer großen Anzahl hoher Partialschwingungen untersucht. Beobachtungen über Dämpfung waren schwierig anzustellen. Sie lassen aber darauf schließen, daß die Schwingungen ungedämpft sind. Es wurde die Menge der bei jedem Kreislauf in der Bogenphase an der Kathode verflüchtigten Materie gemessen. Wenn eine Kapazität und eine Selbstinduktion zur Entladung parallel geschaltet werden, so werden die Schwingungen verringert. Es werden Verss. beschrieben, welche die Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen seitens der Entladung und seitens der ihr nächst benachbarten Teile des Stromkreises veranschaulichen. (Physikal. Ztschr. 10. 569—76. 1/9. 623—30. 15/9.; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 89—102. August. 239—50. September. [3. u. 11/6.] Middletown, Conn. SCOTT Lab. of Physics. WESLEYAN Univ.) LEIMBACH.

H. V. Gill, *Über eine neue Art von Glühlicht, das von Palladium in Vakuumröhren ausgeht.* Erhitzt man bei einem Druck von 0,15 mm in einer Vakuumröhre durch einen elektrischen Strom ein *Palladiumblättchen*, so bemerkt man, wenn das Metall weißglühend ist, ein purpurfarbenedes Glühlicht, das um das heiße Pd herum auftritt. Ein magnetisches Feld ist ohne Einfluß auf die Lichterscheinung. Erwärmt sich die Wandung der Röhre, so verschwindet das Glühlicht. Kühlt man die Röhre mit W., so kann man das Licht unbegrenzte Zeit erhalten. Wahrscheinlich hängt das Auftreten der Lumineszenz ab von der Ggw. von Gasen, die aus dem heißen Pd stammen. Das Spektrum der Residualgase zeigte vor allem die Linien von H und CO. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 464—76. 26/7. [13/5.*] Cambridge. DOWNING College.) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die Elektrochemie des Lichtes.* VII. *Die Theorie der Solarisation.* (vgl. S. 3.) Geht man von ABNEYS Theorie aus, daß oxydierende Substanzen die Umkehrung des Bildes erleichtern, und Reduktionsmittel sie verhindern, so sollte unterbromige S. die Solarisation begünstigen. Demgegenüber erweist sich jedoch eine verd. Lsg. der S. als fast unwirksam, während eine konzentriertere Lsg. ein besseres normales Bild entstehen läßt, als man sonst erhalten könnte, da sie sich als ein ausgezeichnetes Mittel zur Entfernung von Schleiern bewährte. Durch weitere Unterss. konnte aber festgestellt werden, daß während der Exposition im Film vorhandene Oxydationsmittel eine bessere, entwickelte, umgekehrte Platte entstehen lassen, und daß Depolarisatoren zwar nicht die Umkehrung verhindern, wohl aber eine Maskierung derselben herbeiführen. Hiernach ist die Oxybromidtheorie zu verwerfen; u. tatsächlich lassen sich auch alle Erscheinungen durch die Annahme, daß alle latenten Bilder hauptsächlich nur aus Silber und Halogen bestehen, erklären, wenn man gewissen, durch den Grad der Exposition bestimmten Zwischenstufen von Halogensilberverb. einige besondere Eigenschaften zuschreibt. Wenn nämlich das Licht auf Silberhalogenid wie ein Strom oder ein ziemlich schwaches Reduktionsmittel wirkt, dann wird bei der Exposition das Silberhalogenid durch alle möglichen Reduktionsstufen geführt werden; ein ziemlich starkes Reduktionsmittel (Entwickler) läßt aber das Halogenid nicht alle Zwischenstufen erreichen u. kann gewisse Silberhalogenide schneller reduzieren als andere,

die halogenärmer sind. Der erste Teil dieses Salzes bedeutet nur die Anwendung der GROTHUSschen Theorie auf diesen speziellen Fall; für den anderen sind chemische Analogien bekannt.

Nach TRIVELLI muß man nun zwischen Entwicklungsgeschwindigkeit u. Lichtempfindlichkeit einer Platte unterscheiden; erstere ist für die unexponierte Platte bei Anwendung eines gewöhnlichen Entwicklers u. natürlich auch für metallisches Ag gleich Null, hat aber für die belichtete Platte einen bestimmten Wert, der mindestens ein Maximum zwischen den beiden Nullpunkten aufweisen muß; sobald also die B. von metallischem Ag auf einer Platte beginnt, muß die Kurve aus den Koordinaten: Zus. des Halogenids—Entwicklungsgeschwindigkeit einen Knick erhalten. Je nachdem nun der Expositionsgrad — d. h. der während der Exposition durch die Lichtintensität an einer bestimmten Stelle der Platte hervorgerufene Grad der Reduktion des Silberhalogenids, der irgendeine direkte Funktion der Intensität des Lichtes ist — der hohen Lichter oder der tiefen Schatten auf dem Maximum der Entwicklungsgeschwindigkeit für einen bestimmten Entwickler liegt, werden die Lichter schneller als die Schatten oder diese schneller als jene entwickelt; im ersteren Falle erhält man ein Negativ, im anderen ein Positiv oder ein umgekehrtes Bild. Bei kleinen Differenzen der Entwicklungsgeschwindigkeiten entsteht ein ziemlich gleichmäßig verschleiertes Bild. Hiernach ist es leicht verständlich, daß man bei gleicher Exposition durch verschiedene Entwickler, bei gleichem Entwickler durch verschiedene Expositionszeiten negative oder positive Platten erhalten kann.

Die Wrkg. eines Depolarisators während der Exposition erklärt sich dann so, daß die durch denselben bedingte große Reduktionsgeschwindigkeit die Intensität des Silberbildes so verstärkt, daß dieses das entwickelte umgekehrte Bild verdeckt. Das normale Silberbild, das durch HNO_3 vernichtet werden kann, verursacht auch die zweite Umkehrung. Jede Ursache einer Verstärkung des Silberbildes wird die Sichtbarmachung der ersten Umkehrung erschweren; da Silberchlorid vom Licht so leicht zu metallischem Silber reduziert wird, kann man mit Chlorsilbertrockenplatten auch nur sehr schwierig eine Umkehrung erzielen. Ein Oxydationsmittel wird die Reduktion des Silberhalogenids verzögern und daher ein deutlicheres umgekehrtes Bild entstehen lassen. In ähnlicher Weise ist auch der Einfluß einer zweiten Exposition oder einer Belichtung während des Entwickelns zu erklären. Der sogenannte HERSCHELsche Effekt kann ebenfalls durch die chemische Lichtwrkg. gedeutet werden; denn in einem geschlossenen Raum wird bei einer Belichtung von Halogensilber ein der Lichtwrkg. entsprechender Gleichgewichtsdruck des abgespaltenen Halogens bestehen, der bei einer Veränderung der wirkenden Lichtart selbst so verändert werden kann, daß unter geeigneten Bedingungen eine Umkehrung eintreten kann. Die Diffusionsmöglichkeit des Halogens hat auch für andere Erscheinungen eine große Bedeutung. Eine grobkörnige Bromsilbergelatineplatte sollte die Diffusion des Broms in das Innere der Schicht zulassen u. damit eine Reduktion erschweren, was mit einer Erleichterung der Umkehrung gleichbedeutend ist; diese Überlegung wird durch den Vers. bestätigt. Der CLAYDENSche Effekt dürfte eine maskierte Umkehrung sein. (Journ. of Physical Chem. 13. 449 bis 468. Juni. CORNELL Univ.)

FRANZ.

B. D. Kleeman, *Die Ionisation in verschiedenen Gasen durch sekundäre γ -Strahlen* (vgl. S. 171). Die sekundären γ -Strahlen haben sich im allgemeinen als weicher als die primären γ -Strahlen erwiesen. Dies ließ vermuten, daß die *Ionisation der Gase* je nach ihrer Erzeugung durch primäre oder sekundäre Strahlen Verschiedenheiten zeigen würde. Der Vf. hat daher die Ionisation durch sekundäre γ -Strahlen (von 30 mg RaBr_2) für folgende Gase und Dämpfe gemessen: *Luft, Sauerstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, Ammoniak, Acetylen, Diäthyläther, C_6H_{11} ,*

C_2H_4O , Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd, Äthylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Nickelcarbonyl, Methylbromid, Äthylbromid, Methyljodid, Äthyljodid; Wasserstoff. Als Radiatoren dienten Zink, Kohlenstoff und Blei. Den Ionisationswerten, die tabellarisch mitgeteilt werden, liegt als Einheit der Ionisationsbetrag für Luft zugrunde. Die Ionisationswerte der ersten Gruppe (Luft—Tetrachlorkohlenstoff), also von Gasen, deren Moleküle H-, C-, N-, O-, S-, Cl-Atome enthalten, stimmen überein mit den Ionisationsbeträgen bei Anwendung von Primärstrahlen, einerlei, ob Zn, C oder Pb als Radiator dient. Für Gase mit Atomen von höherem At.-Gew. als das des Cl (= Gruppe 2) ist die Ionisation durch sekundäre γ -Strahlen größer als die durch Primärstrahlen; hierbei ist der Unterschied um so erheblicher, je höher das At.-Gew. des „schweren“ Atoms im Gasmolekül ist. Am größten ist die Ionisation für Sekundärstrahlen aus C, am kleinsten für solche aus Pb. Eine dritte Gruppe bildet der Wasserstoff, bei dem die Ionisation durch Sekundärstrahlen kleiner ist als bei Anwendung von primären γ -Strahlen. Die Strahlen aus C ergaben die größte Differenz, die aus Pb die kleinste. Die Ionisation ist also für die Gase der ersten Gruppe unabhängig von der Durchdringungsfähigkeit der Strahlen, während sie in den anderen Fällen mit der Durchdringungsfähigkeit abnimmt, bezw. wächst. Die theoretischen Folgerungen aus diesen Resultaten, die verglichen werden mit den Ergebnissen mit X-, α - und β -Strahlen, müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 353—77. 30/6. [29/4.*] Cambridge. Emmanuel Coll.)

BUGGE.

L. Vanino und E. Zumbach, *Über die Bologneser Leuchtsteine*. A. Zur Chemie der Bologneser Leuchtsteine. Die Vff. studierten, welche Prodd. sich bei der Herst. der Leuchtsteine durch Erhitzen von *Erdalkalioxyden* mit Schwefel bilden, und fanden, daß diese Leuchtsteine Polysulfide vorstellen. Kocht man nämlich den aus Sulfat und Kohle dargestellten Leuchtstein, z. B. das Prod. aus $CaSO_4$ u. Kohle, mit Sodalg. u. versetzt das Filtrat mit Säure, so bleibt es mangels Gehalt an Polysulfiden klar. Erwärmt man dagegen die aus Oxyd und Schwefel hergestellte M. mit Natriumcarbonat, so scheidet sich auf Zusatz von SS. Schwefel ab. Freier S kann in der Leuchtmasse nicht enthalten sein, da sie beim Ausschütteln mit CS_2 keinen S an diesen abgibt. Die Polysulfide nehmen einen wesentlichen Anteil an der *Phosphorescenz der Leuchtmassen*. Glüht man $CaSO_4$ mit Kohle, bis die M. rein weiß und frei von Polysulfiden ist, und verarbeitet sie auf einen Leuchtstein, so ist ein Leuchteffekt an diesem kaum wahrzunehmen. Dagegen ist bei Steinen aus $CaO + S$, die also polysulfidhaltig sind, stets guter Leuchteffekt vorhanden. — Der Schwefelgehalt gut phosphoreszierender Steine ist auffallend gering. Entsprechend zeigten die Verss., daß bei mehr Zusatz von Schwefel der Schwefelverlust größer ist, u. daß der mit weniger S hergestellte Leuchtstein besser phosphoresciert. Der Gehalt an S kann demnach nicht das ausschlaggebende Moment sein, sondern eine geringe Menge S, als Polysulfid in überschüssigem CaO eingebettet. So zeigten Massen, mit Calciumpentasulfid hergestellt, großes Leuchtvermögen. Bei den schwarzen, nicht phosphoreszierenden Schlacken konnten die Vff., entgegen der Annahme von LENARD u. KLATT (Ann. der Physik [4] 15. 225. 425. 633; C. 1904. II. 1531. 1692; 1905 I. 333) keine Polysulfide nachweisen. — Auch bei Anwendung von überschüssigem $Ca(OH)_2$ wurden gute Resultate erzielt, für die Strontium- und Bariumpräparate waren aber Thiosulfate und Carbonate bessere Ausgangsmaterialien.

Schon sehr geringe Mengen von Metallen (Cu, Pb, Mn, Bi, Th u. Tl) sind von Einfluß auf die Phosphorescenz. Den besten Leuchteffekt liefert z. B. ein Gehalt von 0,000135 g Bi auf 1 g der M. Bi ist 29,18 mal wirksamer als Mn. Die mit Bi- und Tl-Zusätzen hergestellten Massen klingen besonders langsam ab. Von farb-

losen, als Schmelzmittel dienenden Salzen sind von günstigem Einfluß Na_2SO_4 und Li_2CO_3 , mehr als K_2SO_4 , wohl wegen ihres niedrigeren Schmelzpunktes. Ein zu großer Zusatz eines Salzes kann die Wrkg. vollständig vernichten, z. B. bei einer M. aus 40 g SrCO_3 , 6 g S der Zusatz von 12 g statt 2 g Li_2CO_3 .

B. Zur Luminescenz. Die Leuchtmassen zeigen in der Wärme ein größeres Lichtausstrahlungsvermögen. Schon die Handwärme läßt das erkennen. Werden die Partikelchen im Dunkeln auf eine h. Platte geworfen, so glimmen sie hell auf. Das Leuchten durch Wärme tritt bei Kalkphosphoren bei 34° ein, Strontium- oder Bariumpräparate leuchten nach vollkommenem Abklingen beim Erwärmen kaum oder gar nicht. Dies Leuchten, die *Luminescenz*, zeigt sich besonders schön bei Anwendung von fl. Agenzien und vor allem bei vorangegangener Wärmezufuhr, z. B. wenn man die dem Licht ausgesetzten Massen mit h. W., Bzl., Amylalkohol, Glycerin, SS., Anhydriden, Basen u. Salzlsgg. übergießt. Auch die nicht belichteten Kalk- und Strontiumphosphore können auf diese Weise zum Aufleuchten gebracht werden, besonders schön mit h. H_2SO_4 , die Kalkphosphore erstrahlen in azurblauen, die Strontiumphosphore in smaragdgrünen, die Bariumphosphore in hell orangefelbem Licht. Man kann so durch *chemische Agenzien einen Leuchteffekt erzielen*, der den mit der Quecksilberlampe hervorgerufenen weit übertrifft (Vorlesungsvers.). In der Kälte reagieren H_2SO_4 und konz. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg., P_2O_5 und W. *Phosphor-pentoxid* leuchtet auch im Dunkeln beim Benetzen mit W. Ebenso wirken CaO , entwässertes CaCl_2 , Calciumhydrür, Substanzen, die sich unter starker Erhitzung mit W. vereinigen oder W. anziehen, sowie Chlorkalk mit W. verrieben. Bariumpräparate verhalten sich träge. Leuchtsteine, die sich gegen Tageslicht scheinbar unempfindlich verhalten, zeigten, mit konz. SS. behandelt, schönen Leuchteffekt, dagegen nicht Phosphore, die niemals dem Zutritt von Lichtstrahlen ausgesetzt waren. — Die Kalkphosphore reagieren immer am promptesten, die *Erdalkalisulfide* sind mit steigendem Atomgewicht schwerer anzuregen. Für das kurzweilige Violette scheinen die günstigsten Bedingungen vorzuliegen, bei grünem u. rotem Licht kann die durch chemische Rk. zugeführte Wärme die Belichtung nicht ersetzen. Bei der Einw. von SS., die mit H_2S -Entw. verbunden ist, dürfte der Effekt auf Chemiluminescenz, bei der Rk. mit h. W. auf Thermoluminescenz, bei härteren Strontium- u. Bariumpräparaten auch auf Triboluminescenz zurückzuführen sein.

C. Über Leuchtsteinkompositionen. Der Leuchteffekt bei gelb leuchtenden Phosphoren wird durch Zusatz von Thorsalz begünstigt. Beim Verreiben zeigt sich ein Nachlassen des Effekts, offenbar infolge Zerstörung des Krystallgefüges, was nicht in Einklang damit steht, daß in den Leuchtsteinen feste Lsgg. vorliegen. Ein orangerot leuchtender, schnell abklingender Phosphor entsteht aus 40 g BaCO_3 , 6 g S, 1 g Li_2CO_3 und 2 ccm RbNO_3 -Lsg. (0,5:100 H_2O) nach Belichtung mit Mg oder besser mit der Quecksilberlampe. Ein tief orangeroter Leuchtstein von krümeliger Beschaffenheit, der langsam abklingt, entsteht aus 40 g BaCO_3 , 6 g S, 1 g Li_2CO_3 , 0,02 g Na_2CO_3 und 0,47 g Rb_2CO_3 . — Das Gelingen der Darst. ist auf das genaueste abhängig von den verwendeten Substanzen, ihren Mengenverhältnissen, ihrer gegenseitigen Beeinflussung und von der Glühtemp. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 69—86. 5/7. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften München.)

BLOCH.

J. Chaudier, *Beziehung zwischen der elektrischen Doppelbrechung der gemischten Flüssigkeiten und der optischen Doppelbrechung der festen Bestandteile dieser Flüssigkeiten*. Nach MESLIN (S. 146) schwankt die magnetische Anisotropie der gemischten Fll. und die optische Doppelbrechung der festen Bestandteile im gleichen Sinne. Vf. hat diesen Satz bei einer Reihe ähnlicher, gemischter Fll., welche auf ein gleichartiges elektrisches Feld wirken, bestätigt und durch quantitative Messungen vervollständigt, indem er die Bestst. des magnetischen Dichroismus durch die ge-

naueren der Doppelbrechung ersetzt und, um den Einfluß der Fl. selbst auszuschalten, nur die mit ein und derselben Fl. (CS₂) ein Maximum an Doppelbrechung zeigenden aktiven Fl. untersuchte. Von *Mineralien* wurden studiert: Mesitit, Giobertit, Dolomit, Feldspat, Aragonit, Muskovit, Hornblende, Turmalin u. Andalusit. Die Resultate waren folgende. Der elektrische Dichroismus nimmt wie der magnetische ab, wenn die optische Doppelbrechung der festen Bestandteile geringer wird. Das Maximum der elektrischen Doppelbrechung der untersuchten Gemische ist proportional der optischen Doppelbrechung der festen Bestandteile; es wird unmerklich, wenn die optische Doppelbrechung geringer als 0,01 ist. Die magnetische Doppelbrechung folgt dem Gesetz der Proportionalität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 202—4. [19/7*].) DÜSTERBEHN.

T. Martin Lowry, *Eine Methode zur Erzeugung eines intensiven Cadmiumspektrums, zugleich ein Vorschlag zum Gebrauch von Quecksilber und Cadmium als Normalen in der Refraktometrie.* Gegen den Gebrauch von Natrium- oder Wasserstofflicht in der Refraktometrie lassen sich eine Reihe schwerwiegender Bedenken anführen. Mehr zu empfehlen ist es, die sehr scharfen und deutlichen Linien von Quecksilber u. Cadmium als monochromatische Lichtquellen zu wählen, doch fehlt es bisher noch an einer bequemen Methode zur Erzeugung eines reinen Cadmiumspektrums. Der Vf. füllt diese Lücke aus durch Erzeugung eines intensiven Lichtbogens zwischen 2 gegeneinander rotierenden Elektroden, die aus einer Legierung von Cadmium mit Silber bestehen. Da Cd den F. des Ag nur relativ wenig herabsetzt, und sich die Legierungen ebenso wie Silberelektroden abdrehen lassen, so ist die Herst. und Verwendung dieser Elektroden bequem. Das Silberspektrum fällt mit dem Cadmiumspektrum nicht zusammen, so daß eine Undeutlichkeit, wie etwa bei Verwendung von Kupfer-Cadmiumlegierungen, nicht auftreten kann. (Philos. Magazine [6] 18. 320—27. August. Westminster.) SACKUR.

H. E. J. G. Du Bois und **G. J. Elias**, *Der Einfluß der Temperatur und der Magnetisierung auf selektive Absorptions- und Fluoreszenzspektren.* Der wesentliche Inhalt dieser ausführlichen Abhandlung ist bereits referiert worden (Ann. der Physik [4] 27. 233; C. 1908. II. 1847). Die Unterss. wurden an den folgenden Stoffen ausgeführt: Chromalaun, Kalium-Chromoxalat, Kalium-Chrommalonat, natürlicher Smaragd, Chromborat, Rubin, Rubin-Spinell (MgAl₂O₄, durch Chrom rotgefärbt), Kobaltammoniumrhodanat, Praseodymsulfat, Neodymsulfat, Neodymnitrat, Neodym-Magnesiumnitrat, Neodym-Mangannitrat, Bastnäsit (Fluorcarbonat der Cererden), Samariumsulfat, Hussakit (Sulfophosphat von Yttrium, Erbium und Gadolinium), Erbium-Yttriumsulfat, Erbiumnitrat, Uranylkaliumsulfat u. Uranylnitrat. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 87—156. Berlin. BOSSCHA-Lab.) SACKUR.

Howard T. Barnes, *Der absolute Wert des mechanischen Wärmeäquivalents, ausgedrückt in internationalen elektrischen Einheiten.* Die Werte für die Wärmekapazität des Wassers bei Temp. von 5—95° werden tabellarisch (in Joule pro Calorie) mitgeteilt. Unter Zugrundelegung der älteren Clarkzelle (EMK. 1,4342 Volt bei 15°) ergab sich als mittlerer Wert zwischen 5 u. 95° 4,1888 Joule. Neuerdings hergestellte Clarkzellen, bei denen das Quecksilbersulfat im Gegensatz zu früher benutzten Methoden nicht in Berührung mit W. kam, lieferten eine EMK. von 1,4330 Volt bei 15°. Dadurch wird der oben angegebene Wert auf 4,1835 Joule pro Calorie reduziert. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 390—95. 26/6. [27/5*] Montreal. MC GILL Univ.) BUGGE.

H. C. Greenwood, *Eine angenäherte Bestimmung des Siedepunktes der Metalle.* Das zu untersuchende Metall befindet sich in einem langen, dünnwandigen Graphit-

schmelztiegel, der in der vertikalen Heizröhre (aus C) eines elektrischen Widerstands-
ofens aufgehängt ist. Zur Messung der Temp. der äußeren Tiegelwand ist gegen-
über dem unteren Ende des Tiegels ein Seitenrohr so angebracht, daß auf das zur
Temperaturbest. dienende WANNERSche optische Pyrometer nur die Strahlung von
der Tiegelwandung fallen kann. Um dieses Rohr frei von Dampf zu halten, wird
ein Wasserstoffstrom hindurchgeschickt. Man steigert die Temp. langsam und be-
obachtet zugleich die Oberfläche des geschmolzenen Metalles von oben durch ein
absorbierendes Glas. Als Siedetemp. wird die Temp. angenommen, bei welcher
deutliches Aufwallen des fl. Metalles wahrzunehmen ist. Bei Metallen, die sich mit
C verbinden, muß ein mit Magnesiaement gefütterter Tiegel verwendet werden.
Es wurden folgende Siedepunkte bestimmt:

<i>Aluminium</i>	1800°	<i>Blei</i>	1525°
<i>Antimon</i>	1440°	<i>Magnesium</i>	1120°
<i>Wismut</i>	1420°	<i>Mangan</i>	1900°
<i>Chrom</i>	2200°	<i>Silber</i>	1955°
<i>Kupfer</i>	2310°	<i>Zinn</i>	2270°
<i>Eisen</i>	2450°		

(Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 396—408. 26/7. [27/5.*] Manchester. Univ.)
BUGGE.

Anorganische Chemie.

J. M. Van Bemmelen, *Die Kieselsäuren von Tschermak*. (Archives néerland.
sc. exact. et nat. [2] 14. 222—66. — C. 1908. II. 669; 1909. I. 258. 1308.)
GROSCHUFF.

Ludwig Börsch, *Das Bandenspektrum des Bariums und Untersuchungen über
die Struktur der Banden in den Verbindungsspektren von Bariumhalogenverbindungen*.
Das Bandenspektrum des *Bariums* wurde sehr eingehend mittels einer Leuchtgas-
sauerstofflampe, in der Bariumnitrit verdampfte, untersucht. Die Ergebnisse wider-
legen die alte Anschauung von MITSCHERLICH, daß das Bandenspektrum des Ba
sein Oxydspektrum ist. Denn Silber und Gold zeigen ähnliche Bandenspektren bei
Temp., bei denen ihre Oxyde nicht beständig sind, und auch Blei und Antimon
und andere einfache Molekeln besitzen ähnliche Bandenspektren. Auch Barium-
carbonat im Kohlebogen gibt dasselbe Spektrum. — Die Spektren von *Barium-
bromid*, *Bariumjodid* und *Bariumchlorid* wurden in ähnlicher Weise aufgenommen.
Zur Verhütung der Dissoziation des Bromids und Jodids wurde der Flamme das
entsprechende Ammoniumsalz mit Erfolg zugeführt. Beim Jodid konnten wegen
des unscharfen Charakters der Banden keine quantitativen Messungen ausgeführt
werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 297—326.
August. Bonn. Physikalisches Inst. der Univ.) SACKUR.

R. Kremann, *Über die Fortexistenz von Doppelsalzen, im besonderen von Car-
nallit und Schönit, in wässriger Lösung*. In der Literatur ist vielfach die Annahme
verbreitet, daß die Existenz von Doppelsalzen an den festen Zustand gebunden ist,
und daß Doppelsalze bei der Auflösung fast völlig in die Einzelsalze zerfallen
(vgl. NERNST, Lehrbuch der physik. Chemie, S. 502). Der Vf. untersuchte nun, ob
und vor allem bis zu welchen Konzentrationen Anhaltspunkte für die Fortexistenz
solcher Salze in wss. Lsgg. zu finden seien, durch Messung der Ionenkonzentrationen
solcher Lsgg. mittels Leitfähigkeitsmessungen nach KÜMMELL (Ztschr. f. Elektro-
chem. 9. 975; C. 1904. I. 139). Ermittelt man danach zu einer Lsg. von MgCl₂,

bestimmter Konzentration einmal die Konzentration der isohydrischen KCl-Lsg., das andere Mal die Konzentration der isohydrischen NaCl-Lsg., so müßte, falls keine Doppelsalzbildung in der Lsg. eintritt, die aus beiden Verss. ermittelte Cl-Ionenkonzentration der $MgCl_2$ -Lsg. die gleiche sein. Nun bildet $MgCl_2$ ein Doppelsalz mit KCl und mit NaCl. Würden diese beiden Doppelsalze bei der Auflösung und bei weiterer Verdünnung nicht ganz gleichmäßig zerfallen, sondern in der Lsg. noch fortexistieren, und zwar mit verschiedenem Dissoziationsgrad, so werden verschiedene Werte der Cl-Ionenkonzentrationen erhalten werden. Gleiches gilt in bezug auf K_2SO_4 , welches mit $MgSO_4$ Schönit, mit $ZnSO_4$ das Doppelsalz $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4$ bildet. Für den Fall der Fortexistenz der Doppelsalze in Lsg. würden verschiedene Werte der SO_4 -Ionenkonzentration abgeleitet werden können, je nach der Ermittlung derselben aus einer isohydrischen Lsg. von $MgSO_4$ oder $ZnSO_4$.

Die Verss. bestätigen die theoretischen Schlußfolgerungen vollkommen. Während aus höher konz. Lsgg. von $MgCl_2$ als 0,9 äquivalent der Wert der Cl-Ionen bei der Ableitung aus isohydrischen Lsgg. von KCl oder NaCl sich als verschieden erweist, ist er bei schwächeren $MgCl_2$ -Lsgg. der gleiche. Danach existiert oberhalb der Konzentrationen von 0,9 äquivalent Carnallit in wss. Lsg. als solcher, bei geringeren Konzentrationen ist er praktisch vollkommen zerfallen. Ebenso besteht Schönit bis zu Konzentrationen von 0,5 äq. in bezug auf K_2SO_4 als Doppelsalz noch in Lsg. fort. Von dieser Konzentration ab wird der Wert der Sulfationen der gleiche, ob er aus einer isohydrischen Lsg. von $ZnSO_4$ oder $MgSO_4$ bestimmt ist.

Konz. der $MgCl_2$ -Lsg.	Konz. der zugegebenen		Konz. der Cl-Ionen, berechnet	
	KCl-Lsg.	NaCl-Lsg.	aus der KCl-Lsg.	NaCl-Lsg.
3,6 äq.	2,5 äq.	3,0 äq.	1,52	1,16
1,8 "	1,5 "	1,5 "	0,988	0,831
0,9 "	0,654 "	0,75 "	0,466	0,450
0,45 "	0,400 "	0,50 "	0,296	0,292

Konz. der K_2SO_4 -Lsg.	Konz. der zugegebenen		Konz. der SO_4 -Ionen, berechnet	
	$MgSO_4$ -Lsg.	$ZnSO_4$ -Lsg.	aus der $MgSO_4$ -Lsg.	$ZnSO_4$ -Lsg.
1,3 äq.	< 4 äq.	< 4 äq.	< 0,46	< 0,44
1,0 "	3 "	2,7 "	0,44	0,38
0,75 "	2 "	1,8 "	0,41	0,35
0,50 "	1 "	1,0 "	0,31	0,31.

Es dürfte also die „Nichtexistenz“ solcher Doppelsalze in wss. Lsg. kaum als prinzipieller Unterschied gegenüber komplexen Salzen herangezogen werden können. (Jahrb. d. K. K. Geolog. Reichsanstalt 58. 71—78. [Jan. 1908.] Sep. vom Vf. Chem. Univ.-Lab. Graz.)

BLOCH.

B. Kremann und K. Hüttinger, *Über die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen und zur künstlichen Darstellung von Alumin.* $Al(OH)_3$ löst sich in wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$, am besten und raschesten, wenn es frisch gefällt ist, je länger es in wss. Suspension steht, um so schwerer gelingt es, den Sättigungspunkt zu erreichen. Daß die Lsg. keine kolloidale ist, dafür spricht, daß es gelingt, einen genau definierten Sättigungspunkt zu erreichen. Der Grund des Lösungsvorganges liegt zweifelsohne in chemischen Ursachen, am naheliegendsten ist die Annahme der B. von basischen Al-Salzen, Aluminiumhydratosulfaten. Zum Nachweis dieser Annahme ermittelten die Vf. Anzahl u. Zus. der Bodenkörper, die bei mit $Al(OH)_3$ gesättigten Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ verschiedener Konzentration vorliegen. Bei 20, 40 und 60° zeigt die Löslichkeitskurve ein ganz ähnliches Bild, drei sich ganz scharf unterscheidende Teile. Während konz. Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$

nur wenig $\text{Al}(\text{OH})_3$ lösen, nimmt mit sinkendem Gehalt an $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ die Löslichkeit an $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu (*d c*), um bei einer Konzentration von 32% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 20°, bezw. 28% bei 40° und 38% bei 60° ein Maximum *c* zu erreichen. Mit weiter sinkender Konzentration des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nimmt nun die Löslichkeit an $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab (*c b*), u. die Kurve weist bei Konzentrationen von 8,6% (20°), 7,3% (40°) und 8,3% (60°) einen natürlichen Knickpunkt *b* auf. Bei weiterem Sinken der $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration nimmt auch die Löslichkeit an $\text{Al}(\text{OH})_3$ rasch ab (*a b*). Aus konz. Lsgg. scheidet sich im Konzentrationsintervall *c d* als Bodenkörper reines $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit 16 Mol. H_2O aus, aus mittelkonz. Lsgg., dem Intervall *b c* entsprechend, Krystalle der Zus. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, also der in der Natur vorkommende *Alumian*, aus ganz verd. Lsgg. schieden sich geringe Mengen von Krystallen vermutlich eines Al_2O_3 -reicheren Sulfates aus. Durch Messung der Konzentration der H-Ionen einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. vom Prozentgehalt 26,15 einerseits ($C_x = 0,0031$), einer gleich konz. an $\text{Al}(\text{OH})_3$ gesättigten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. andererseits ($C_x = 0,0037$) durch Katalyse von Methylacetat ließ sich zeigen, daß die Hydrolyse der ersteren geringer ist als die der letzteren. Demnach ist $\text{Al}(\text{OH})_3$ eine stärkere Base, als die Base, von der sich *Alumian* ableitet. Die B. von basischen Aluminiumsulfaten, wie *Alumian*, erfolgt wohl durch den Ersatz von Hydroxylgruppen durch den Rest SO_4 im Aluminiumhydroxyd,

welches so schwächer, d. h. weniger elektropositiv wird, z. B.: $\text{Al} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \\ \text{O} \end{array} \text{Al}$.

Durch Best. der Maximaltension verschieden stark entwässerter Proben von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ und des von den Vf. gefundenen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ nach MÜLLER-ERZBACH (Ztschr. f. physik. Ch. 19. 135; C. 96. I. 637) konnte nachgewiesen werden, daß außer diesen beiden Hydraten auch solche mit 12 und 2 Mol. H_2O existieren. Außer *Alumian* mit $12\text{H}_2\text{O}$ existieren nur noch Salze $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SO}_3$ mit 11 und 10 Mol. H_2O , welch' letzteres direkt in anhydriertes Salz zerfällt ohne B. von wasserärmeren Hydraten.

Aus Lsgg. bis zu einem Gehalt von 30,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ scheidet sich unterhalb 0° zunächst Eis aus (eutektischer Punkt). Das Hydrat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ von POGGIALE (Ann. Chim. et Phys. [3] 8. 362) muß instabil sein. Das von MAUS (POGG. Ann. 11. 80) beschriebene Salz $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dürfte keine einheitliche Verb. vorstellen. (Jahrbuch der K. K. Geolog. Reichsanstalt 58. 637—58. 1909. [1908.] Sep. von den Vf.)

BLOCH.

Niels Bjerrum, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Chlorochromisulfate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1597; C. 1906. II. 93, sowie Ztschr. f. physik. Ch. 59. 336; C. 1907. II. 207.) Vf. fand, daß sowohl die elektrische Leitfähigkeit und die Umwandlungsgeschwindigkeit, als auch die Farbe mit der früher aus den genetischen Beziehungen abgeleiteten Auffassung des RECOURASchen Salzes als *Monochloropentaquochromisulfat*, $[\text{CrCl}_5\text{aq}_5] : \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und des Salzes von WERNER und HUBER als *Dichlorotetraquochromihexaquochromisulfat*, $[\text{CrCl}_2\text{aq}_4][\text{Cr}_2\text{aq}_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, im Einklang stehen. — Leitfähigkeit des Salzes von RECOURA in 0,0100-n. Lsg. 140,0 (berechnet aus der Leitfähigkeit des entsprechenden Chromchlorids 138,5), des Salzes von WERNER und HUBER in 0,0098-n. Lsg. 125,0 (berechnet 120,2) bei 25° sofort nach dem Lösen der Salze in W. Die Leitfähigkeiten wachsen mit der Zeit anfangs schnell, passieren (nach ca. 10 Stdn.) ein Maximum und sinken dann asymptotisch auf einen Grenzwert. Die anfängliche starke Steigerung der Leitfähigkeit erklärt sich aus der schnellen Abspaltung des Chlors als Chlorion, die spätere langsame Abnahme durch die darauffolgende, aber sehr viel langsamere vor sich gehende Komplexbindung der Schwefelsäure. Man kann daher in guter Annäherung für die Abspaltung der Chlorionen eine Geschwindigkeits-

konstante aus den Beobachtungen in der ersten Stunde berechnen (Salz von RECOURA 0,0080—0,0039; Salz von WERNER und HUBER 0,0137—0,0065) und durch Vergleich mit den der entsprechenden Chromichloride auf die Konstitution der ersteren schließen (Näheres s. im Original).

Nach Vf. (Danske Vid. Selsk. Skrifter [7] 4. 27 [1907]), sowie HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3017; C. 1907. II. 876) besitzen die Ionen eines Elektrolyten in freiem und (solange sie nur nicht komplex gebunden sind) gebundenem Zustande stets dieselbe Farbe. Die Best des molaren Extinktionskoeffizienten der (mit HCl zur Zurückdrängung der Hydrolyse angesäuerten) Lsgg. mittels Spektralphotometers gibt für das Salz von WERNER und HUBER Werte, die den Mittelzahlen der Werte für das Dichlorotetraquochromium und das Hexaquochromium entsprechen, während die Werte für das RECOURASche Salz davon deutlich abweichen und sich den Werten nähern, welche eine Lsg. des Dichlorochromichlorids infolge der Umwandlung in Monochlorochromichlorid nach 16 Tagen besitzt. Aus der Änderung der molaren Extinktionskoeffizienten mit der Zeit ergibt sich für die Umwandlung von *Dichlorotetraquochromichlorid*, $[\text{CrCl}_2\text{aq}_4]\cdot\text{Cl}$, in n. HCl bei 18° eine Geschwindigkeitskonstante von 0,0016. — *Darstellung von Monochlorochromisulfat*: Dichlorochromichlorid wird in gleiche Teile n. HCl gel. und nach 14 Tagen mit konz. H_2SO_4 gefällt (Ausbeute 30%). (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 140—50. 23/7. [23/5.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Niels Bjerrum und G. Hirschfeldt Hansen, *Untersuchungen über einige aluminium-, eisen- und vanadinhaltige Halogenochromisalze*. (Vgl. vorstehendes Ref.) *Dichlorotetraquochromihexaquochromisulfat*, $[\text{CrCl}_2\text{aq}_4][\text{Cr}(\text{aq}_6)(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, aus 20 g Chrominitrat und 16 g Dichlorochromichlorid, gel. in 25 ccm k. W., mit 10 ccm konz. H_2SO_4 gefällt (Ausbeute 77%, nach Waschen mit Mischung von 20 ccm W. und 10 ccm H_2SO_4 und mit A.). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 kaum W., schm. im geschlossenen Gefäß bei 8-stdg. Erhitzen auf 85°; verliert beim Erhitzen im offenen Tiegel W. und wird dabei allmählich schwerer l. in W., während die H_2SO_4 noch bevor die ersten beiden Mol. W. verschwunden sind, komplex gebunden wird. — *Dibromotetraquochromihexaquochromisulfat*, $[\text{CrBr}_2\text{aq}_4][\text{Cr}(\text{aq}_6)(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, aus 2 g violetter Hexaquochromisulfat in 2 ccm W. und 2,2 g Dibromotetraquochromibromid in 2 ccm 10%ig. H_2SO_4 unter Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 und Kühlung in Eiswasser (Ausbeute 74%). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 kaum W. HCl fällt aus der wss. Lsg. Hexaquochromichlorid und Dibromotetraquochromichlorid. — *Dichlorotetraquochromihexaquoaluminiumsulfat*, $[\text{CrCl}_2\text{aq}_4][\text{Al}(\text{aq}_6)(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, aus 26,6 g Dichlorochromichlorid, gel. in 27 g W. und 3 g verd. H_2SO_4 und 33,3 g Aluminiumsulfat, in 44 g W., unter Zusatz von 30 ccm konz. H_2SO_4 (74% Ausbeute). — *Dibromotetraquochromihexaquoaluminiumsulfat*, $[\text{CrBr}_2\text{aq}_4][\text{Al}(\text{aq}_6)(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, aus 10 g Dibromochromibromid, in 8 g verd. H_2SO_4 und 8 g Aluminiumsulfat, in 10 g W., unter Zusatz von 5 ccm konz. H_2SO_4 (Ausbeute 80%). Verlor über H_2SO_4 an einem Tage ca. 1,5 Mol. H_2O . — *Dibromotetraquochromihexaquoferriisulfat*, $[\text{CrBr}_2\text{aq}_4][\text{Fe}(\text{aq}_6)(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, aus 2,5 g Ferrisulfat, in ca. 3 ccm verd. H_2SO_4 und 4 g Dibromochromibromid, in 3,5 ccm verd. H_2SO_4 unter Zusatz von 2 ccm konz. H_2SO_4 (Ausbeute 57%). Gibt leicht W. ab und färbt sich dabei (sowie beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß) braungelb. — *Dichlorotetraquochromihexaquovanadisulfat*, $[\text{CrCl}_2\text{aq}_4][\text{V}(\text{aq}_6)(\text{SO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}]$, aus k. Vanadisulfatlsg. (9 g Vanadinpentoxyd, gel. in 9 g H_2SO_4 und 18 g W. durch Einleiten von SO_2 als Vanadylsulfat, mit W. auf 40 ccm verd. und elektrolytisch nach STÄHLER und WIRTHWEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3978; C. 1906. I. 180) reduziert) und 13,3 g Dichlorochromichlorid, gel. in 10 ccm W. und 5 ccm verd. H_2SO_4 unter Zusatz von 20 ccm konz. H_2SO_4 (Ausbeute 88%). In fester Form gut haltbar. —

Dibromotetraquochromihexaquovanadisulfat, $[\text{CrBr}_2\text{aq}_4][\text{Va}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit 20 g Dibromotetraquochromibromid, gel. in 16 cem W. und 4 cem verd. H_2SO_4 , ähnlich wie die Chlorverb. hergestellt (Ausbeute 85%). — Diese Verb. sind im Aussehen alle sehr ähnlich; kleine, dicke, rhomboidale oder sechseckige, grüne Blätter mit Winkeln von ca. 60° , leuchten zwischen gekreuzten Nicols auf; in W. ll. Die entsprechenden Titani-, Mangani-, Kobaltverb. und die Chloroferriverb. konnten Vf. nicht darstellen.

Monobromopentaquochromisulfat, $[\text{CrBraq}_5]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hellgrüne, zerrissene, dünne, voluminöse Krystallblätter), nach WERNER und HUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 329; C. 1906. I. 815; von ihnen irrtümlich als Dibromotetraquochromihexaquochromisulfat angesprochen), sowie aus Dibromochromibromid und H_2SO_4 . Verliert über H_2SO_4 kaum W.; die wss. Lsgg. werden durch HCl nicht gefällt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 151—59. 23/7. [23/5.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

P. Goerens, *Über den Einfluß von Fremdkörpern auf das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Vf. gibt unter Benutzung des Beispiels Blei-Zinn-Wismut (vgl. SAHMEN u. v. VEGESACK, Ztschr. f. physik. Ch. 59. 257; C. 1907. II. 5) eine Methode zur räumlichen Darst. ternärer Zustandsdiagramme; man schneidet das Zustandsdiagramm durch eine Schar von Flächen, welche senkrecht zur Konzentrationsebene liegen, zeichnet die hierdurch entstehenden Teildiagramme auf durchsichtige Platten (Celluloidblätter, Glasplatten) u. stellt diese entsprechend zu einem Raumbilde zusammen. In gleicher Weise hat Vf. das *Zustandsdiagramm Eisen-Mangan-Kohlenstoff* ausgearbeitet; Mangan bildet sowohl mit den eisenreichen Krystallen als mit Carbid feste Lsgg.; mit wachsendem Mn-Gehalt wird die Löslichkeitslücke in der Mischkrystallreihe immer kleiner, um schließlich ganz zu verschwinden (vgl. LEVIN und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 136; C. 1905. II. 1316; STADELER, Metallurgie 5. 260; WÜST, Metallurgie 6. 3; C. 1909. I. 826). Nach diesem Typus erstarren auch die Systeme Fe-Cr-C, Fe-Wo-C, Fe-Ni-C und Fe-Si-C. — Nimmt man im *System Eisen-Phosphor-Kohlenstoff* als Komponenten Eisen, Eisenphosphid, Eisencarbid, so hat man ein ähnliches System wie bei Pb-Sn-Bi (vgl. WÜST, Metallurgie 5. 73; C. 1908. I. 1803; GOERENS und DOBBELSTEIN, Metallurgie 5. 561; GERCKE, Metallurgie 5. 604). Nach diesem Typus erstarren ferner Fe-Sn-C, Fe-As-C, Fe-Sb-C. Der Abhandlung sind zahlreiche Diagramme u. mehrere Gefügebilder beigegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 617 bis 634. 1/9.; Metallurgie 6. 531—36. 22/8. und 537—50. 8/9. [24/5.*] Aachen. 16. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsengesellsch. f. angew. physik. Chem. und Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Colani, *Untersuchungen über die Thoriumphosphate*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 59; C. 1907. II. 1773.) Man erhält ein der Uranverb. analog zusammengesetztes *Thoriumchlorphosphat*, $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{ThO}_2 \cdot \text{ThCl}_4$, indem man 2—3 g wasserfreies Thoriummetaphosphat und etwa 40 g wasserfreies ThCl_4 in einem Porzellanschiffchen im CO_2 -Strom zum Schmelzen (aber nicht zu hoch) erhitzt und die M. nach dem Erkalten mit W. behandelt. Weißes, in W. unl. Krystallpulver, nahezu beständig gegen verd. und konz. SS., mit Ausnahme von sd. H_2SO_4 , wird durch schw. Alkalicarbonate sehr leicht angegriffen. Man gelangt zu derselben Verb., wenn man das Thoriummetaphosphat durch ein Alkaliphosphat und die Hälfte des ThCl_4 durch zuvor im HCl-Strom geschm. CaCl_2 ersetzt. — ThBr_4 bildet unter den gleichen Bedingungen mit Thoriummetaphosphat oder einem Alkaliphosphat ein *Thoriumbromphosphat* von der Zus. $3(2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{ThO}_2)\text{ThBr}_4$. Dargestellt wird die Verb. nach der für das Uranochlorphosphat angegebenen Arbeitsweise; wegen der geringen Löslichkeit des Thoriummetaphosphats in ThBr_4 sind auf 2—3 g Phosphat

150—200 g ThBr_4 zu verwenden. Weißes, perlmutterglänzendes Krystallpulver, wird durch HNO_3 selbst im Rohr nur schwer angegriffen.

Durch Erhitzen von Thoriummetaphosphat mit der zehnfachen Gewichtsmenge zuvor im HCl -Strom geschm. Erdalkalichlorids u. Behandeln der erkalteten M. mit schwach salzsäurehaltigem W. erhält man Doppelphosphate, so aus CaCl_2 kleine, weiße Nadeln von der Zus. $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{CaO}$, aus SrCl_2 kleine, weiße Krystalle von der Formel $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{SrO}$. BaCl_2 lieferte nur amorphe Prodd. — Alle diese Verbb. sind optisch-aktiv. — Thorium und Uran zeigen in ihren Verbb. demnach eine auffallende Analogie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 207—10. [19/7.*])

DÜSTERBEHN.

Mirosław Kernbaum, *Chemische Einwirkung der durchdringenden Strahlen des Radiums auf das Wasser*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 705; C. 1909. I. 1464.) Das Auftreten von *Wasserstoffsperoxyd* bei der Einw. der *Strahlen des Radiums* auf *Wasser* war bisher nur qualitativ (mit KJ) nachgewiesen worden. Der Vf. bestimmt jetzt quantitativ die Menge H_2O_2 (mit verd. KMnO_4 -Lsg.), die sich in 30 ccm dest. W. bei 41-tägiger Einw. der Ra-Strahlen gebildet und in W. gelöst hat. Die früher beobachtete Anwesenheit von O rührt, wie nunmehr festgestellt ist, aus der Atmosphäre her; bei genügender Evakuierung des App. tritt praktisch kein O auf. Die Rk. scheint demnach nach folgender Gleichung zu verlaufen: $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$, wobei äußere Energiezufuhr durch die Ra-Strahlen stattfindet. Aus bekannten thermochemischen Daten ergibt sich, daß diese Energiemenge ca. 0,66 Cal. beträgt, wenn während 41 Tagen 165 cmm H entwickelt werden. Wahrscheinlich sind bei dieser Rk. nur die β -Strahlen wirksam, nicht aber die γ -Strahlen. Für die letztere Annahme spricht das negative Ergebnis eines Vers. mit *X-Strahlen*, die 100 Stdn. auf W. einwirkten, ohne daß eine Gasentw. auftrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 116—17. [12/7.*])

BUGGE.

A. S. Eve, *Primäre und sekundäre γ -Strahlen*. BRAGG hat nachgewiesen, daß die sekundären γ -Strahlen in der Einfalls- u. Austrittsrichtung nicht symmetrisch sind (Philos. Magazine [6] 15. 663; C. 1908. I. 1760). Der Vf. hat Verss. mit den γ -Strahlen von *Radium C* und *Uranium X* angestellt und kommt zu folgenden Ergebnissen: Die Intensität der sekundären γ -Strahlen in der Einfallsrichtung wird durch die Variation der Härte der primären Strahlen nur wenig beeinflusst. Die Intensitäten folgen der Reihe der Atomgewichte der Sekundärstrahler. Dagegen wird die Intensität auf der Austrittsseite durch die Härte der Primärstrahlen stark beeinflusst, und hier gilt die Reihenfolge der Atomgewichte nicht. Die Sekundärstrahlung ist eine weiche Strahlung, die γ -Strahlen von Uran X sind härter, aber weicher als die von Ra C. (Philos. Magazine [6] 18. 275—91. August. [15/4.] Montreal.)

SACKUR.

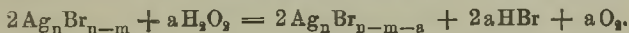
H. Nagaoka, *Über die Struktur der Spektrallinien des Quecksilbers*. In bezug auf eine Reihe von schwachen Linien weichen die Beobachtungen verschiedener Forscher noch voneinander ab; es ist häufig schwer, zu entscheiden, ob die betreffenden Linien reell oder vorgetäuscht sind. Der Vf. arbeitet mit einem HILGERschen Stufengitter von 35 Platten (Auflösungsgrenze ca. 0,012 Angström) und einer ABONS-STRAUBELschen Quecksilberlampe. Die Linien werden zusammen mit den von JANICKI, v. BAEYER und STANSFIELD beobachteten tabelliert. Einige Linien, namentlich 5461 und 4359 Angström, sind äußerst kompliziert zusammengesetzt. Beobachtet man eine zweifelhafte Linie mit dem Stufengitter und der LUMMERSchen Platte, so dürfte ihre Realität bewiesen sein. Manche der schwachen Linien beruhen vielleicht auf Umkehrung, andere sind „Geister“.

Mit Ausnahme einiger Trabanten herrscht auch unter den kompliziertesten

Linien eine gewisse Symmetrie in der Verteilung (Dupletts, Tripletts etc.). Die Regelmäßigkeit zeigt Ähnlichkeit mit dem Zeemaneffekt und läßt sich vielleicht bis zu einem gewissen Grade auf das Vorkommen atomischer Magnetfelder zurückführen. (Physikal. Ztschr. 10. 609—14. 15/9. [2/8.] Tokio. Physik. Inst. d. Univ.; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 479—85. 15/5.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. P. H. Trivelli, *Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Silbersubbromide*. Die bei Einw. von Licht auf Halogensilber sich bildenden gefärbten *Photohaloide* sind nicht als Absorptionsverb. von kolloidem Ag mit Silberhaloid, sondern als *Silbersubhaloide*, Ag_nHal_{n-m} , aufzufassen. Unterwirft man feinkörniges, chemisch reines AgBr einen Monat hindurch bei Lichtabschluß der Einw. einer 30%ig. H_2O_2 -Lsg., so tritt keinerlei Rk. ein, sondern das AgBr bleibt unangegriffen. Kolloides Ag wirkt dagegen auf H_2O_2 katalysierend ein, u. es bilden sich O u. H_2O . Bringt man feinkörniges grünes, blaues oder rotes Photobromid in eine wss. H_2O_2 -Lsg., so erfolgt sofort Rk. unter Entw. von O und B. eines festen Prod., welches sich durch sein Verhalten gegenüber 10%ig. Thiosulfatlsg., NH_3 u. verd. HNO_3 als ein Gemisch von AgBr u. Ag_2O erweist; gleichzeitig tritt schwach saure Rk. auf.

Läßt man die Rk. zwischen H_2O_2 und den Photobromiden langsam verlaufen, indem man die Photobromide mit Gelatine innig mischt, auf Glasplatten ausgießt, trocknen läßt u. die Platten nun bei Lichtabschluß in einem Abstand von 2—3 cm oberhalb je eines Tropfens H_2O_2 befestigt, so zeigt das rote Photobromid ein von dem des blauen und grünen abweichendes Verhalten. Während das rote Photobromid ebenso wie bei schneller H_2O_2 -Einw. zu AgBr und Ag_2O oxydiert wird, und das Reaktionsprod. demnach in verd. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. vollständig l. ist, wird das blaue Photobromid bei langsamer Einw. von H_2O_2 zunächst zu rotem Photobromid, und das grüne zu blauem und alsdann zu rotem reduziert, wie sich durch Behandlung der Reaktionsprod. mit Thiosulfat deutlich nachweisen läßt, indem hierbei nur ein Teil des Prod. gel. wird, u. eine mehr oder weniger dicke schwarze Schicht von metallischem Ag zurückbleibt. Die Rkk. werden verständlich, wenn man dem grünen Photobromid die Formel Ag_nBr_{n-m} , dem blauen die Formel Ag_nBr_{n-m-a} und dem roten die Formel $Ag_nBr_{n-m-a-b}$ zuschreibt. Die Rk. zwischen H_2O_2 u. dem grünen Photobromid verläuft dann nach der Gleichung:



(Chemisch Weekblad 6. 525—30. 17/7. [15/7.*] Scheveningen.)

HENLE.

Louis Kahlenberg und Walter J. Wittich, *Gleichgewicht im System: Silberchlorid und Pyridin*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 12. 283; C. 1908. II. 954.) Die *Löslichkeitskurve des Silberchlorids in Pyridin* hat bei -56° , -22° und -1° Knickpunkte. Bei -56° scheidet sich festes Salz und festes Pyridin zusammen aus; bis -22° besteht der Bodenkörper aus der Verb. $AgCl \cdot 2C_5H_5N$, die oberhalb -22° sehr unbeständig ist; zwischen -22° u. -1° existiert die Verb. $AgCl \cdot C_5H_5N$, die in kleinen, relativ beständigen Nadeln erhalten wird. Die Lsg. enthält in 100 g Pyridin bei -52° 0,70 g, bei -22° 2,75 g, bei -1° 5,60 g, bei 20° 1,91 g und bei 110° 0,12 g Silberchlorid. (Journ. of Physical Chem. 13. 421—25. Juni. Wisconsin. Univ.-Lab. of Physical Chem.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Kupfercarbonate und komplexe Kupfercarbonate*. Bei Zusatz von Na_2CO_3 zu einer verd. Lsg. von $CuSO_4$ (0,05% Cu) wird die Lsg. alkal., wenn 1,61 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. $CuSO_4$ erreicht sind; gleichzeitig ist die Fällung des Cu praktisch vollständig (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1981; C.

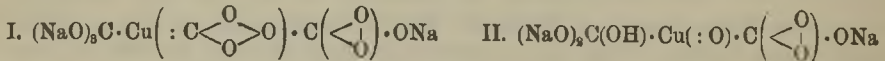
1908. I. 600). Der entstandene blaue Nd. muß daher die Zus. $5\text{CuO}\cdot 2\text{CO}_2$ haben und nach der Gleichung:



entstanden sein, die durch die Menge des entstandenen NaHCO_3 bestätigt wird; er zers. sich beim Erhitzen im feuchten Zustande, kann aber nach dem Trocknen über H_2SO_4 auf 100° erhitzt werden, wobei er schließlich die Zus. $5\text{CuO}\cdot 2\text{CO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erreicht; das in dieser Form grüne Salz wird an feuchter Luft wieder blau. In Berührung mit konz., wss. Na_2CO_3 geht das basische Salz allmählich in $\text{Cu}(\text{OH})_2$ über; andererseits wird es durch wss. NaHCO_3 in Malachit, $2\text{CuO}\cdot \text{CO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, verwandelt, doch verläuft diese Rk. in zwei Stufen, da das Salz zuerst mit blauer Farbe in Lsg. geht.

Die Fällung des wss. CuSO_4 durch NaHCO_3 ist niemals vollständig; sie erreicht ein Maximum von 92—93%, wenn 3 und mehr Mol. NaHCO_3 angewendet sind; der entstandene Nd. enthält etwas durch W. zu entfernendes Alkalisalz und basisches Kupfersulfat, wahrscheinlich $4\text{CuO}\cdot \text{SO}_3$; das gefällte basische Kupfercarbonat hat die Zus. $5\text{CuO}\cdot 3\text{CO}_2$ und enthält nach dem Trocknen bei 100° , wobei es die blaue Farbe behält, $7\text{H}_2\text{O}$. — Ein drittes *basisches Kupfercarbonat*, $8\text{CuO}\cdot 3\text{CO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Waschen des aus der beim Mischen von konz., wss. CuSO_4 und NaHCO_3 entstehenden dunkelblauen Lsg. sich abscheidenden Doppelsalzes $\text{CuCO}_3\cdot \text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; es ist dunkelblau und wird bei 100° grün. Andere in der Literatur beschriebene basische Salze konnten nicht erhalten werden. — Beim Verdünnen der aus konz., wss. CuSO_4 und Ammoniumcarbonat entstehenden tiefpurpurfarbigen Lsg. entsteht ein *basisches Sulfat*, $15\text{CuO}\cdot \text{SO}_3$.

Alle diese basischen Carbonate sind unl. in W. u. in wss. Na_2CO_3 , lösen sich aber etwas in wss. CO_2 und in wss. NaHCO_3 , wobei ein normales Kupfercarbonat oder ein Doppelcarbonat entsteht. Letzteres scheidet sich aus solchen Lsgg. in lichtblauen Krystallen ab, die sich aber in der Mutterlauge nicht wieder auflösen u. durch W. zers. werden; die gel. Substanz muß daher von der auskrystallisierten verschieden sein; wahrscheinlich sind sie im Sinne der Formeln: $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2\text{Na}_2$ und $\text{CuCO}_3\cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ isomer miteinander. Das *Natriumkupfercarbonat* enthält elektropositives Cu, obwohl die Farbe 30-mal so intensiv wie die des CuSO_4 ist. Durch Zusatz von Na_2CO_3 zur Lsg. des Salzes wird das Cu unter Verstärkung der Farbe elektronegativer und reagiert nicht mehr mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Die nun entstandene Verb. wird *α -Cupricarbonate** genannt u. besteht aus einer Vereinigung von $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ mit Na_2CO_3 , wobei vierwertiges Cu direkt mit C verbunden ist (I). Sie oxydiert



Traubenzucker, was durch das lose gebundene Sauerstoffatom in I. zum Ausdruck gebracht wird. Durch überschüssiges NaOH wird es zers.; durch viel überschüssiges NaOH wird aber das gefällte basische Carbonat wieder mit tief violettblauer Farbe gel. In dieser neuen Lsg. ist das *β -Cupricarbonate**, eine Verb. von $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ mit NaOH (II.), enthalten, die ebenfalls Traubenzucker oxydiert u. sich mit Cellulose verbindet. Letztere Verb. wird durch W. zers., ohne daß sich nachher eine Veränderung der Cellulose erkennen ließe. Die *β -Verb.* ist gegen überschüssiges Alkali beständig, während die *α -Verb.* entweder in das krystallinische Doppelsalz

*) Diese Namen sind dem Original ohne Übersetzung entnommen; hierbei ist zu beachten, daß der im Deutschen gebräuchliche Ausdruck Cupri im Englischen Cupric heißt, während in diesen Namen Cupri auf komplexe Verbindungen des vierwertigen Cu hinweisen soll.

oder in Malachit umgewandelt wird; auch das Natriumkupfercarbonat zers. sich ähnlich, und zwar meistens zu Malachit.

Weitere Verss. haben die Formel II. für die β -Verb. bestätigt; doch scheint noch mehr Alkali angelagert zu werden, wobei die Cu:O-Gruppe in die Kupfersäuregruppe Cu(ONa)OH umgewandelt wird; hierauf ist vielleicht die violette Farbe u. die Reaktionsfähigkeit mit Cellulose zurückzuführen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1409—29. August. Harpenden.) FRANZ.

Arthur John Allmand, *Phasengleichgewicht der roten Cupriferosulfate*. In der früheren Abhandlung (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 202; C. 1909. I. 906 [101 mm von oben]) muß es bei der H₂SO₄-Konzentration heißen, bei 25° und einer 10 Mol-norm. statt $\frac{1}{10}$ -n. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 168. 23/7. [18/6.] MUSPRATT Lab. Univ. Liverpool.) BLOCH.

Ernst Cohen, *Eine neue ansteckende Krankheit des Zinns: die Forcierkrankheit*. Die von HASSLINGER (Monatshefte f. Chemie 29. 787; C. 1908. II. 1806) als „eine neue Form von Zinnpest“ beschriebene Zinnkrankheit hat mit der sogenannten Zinnpest nichts zu tun, sondern sie tritt auf als die Folge starker mechanischer Einw., welcher das Metall ausgesetzt war, u. wird deshalb zweckmäßig „Forcierkrankheit“ genannt. Die Krankheit läßt sich auch künstlich sowohl auf chemischem wie auf mechanischem Wege hervorrufen. Läßt man ein Gemisch von KClO₃ und HCl 1 Min. lang bei gewöhnlicher Temp. auf eine Blechplatte einwirken, so erhält man das sogenannte Moiré métallique; spült man nun mit W., reibt mit einem weichen Tuch trocken, drückt die so geätzte Stelle an reines Stanniol an und erhitzt das Ganze auf 184°, so tritt die von HASSLINGER beschriebene Erscheinung auf: das Stanniol wird matt u. kann seinerseits wieder infizierend wirken. Klopf man auf eine neue Blechplatte vorsichtig in schräger Richtung mit dem Hammer, so daß die glänzende Schicht fortgenommen wird, so besitzen die so entstandenen matten Flecken gleichfalls die Eigenschaft, infizierend zu wirken.

Man muß annehmen, daß forciertes Zinn (gewalztes Zinn, Blech, Stanniol) als ein metastabiles System aufzufassen ist, das sich im Zustande der Rekrystallisation befindet. Bei gewöhnlicher Temp. erfolgt der Übergang in die stabilere Form äußerst langsam, durch Temperatursteigerung aber wie auch durch Impfen mit der stabileren Form wird die Geschwindigkeit des Überganges wesentlich erhöht. (Chemisch Weekblad 6. 625—40. 14/8. [20/7.*] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

S. Brussow, *Die Adsorption des Goldes durch Kohle aus den wässrigen Lösungen seiner Verbindungen*. Knochenkohle, Holzkohle, Koks und Retortengraphit sind imstande, Gold aus wss. Goldchloridlsgg. zu adsorbieren, und zwar wurde die Adsorption beobachtet beim Schütteln der Kohle mit der Lsg. des Goldsalzes, beim Filtrieren der Goldlsg. durch die Kohle und bei einfachem Einsenken der Kohle in die Goldsalzlsg. Das Cl des Goldchlorids bleibt bei Einw. der Kohle auf die Lsg. in Lsg.; ob die Spaltung des AuCl₃ vollständig erfolgt, wurde noch nicht untersucht. (Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 5. 137—38. Sept.) HENLE.

A. L. Bernouilli, *Die optischen Konstanten einiger fester metallischer Lösungen*. Die Tatsache, daß Legierungen ein viel kleineres elektrisches Leitvermögen haben als die reinen Metalle, kann auf 2 Umständen beruhen. Entweder ist die Zahl der freien Leitungselektronen eine viel geringere, oder die innere Reibung der Elektronen ist stark erhöht, wie es auch in Gasgemischen der Fall ist (vgl. SCHENCK, Physikal. Ztschr. 8. 239; C. 1907. I. 1531). Die Zahl der freien Leitungselektronen kann man nach DRUDE aus optischen Konstanten berechnen. Der Vf. hat daher

zur Entscheidung dieser beiden Möglichkeiten die Absorptions- u. Brechungsindices für eine Reihe von Legierungen des Silbers, Kupfers und Cadmiums nach einer früher von ihm beschriebenen Methode bestimmt (S. 255) und gefunden, daß die Elektronenzahl im Kubikzentimeter durch die Legierung mit einem anderen Metall nicht verringert, sondern eher etwas vergrößert wird. Die Zunahme des OHMSchen Widerstandes ist daher keinesfalls durch eine Verminderung der Elektronenzahl zu erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 646—48. 1/9. [24/5.*] Aachen. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft.) SACKUB.

R. Schenck, *Über die Abweichungen vom Gesetze von Wiedemann und Franz bei festen metallischen Lösungen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 8. 239; C. 1907. I. 1531.) Aus der kinetischen Elektronentheorie ergibt sich für reine Metalle (α Temperaturkoeffizient der kinetischen Energie, e elektrische Ladung eines Teilchens, T absol. Temp.) das Leitfähigkeitsverhältnis $\lambda/\kappa = \frac{4}{3} (\alpha/e)^2 T$. In den Legierungen, soweit sie feste Lsgg. bilden, sind außer den Leitungselektronen als Träger der kinetischen Energie noch die gel. Mol. zu betrachten. Der Wert des Verhältnisses λ/κ muß daher mit der Konzentration der gel. Mol. steigen oder $\alpha = i\alpha$ gesetzt werden (i Verhältnis der Summe von Elektronen und gel. Mol. zu den Elektronen). Verss., die **Hardebeck** zur Best. des Verhältnisses λ/κ an verd. festen Lsgg. *Silber-Thallium, Silber-Zinn, Kupfer-Nickel, Kupfer-Zinn, Kupfer-Zink, Quecksilber-Cadmium* nach der Methode von **KOHLRAUSCH** ausführte, bestätigen diese Schlußfolgerungen (vgl. auch **BERNOULLI** [vorst. Ref.]). Der Dissoziationsgrad p der Metalle (= Anzahl der freien Elektronen auf ein Metallatom) ergibt sich für Ag zu etwa 0,5, Cd 2,5 bis 3,0, Cu 1. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 648—52. 1/9.; Metallurgie 6. 550—53. 8/9. [24/5.*] Aachen. 16. Hauptvers. d. Deutsch. Bunsengesellsch. f. angew. physik. Chem.) GROSCHUFF.

Antoine Dumas, *Spezifische Wärme der ferromagnetischen Körper; Legierungen von Eisen und Nickel.* Der Vf. arbeitet in dem Gebiet der magnetischen Umwandlung, wo eine Diskontinuität der spezifischen Wärme vorliegt. Die theoretischen Grundlagen werden ausführlich erörtert. Der Vf. arbeitet mit 30—100%ig. Ni-Legierungen, die in einem Nickeldrahtwiderstandsofen erwärmt und nach dem Durchschmelzen des haltenden Pt-Drähtchens in das darunter befindliche Wassercalorimeter fallen. Ein gutes **BECKMANN**sches Thermometer dient zur Messung. Je nach der Temp. der Legierung werden verschieden große Calorimeter benutzt, deren wirksame Wassermenge nach dem Einwerfen der Substanz festgestellt wird. Die Temp. der Legierung wird thermoelektrisch genau gemessen. Der Vf. stellt sich die Legierungen selbst durch Zusammenschmelzen von reinsten **KAHLBAUM**schen Metallen dar (Magnesittiegel in einem Widerstandsofen aus Graphitrohr; Metalloberfläche durch eine dünne Flußspatschicht geschützt). Die Legierungen werden analysiert. Die mittleren spezifischen Wärmen zwischen der Temp. des elektrolytischen Ofens u. 17° werden bestimmt u. die wahren spezifischen Wärmen daraus in der üblichen Weise berechnet. Beim Umwandlungspunkt sinkt die mittlere spezifische Wärme plötzlich u. stark, um nachher wieder stark anzusteigen. Das zweite starke Ansteigen läßt vielleicht die Existenz eines zweiten höher liegenden Umwandlungspunktes vermuten. Die beiden Kurven der wahren spezifischen Wärme vor und nach der Umwandlung müßten sich in der Nähe des absoluten Nullpunktes vereinigen; wo das nicht der Fall ist, werden die Kurven danach korrigiert (s. die Tabelle auf nächster Seite)

Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen bei der Temp., wo der Ferromagnetismus verschwindet, ist dem Quadrat der absoluten Umwandlungstemp. proportional. Der Proportionalitätsfaktor schwankt zwischen 5,5 und $7,2 \times 10^{-8}$.

% Ni	Umwandlungs- punkt	Spez. Wärme		Differenz
		vor der Umwandlung	nach	
100	375° C.	0,1480	0,1198	0,0282
84,19	551° „	0,1600	0,1228	0,0372
70,17	615° „	0,1834	0,1295	0,0539
54,64	550° „	0,1750	0,1310	0,0440
39,40	294° „	0,1486	0,1256	0,0230
28,33	123° „	0,1264	0,1163	0,0101

Der Vf. vergleicht seine Resultate mit denen von OSMOND, der die Umwandlungspunkte nach der Methode der thermochemischen Analyse gefunden hat. Die auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate stimmen genügend miteinander überein. Die Lage der Umwandlungspunkte der Ni-Fe-Legierungen, die dem Mischungsgesetz gar nicht gehorcht, ändert sich mit dem Gehalt an Ni nach einem noch recht wenig bekannten Gesetz. Einem ganz analogen Gesetz folgen die anderen ferromagnetischen Eigenschaften. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 352—84. 15/4. 453—78. 15/5. [März.] Zürich. Phys. Institut des Polytechnikums.)
W. A. ROTHE-Greifswald.

Organische Chemie.

J. Kellner, *Beiträge zur Hydrolyse von Fetten und Ölen. III.* (Vgl. S. 342.) Die Verseifung der Fette nach KREBITZ verläuft analog der Alkaliverseifung tetramolekular. Bei den Verss. verwandte Vf. soviel Kalk, daß alles Fett hätte verseift werden können. In beiden durch vorzeitige Unterbrechung der Rk. erhaltenen, partiell verseiften Fetten ließen sich mit Hilfe von Glycerinbest. keine Mono- und Diglyceride nachweisen. Die Hydrolyse der Fette mit Salzsäure erfolgt mono- und dimolekular. Die Kurve für die Hydrolyse mit HCl deckt sich in ihrem Verlaufe ziemlich mit der Kurve des TWITCHELLSchen Verf. Die Verseifungszahlen von z. B. Palmkernöl, das, S.-Z. 13,4, mit dem gleichen Volumen HCl, D. 1,15, mehrere Stunden gekocht worden war, waren durchweg höher als bei der Verseifung des Öles mit Alkali, so daß wohl neben der Hydrolyse noch eine Anlagerung der HCl stattgefunden zu haben scheint. Der von EISENSTEIN und ROSAUER (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 121) bei der Spaltung von *Preßtalg* im Autoklaven beobachtete Glycerinverlust von 9,08% ist nach Vf. zum größten Teile durch die B. von Mono- und Diglyceriden zu erklären. (Chem.-Ztg. 33. 993. 21/9. Aussig a. E.)
ROTH-Cöthen.

Adolf Rollett, *Über die Alkohololyse des Lecithins.* Verschiedene Fraktionen von *Eigelblecithin* wurden mit Zinn und methylalkoh. HCl mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht, die entstandenen Ester mit PAe. ausgeschüttelt und im Vakuum destilliert. Auf diese Art wurden Ester in einer Ausbeute bis zu 92,6% erhalten, berechnet auf die Formel des Distearyllecithins. Die Verhältnisse beim Ansteigen der Jodzahl der Ester im Vergleich zum Lecithin deuten darauf hin, daß im Lecithinmolekül außer den Fettsäuren noch eine andere Quelle der Jodaddition vorhanden ist. — *Leinölester aus Leinöl.* 30 g Leinöl (KAHLBAUM, Jodzahl 185,0) wurden mit 300 cem 2-n. methylalkoh. HCl u. ca. 50 g granulierten Zinns 6 Stdn. im Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit PAe. ausgeschüttelt, der Auszug mit W. gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum destilliert. Kp. der Ester bei 20 mm 216—236°; Ausbeute 88,3%, Jod-

zahl wieder 185,0. — *Alkoholyse von Lecithin*. 20,5 g von ziemlich unreinem Lecithin (Jodzahl 27,6) wurden mit 105 ccm 2,5-n. methylalkoh. HCl und ca. 30 g Zinn 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Ester mit PAe. ausgeschüttelt. Kp. bei 21 mm zwischen 205 und 235°, Jodzahl 45,6, Ausbeute 70,7%. — 10,8 g besonders reines Lecithin (Jodzahl 69) wie oben (nur mit 30 g granuliertem Zink) behandelt. Kp. der Ester bei 32 mm 218—250°. Ausbeute 91,5%, Jodzahl 86,7. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 210—14. 19/8. [12/7.] Berlin. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Eugen Khotinsky und M. Melamed, *Die Wirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf die Borsäureester*. Diese Rk. verläuft in derselben Richtung, aber viel glatter, wie bei dem Kieselsäureester. Da man hierbei nur einen alkoh. Rest des Borsäureesters durch ein Alkyl, resp. Aryl ersetzen kann, entsprechend der Gleichung: $R \cdot Mg \cdot X + R' \cdot O \cdot B(OR')_2 = R \cdot B(OR)_2 + R' \cdot O \cdot Mg \cdot X$, so erhält man die Alkyl-, resp. Arylborsäureester als Zwischenprod., die leicht durch W. verseift werden können. Die besten Ausbeuten an Arylborsäuren gibt Borsäureisobutylester; zur Darst. der Alkylborsäuren erwies sich dieser nicht als geeignet, da die Alkylborsäureisobutylester nur bei Wasserbadtemp. verseift werden können und sich dabei die sehr unbeständigen Alkylborsäuren vollständig verflüchtigen; es ist vielmehr zweckmäßig, hier den Borsäuremethylester zu benutzen, da die entsprechenden Ester am leichtesten durch W. zu verseifen sind.

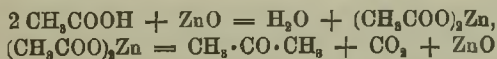
Borsäurepropylester, $B(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_3$, B. aus 4 Tln. Propylalkohol + 1 Tl. Borsäureanhydrid im Autoklaven bei 125—135°, Kp. 172—175°. — *Phenylborsäure*, $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$, B. aus Borsäuremethylester (1 Mol.), an dessen Stelle man auch andere Ester anwenden kann, in 3 Vol. trockenem Ä. + Phenylmagnesiumbromid (1 Mol.) in Ä., Erwärmen auf dem Wasserbade und Zers. durch mit H_2SO_4 angesäuertem W.; aus W., F. 216°. Da der Borsäuremethylester auf das Phenylmagnesiumbromid auch methylierend wirkt, konnte als Nebenprod. auch *Toluol* isoliert werden. — *Borsäureisobutylester* reagierte ebenso; doch wird der *Phenylborsäureisobutylester*, $C_{14}H_{20}O_2B = C_6H_5 \cdot B(OC_4H_9)_2$, durch k. W. nur teilweise verseift u. kann deshalb isoliert werden; fast farblose Fl., Kp._{80—95} 180—187°; wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter B. von Phenylborsäure verseift. Bei dieser Darst. wie auch bei den folgenden darf das Reaktionsgemisch nur 15—20 Min. erwärmt werden, da sich sonst ölige Nebenprod. bilden. — *Borsäureisoamylester* gab dieselben Resultate; doch konnte der Phenylborsäureamylester nicht isoliert werden, da er sich auch unter vermindertem Druck zers. — *m-Tolylborsäureisobutylester*, $C_{15}H_{22}O_2B = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot B(OC_4H_9)_2$; B. aus m-Tolylmagnesiumjodid + Borsäureisobutylester in Ä., Kp.₆₆ 195—207°; gibt beim Verseifen durch längeres Erwärmen mit W. die *m-Tolylborsäure*, $C_7H_7O_2B = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$, krystallinisch, F. 137—140°; wl. in k. W., leichter in w., ll. in A., Ä.; das Ammoniumsalz ist sehr unbeständig u. verliert schon an der Luft NH_3 ; die Säure scheidet beim Erwärmen mit einer ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. metallisches Ag ab; gibt mit einer konz. Quecksilberchloridlsg. *m-Tolylquecksilberchlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. — *Benzylborsäureisobutylester*, $C_{15}H_{20}O_2B = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot B(OC_4H_9)_2$, B. aus Borsäureisobutylester + Benzylmagnesiumchlorid; Fl., Kp.₄₈ 189—196°; gibt bei der Verseifung mit W. die *Benzylborsäure*, $C_7H_7O_2B = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$; krystallinisch, F. 161°; Ammoniumsalz: sehr unbeständig; $Na \cdot C_7H_7O_2B$; weiße, pulverige M., aus W. + A., unl. in A. und Ä. Die S. scheidet aus $AgNO_3$ in wss. Lsg. auch ohne Zusatz von Ammoniak metallisches Ag ab; mit $HgCl_2$ gibt sie *Benzylquecksilberchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl$.

Methylborsäure, $CH_3 \cdot B(OH)_2$, B. aus Borsäureester + Methylmagnesiumjodid in Ä., konnte ihrer großen Unbeständigkeit wegen nicht rein isoliert werden. Bei der Rk. entwickelt sich ein Gas, das an der Luft selbstentzündlich ist, mit grüner Flamme verbrennt, in A. aufgefangen werden kann u. wahrscheinlich *Trimethylbor*,

$(\text{CH}_3)_3\text{B}$, darstellt. Die B. analoger Prodd. konnte sonst nicht beobachtet werden. — *Athylborsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{B} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$, sublimiert sehr leicht bei 40° , schmeckt süß. — *Propylborsäure*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{B} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$, F. $74-75^\circ$, l. in A. und Ä. — *Isobutylborsäure*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{B} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$, weiße Krystalle, F. 104° ; l. in A. und Ä., swl. in k. W.; ist beständiger als die oben beschriebenen SS.; man kann ihre wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. vorsichtig verdampfen, ohne daß sich die ganze Substanz verflüchtigt, und zu ihrer Darst. deshalb Borsäureisobutylester anwenden u. den intermediär gebildeten Isobutylsäureisobutylester mit w. W. vorsichtig verseifen. — *Isoamylborsäure*, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{B} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$, B. analog der der vorigen S.; Krystalle, F. 101° ; l. in A., Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3090—96. 25/9. [25/7.] Genf. Univ.-Lab.) BUSCH.

Julius Tafel, *Elektrolytische Reduktion von Isoamylmethylketon zu Isoheptan*. Das von dem Vf. (S. 510) zur Darst. von KW-stoffen aus Acetessigestern angegebene Verf. kann auch zur Überführung von Isoamylmethylketon in Isoheptan dienen. Statt der bisher benutzten Bleikathode, welche in diesem Falle zu der störenden B. von organischen Pb-Verbb. Veranlassung gibt, findet eine solche aus Cd Anwendung. Die Verss. werden in der Weise ausgeführt, daß in einem mit W. kühlbaren Hohlzylinder aus Cadmium das Keton in wss.-alkoh. H_2SO_4 gelöst und 70 Minuten lang mit 38 Ampère bei $58-60^\circ$ reduziert wird. App. und Verf. entsprechen im übrigen den bei den Verss. mit Acetessigestern gegebenen Vorschriften. Das auf diese Weise gewonnene Isoheptan, C_7H_{16} , zeigte den Kp_{762} . $89-90,5^\circ$ (korr.) u. ging nach dem Schütteln mit wasserfreier H_2SO_4 in der Hauptsache bei $89,3-89,4^\circ$ (Barometerstand 748 mm; korr.) über. — Die Siedepunktangaben von WÜRTZ (LIEBIGS Ann. 96. 370), SCHORLEMMER (LIEBIGS Ann. 136. 257), GRIMSHAW (LIEBIGS Ann. 146. 163) u. von THORPE (Journ. Chem. Soc. London 37. 216) beziehen sich zweifellos auf nicht ganz einheitliche Präparate, während die von PURDIE (Journ. Chem. Soc. London 39. 464), der reines Isoheptan in Händen hatte, mit den Bestst. des Vfs. übereinstimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3146—48. 25/9. [5/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. B. Senderens, *Katalyse der Säuren der Methanreihe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 927; C. 1909. I. 1855, ferner MAILHE, S. 145.) Die B. der korrespondierenden s. Ketone aus den Fettsäuren unter dem Einfluß von Thorerde ist eine allgemeine. So entsteht aus der Isovaleriansäure Dimethyl-2,6-heptanon-4 (Valeron) vom Kp. $163-166^\circ$. — Chromoxyd, Cr_2O_3 , u. Eisenoxyd, Fe_2O_3 , verhalten sich wie die Tonerde; vom Beginn der Rk. an scheint sich die S. ohne intermediäre B. des betreffenden Salzes direkt zu zers. — Mit Kalk bildet die Essigsäure bis 420° Calciumacetat, welches sich oberhalb dieser Temp. hauptsächlich in Propanon zers. Ebenso entsteht aus Isobuttersäure u. Kalk bis 460° ausschließlich Calciumisobutytrat, welches erst bei etwa 500° unter geringer Gasentw. in eine komplexe Fl. übergeht. — Zinkoxyd reagiert wie der Kalk, indessen zers. sich die Zinksalze leichter als die Kalksalze. So beginnt sich das Zinkacetat bei 280° zu zers.; bei 340° ist die Zers.:



eine ziemlich lebhaft. Die Zinksalze der höheren Fettsäuren zers. sich schwieriger und die aus ihnen entstehenden Ketone sind mit wachsenden Mengen pyrogener Prodd. gemischt. — Kupferoxyd u. Cadmiumoxyd verhalten sich wie ZnO , komplizieren aber die Rk. insofern, als sie leicht zu Metall reduziert werden.

Zur Darst. der s. Ketone aus den korrespondierenden SS. eignet sich am besten

die Thorerde, nächst dieser das rote und grüne *Uranoxyd*. Diese Oxyde scheinen mit den Fettsäuren besonders leicht Salze zu bilden und diese sich sehr leicht unter B. von Keton zu zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 213—15. [19/7.].)

DÜSTERBEHN.

O. Makowka, *Ersatz der Ameisensäure durch ihre Ester, insbesondere in ihrem Verhalten zu Bicarbonatlösungen*. Für den Ersatz der Ameisensäure und ihrer fl. Ester zur Herst. von sogenannten Kohlensäurebädern bieten die Ester des *Erythrits* u. *Mannits* den Vorteil fester Körper. Das aus Erythrit mit Oxalsäure entstehende Gemisch von Mono- und Diformiat, das bei Säureüberschuß auch Tri- u. Tetraformiat enthalten kann, ist in k. und besonders w. W. l. und zers. gel. Carbonate und Dicarbonate unter Aufbrausen. Die aus Mannit mit überschüssiger, wasserfreier Oxalsäure, bezw. bei Anwendung von Kondensationsmitteln entstehenden höheren Formiate sind sehr unbeständig; anscheinend erreicht die Stabilität des Molekülkomplexes bei der Einführung von 2 Säureresten ihre Grenze. Bei einem Überschuß von mehr als 2 Mol. S. wird der Prozeß rückläufig, und das Reaktionswasser bewirkt bereits Verseifung, so daß durch Zusatz weiterer Mengen Oxalsäure aus einer konstanten Menge Mannit große Mengen *Ameisensäure*, namentlich durch Dest. unter vermindertem Druck, in konz., krystallisationsfähiger Form erhalten werden können. Bei Ggw. von Kondensationsmitteln erfolgt leicht Zers. der Ameisensäure in CO und H₂O. Für die Darst. der Ester hat sich Durchleitung trockener Luft oder eines indifferenten Gasstromes durch das Reaktionsgemisch von Mannit und Oxalsäure während 5—6 Stdn. bei 100—110° als vorteilhaft erwiesen. Die Ester sind in W. sl. und leicht dissoziierbar. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1601 bis 1602. 6/8. [5/7.])

HÖHN.

David R. Kellogg, *Der Einfluß neutraler Salze auf die Verseifung durch Wasser*. Wie Vf. gezeigt hat (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 403; C. 1909. I. 1468) beeinflußt die Gegw. von neutralem Kaliumchlorid die *Verseifung des Essigsäureäthylesters durch Wasser*, und zwar in einer Weise, die nicht in einfacher Beziehung zur Konzentration des Salzes steht. Es wurde gefunden, daß die Beschleunigung am größten bei einer Konzentration ist, die zwischen 1 und 20% liegen muß, und daß sie negativ wird zwischen 20% und dem Sättigungspunkt. Durch Unterss., die sich über ein weites Konzentrationsbereich erstrecken, soll geprüft werden: 1. welchen Einfluß verschiedene Salze desselben Metalls, u. zwar besonders die Haloide ausüben; 2. wie dasselbe Salz verschiedener Metalle, wie z. B. die Chloride von K, Na, Ba, Ca, Sr etc., wirken; 3. wie ein Wechsel der Temp. und 4. ein Wechsel der Konzentration des Esters die Rk. beeinflußt. Die vorliegende Abhandlung betrifft ausschließlich den *Einfluß von Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid* bei bestimmter Temp. (100°) und bestimmter Konzentration des Esters (0,4021-n.). Die Konzentrationen der Salze schwanken zwischen 0,1- und 4,0-n. Die tabellarisch und graphisch niedergelegten Versuchsergebnisse zeigen, daß der spezifische beschleunigende Einfluß der Salze in nicht zu verd. Lsgg. am größten ist. Je konzentriertere Lsgg. angewendet werden, um so geringer wird der beschleunigende Einfluß, bis er auf Null sinkt und schließlich negativ wird, so daß eine 4-n. KCl-Lsg. den Ester langsamer verseift, als reines W. Kaliumbromid scheint einen etwas schwächeren Einfluß auszuüben, als entsprechend konz. KCl-Lsgg., doch ist der Verlauf der Kurven im allgemeinen derselbe. Der Einfluß von Kaliumjodid ist im allgemeinen bedeutend geringer, als der Einfluß entsprechend konz. Lsgg. von KCl und KBr. Die Beschleunigung ist demnach bei den beständigen der drei Salze am größten.

Über den Mechanismus und die Ursachen dieses beschleunigenden Einflusses lassen sich vorläufig, wie bei vielen anderen katalytischen Phänomenen, nur Ver-

mutungen aussprechen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 886—900. Aug. Ohio State Univ., Physical Lab.)
ALEXANDER.

Jul. Meyer, *Die stufenweise Verseifung der Ester zweibasischer Säuren. II.* Während Vf. in der ersten Abhandlung über den Gegenstand (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 81; C. 1909. I. 1645) die katalytische Verseifung von Estern mehrbasischer organischer SS. und mehrsauriger Alkohole durch verd. SS., bezw. durch Wasserstoffionen bearbeitet hat, soll nun die alkalische Verseifung von denselben Gesichtspunkte aus untersucht werden mit besonderer Berücksichtigung der Frage, ob die entwickelte Theorie auch hier zur Erklärung ausreicht und dadurch ihre Zweckmäßigkeit in allgemeiner Weise dartun kann.

Verseift wurden *Glykolmono- und -diacetat* mittels NaOH, *Glycerinmono-, -di- und -triacetat* mit KOH bei 18 und 25°. Die alkal. Verseifung des Glykoldiacetats entspricht in ihrem Wesen durchaus der sauren Verseifung der symm. Diester, die alkal. Verseifung des Glycerintriacetats entspricht durchaus seiner sauren Verseifung. Ebenso wurden dann mit KOH verseift das *Kaliumsalz des Malonsäuremonoäthyl- und -methylesters*, der *Malonsäurediäthyl- und -methylester*, das *Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonomethyl- und -äthylesters*, der *Bernsteinsäuredimethyl- und -äthylester* bei 18 und 25°, das *Kaliumsalz des E- und V-Camphersäuremonomethylesters* und der *Camphersäuredimethylester* bei 35 und 45°. Die erste Estergruppe, der Malonester, wird rund 100 mal schneller verseift als die zweite, die erste Estergruppe des Bernsteinsäuredimethyl- und des -diäthylesters 10 mal schneller als die zweite. Die alkal. Verseifung der beiden isomeren Camphersäuremonomethylester folgt streng den Gesetzen der bimolekularen Rk., während die Aufspaltung des Dimethylesters komplizierten Gesetzen gehorcht.

Es zeigt sich, daß die untersuchten Ester in zwei Abteilungen zusammengestellt werden können, aber nicht wie bei der sauren Verseifung nach Symmetrie und Asymmetrie, sondern nach ihren chemischen Charakterunterschieden. In der ersten Abteilung sind Ester eines zwei- oder mehrsaurigen Alkohols mit gleichwertigen Hydroxylen, in der zweiten aber Diester einer zweibasischen, symm. oder asymm. gebauten Säure. In der ersten Abteilung trägt die stufenweise Verseifung den Charakter einer einfachen Rk., in beiden Abteilungen aber umfaßt sie verschiedene

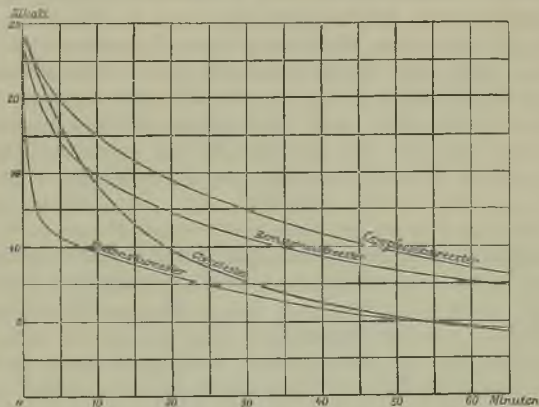


Fig. 45.

Typen von Verbb. Die Tafel (Fig. 45) enthält die alkal. Verseifungen der verschiedenen Diester graphisch dargestellt und zeigt Unterschiede im Verhalten dieser Ester, welche offenbar damit zusammenhängen, daß die Ester unsymm. SS. 4 Verseifungskonstanten haben, je nachdem eine Estergruppe allein oder in Ggw. der anderen verseift wird. Im übrigen ist für die Größe der einzelnen Verseifungskonstanten sowohl der Alkohol, wie auch die S. maßgebend. Je größer in den einfachen Alkoholen die Kohlenstoffkette ist, desto stabiler wird der Ester. Mit dem

Einführen von mehr Hydroxylen aber in den Alkohol steigt k . Je näher die Estergruppen aneinander stehen, mit desto größerer Geschwindigkeit wird die erste Estergruppe abgespalten. Ein ähnliches Verhalten hat sich für die elektrolytische Dissoziation der Dicarbonsäuren ergeben.

Zur einheitlichen Erklärung dieser Tatsachen wurde eine Theorie entwickelt, nach welcher die Verseifung erst durch den Zusammenstoß zwischen Estergruppe und H^+ , bezw. OH^- -Ionen bewirkt wird. Die Anzahl der Zusammenstöße und damit auch die Verseifungsgeschwindigkeit ist bei nichtsymm. Estergruppen verschieden, bei symm. kann sie durch eine im Estermolekül auftretende elektrische Ladung beeinflusst werden. Fungiert der partiell verseifte Polyester als Anion, so muß die Anzahl der Kollisionen bei der alkal. Verseifung infolge der abstoßenden Kräfte zwischen Esteranion und OH^- -Anion verlangsamt werden, was mit den Tatsachen übereinstimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 257–308. 17/8. März. München. Lab. f. angew. Chemie an der Univ., u. Berlin.) LEIMBACH.

Emil Fischer und Erich Flatau, *Optisch-aktive Propylisopropylcyanessigsäure*. Der hauptsächlichste Inhalt dieser Abhandlung ist nach Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin, S. 687, referiert. Nachzutragen ist: *l-Propylisopropylcyanessigsäure*, $C_9H_{15}O_3N$ (Mol.-Gew. 169,12) = $(C_3H_7)_2C(CN)CO_2H$; wurde aus den Mutterlaugen vom Brucinsalz der *d*-Säure als Sirup isoliert u. über das *Morphinsalz* (feine, meist büschelförmig gruppierte Nadeln) gereinigt, oder auch aus dem Racemkörper direkt über das *Morphinsalz* erhalten; die S. enthielt noch etwa 4% des Antipoden. F. 90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2981–89. 25/9. [31/7.] Chem. Inst. d Univ. Berlin.) BLOCH.

E. Letsche, *Abbau der Cholsäure durch Oxydation*. Es gelang bei der Oxydation der *Cholsäure* mit einem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch zu einer wohlcharakterisierten *fünfbasischen Säure* von der Formel $C_{10}H_{22}O_{10}$ zu gelangen. — In 120–130 ccm einer Mischung gleicher Volumina konz. HNO_3 (D. 1,38) und konz. H_2SO_4 trägt man in kleinen Portionen im Verlaufe von $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. 20 g Cholsäure ein, bei einer Temp. von 60–70°, dann erwärmt man in sd. Wasserbade, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen, läßt abkühlen und fügt so lange eiskaltes W. zu, bis noch eine deutliche Fällung entsteht. Das abgesaugte trockene Oxydationsprod. ist eine krümelige, gelblichweiße M., ll. in W., A., Aceton, teilweise l. in Ä., unl. in Bzl., Essigäther, Lg. Der ätherunl. Teil (rein weiß) wird durch vollständige Lsg. in der eben notwendigen Menge h. W. von H_2SO_4 befreit. Beim Abkühlen hyaline Kügelchen, Ausbeute 5 g (aus 20 g Cholsäure). Aus verd. Essigsäure (D. 1,04) feine Prismen. Aus W. tetraedrische Gebilde mit gebogenen Kanten. F. 226° (unkorr.) unter Zers. Zus. $C_{10}H_{22}O_{10}$. Ziemlich ll. in h. W., h. A., wl. in der Kälte. Unl. in Aceton, Chlf, CS_2 , Ä., Lg. Ist eine fünfbasische S. Mol.-Gew. gefunden 355. Ist optisch-aktiv. 0,4415 g Substanz in 96% A. gebunden (D.¹⁴ = 0,8011) im 2 dm-Rohre dreht $+0,218^\circ$; $[\alpha]_D^{14} = +12,3^\circ$. Addiert kein Brom. — Von den *Salzen* sind die Alkali- und Erdalkalisalze in k. W. sl., die Schwermetallsalze sind in W. unl. Die im Barytwasser vollkommen klare Lsg. trübt sich beim Kochen. Von Cu-Salzen gewonnen 1. $(C_{10}H_{22}O_{10})_2Cu_5$, 2. $C_{10}H_{24}O_{10} \cdot Cu_2$, 3. $[(C_{10}H_{24}O_{10}Cu_2)_2 \cdot (C_{10}H_{20}O_{10})_2Cu_5]$. Silbersalz, $C_{10}H_{22}O_{10}Ag_5 \cdot H_2O$. Beim Erhitzen der S. über den F. werden 2 Mol. CO_2 abgegeben. — Der beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die absol. alkoh. Lsg. entstehende *Ester*, feinste Nadelchen, schm. bei 195–196°. Aus 8 g S. 4 g Ester. Zus. $C_{13}H_{26}O_{10}$. Sl. in A., Aceton und Essigester, swl. in Bzl., A., sl. in verd., k. Soda. Enthält 12,78% C_2H_2 . Mol.-Gew. gefunden 560. 0,4651 g Substanz gel. in absol. A. (D.²⁰ 0,8133) im 1 dm-Rohr bei 20° dreht $+0,53^\circ$; $[\alpha]_D^{20} =$

+11,39°. — *Alkalisalze* der Estersäure sind ll. in W.; *Erdalkalisalze*, wl. in k. W.; Schwermetalle geben in W. wl. Ndd. Über den F. erhitzt CO₂-Abspaltung.

Bei der *Verseifung* der Estersäure, C₂₀H₃₈O₁₀, mit KOH scheiden sich aus der Lsg., nach Hinzufügen der KOH äquivalenten Menge H₂SO₄ hyaline Kügelchen aus, die in Aggregate feiner Nadelchen übergehen. Aus W. sofort feine Nadelchen, F. 207—208° (unkorr.). Unl. in Ä., Bzl., Essigäther, ll. in A., Eg., W., Aceton, verd. Essigsäure. Zus. (C₂₀H₃₈O₁₀)_x. Nach der Best. des Mol.-Gew. ist die einfachste mögliche Formel zu verdoppeln. Weitere Beobachtungen (vgl. Original) zeigen auch, daß die Verb. (C₂₀H₃₈O₁₀)_x sich aus einem Mol. der S. C₁₉H₃₈O₁₀ und einem Mol. ihres Monoäthylesters C₃₁H₅₂O₁₀ aufbaut; dementsprechend erhält die Verb. neun freie Carboxylgruppen. Von den Salzen der Doppelverb. (C₁₉H₃₈O₁₀)·(C₃₁H₅₂O₁₀) wurden dargestellt das Ag-Salz, (C₄₀H₅₂O₂₀)Ag₈, das Cu-Salz (C₄₀H₅₂O₂₀)Cu₄·4H₂O, ferner die Fe-Verb., C₁₉H₃₈O₁₀·Fe₂(C₃₁H₅₂O₁₀). Die aus der Estersäure beim Kochen (über 1 Stde.) mit 2-n. Lauge zurückgebildete S. nimmt während des Kochens 2 Mol. W. auf. Zur Isolierung des Verseifungsprod. wird die K₂SO₄-haltige Lsg. (s. oben) auf dem Wasserbad stark eingengt, der Rückstand in viel A. gegossen, das alkoh. Filtrat zum Sirup eingedunstet, in W. gel. und eingengt. Die so entstandenen Krystalle aus h. W. umkrystallisiert: rhombische Tafeln, zwischen 135 bis 147° Erweichen unter Aufschäumen; dann wird die Substanz wieder fest und schm. scharf bei 230—231°. Zus. C₁₉H₃₈O₁₀·2H₂O. Beim 6-stdg. Erhitzen auf 115° werden 2 Mol. abgegeben, bei weiterem Erhitzen entsteht ein partielles Anhydrid der S. C₁₉H₃₈O₁₀, wohl die Verb. C₁₈H₃₇O₈·CO·O·OC·C₁₈H₃₇O₈; rein weiß, schmilzt scharf bei 230—231°. Das Anhydrid ist ll. in W., A., Aceton, verd. Essigsäure, unl. in Ä., Bzl., Lg. In Berührung mit W. geht das Anhydrid sehr leicht in die wasserhaltige Säure über. — Die wasserhaltige Säure C₁₉H₃₈O₁₀·2H₂O kann auch von der Säure C₁₉H₃₈O₁₀ erhalten werden, indem man die wss. Lsg. 3—4 Stdn. kocht, die Lsg. zum Sirup einengt. Löslichkeit wie bei der wasserfreien Verb. *Salze*: (C₁₉H₃₈O₁₀)₂(NH₄)₂, C₁₉H₃₈O₁₀Ag₄. — In einigen Fällen entstand bei der Verseifung der Estersäure nach Ansäuern ein krystallinischer Nd., aus verd. Essigsäure feine Nadelchen; bei 273° Verfärbung, bei 280° Sintern, ohne zu schmelzen. Zus. C₁₈H₃₈O₈; ist eine vierbasische S. Zur Gewinnung eines Diäthylesters wird die alkoh. Lsg. mit HCl-Gas gesättigt. Aus verd. A. u. aus verd. Essigsäure feine Lamellen, sintert bei 243°, schm. ziemlich scharf bei 248°. Zus. C₂₂H₃₈O₈. — Gegen die von PANZER aufgestellte Formel für die *Cholsäure* (S. 511) sprechen manche Beobachtungen (vgl. Original). (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 215—39. 19/8. [12/7.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Julius Tafel und Edward P. Frankland, *Diaminosäuren aus Desoxyxanthinen.*

Bei der Einw. von Baryhydrat auf Desoxykaffein haben BALLIE und TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3212; C. 1900. I. 24) neben Bariumformiat die B. eines Mol. BaCO₃ nachgewiesen. Die bei der Spaltung entstehende Aminosäure konnte nicht isoliert werden. Die Vff. haben sowohl aus Desoxykaffein, wie aus Desoxytheobromin die nach obigem Verf. sich bildenden Diaminopropionsäuren, nämlich die *1,2-Dimethylaminopropionsäure*, CH₃·NH·CH₂·CH(NH·CH₃)·CO₂H, und die *1-Methylamino-2-aminopropionsäure*, NH₂·CH₂·CH(NH·CH₃)·CO₂H, gewonnen. Beide SS. stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit der Diaminopropionsäure, insbesondere darin überein, daß sie wasserbeständige, in A. unl. Salze mit einem Äquivalent S. bilden. Die monomethylierte S. liefert leicht ein Dihydrochlorid; bei der dimethylierten wird die entsprechende Verb. infolge der leichten Esterifizierbarkeit in Ggw. von A. nicht erhalten. Aus beiden SS. lassen sich krystallisierte Mononitrosoprod. erhalten, und zwar gibt die monomethylierte S. die Verb. NH₂·CH₂·CH[N(NO)·CH₃]·CO₂H und die dimethylierte zwei Isomere, für

welche die Entscheidung zwischen den Formeln $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bisher nicht getroffen werden konnte. Die Dimethylaminopropionsäure liefert ferner ein nicht krystallisierendes Dinitrosoprod.

Bei 5-stdg. gelinden Kochen von 1 Tl. Desoxytheobromin mit 10 Tln. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und 50 Tln. W. wird die *1-Methylamino-2-aminopropionsäure*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, erhalten. Prismen aus W. + absol. A.; schm. bei raschem Erhitzen gegen 160° unter Zers., sl. in W., wl. in A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus alkalisch, gegen Curcuma neutral und gibt beim Erwärmen mit CuO eine blaue Lsg. — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Rhombische Tafeln aus W. + A.; färbt sich oberhalb 200° braun, schm. bei $210\text{--}212^\circ$ unter Zers.; l. in 3,2 Tln. W. bei 19° ; unl. in A. und Ä.; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus schwach sauer, auf Methylorange neutral. — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Man erwärmt die S. mit konz. HCl , fügt die zur Lsg. gerade hinreichende Menge W. hinzu und versetzt mit alkoh. HCl bis zur bleibenden Trübung. Salpeterähnliche Krystalle; beginnt bei 185° , sich zu färben, schm. bei $190\text{--}192^\circ$ unter Zers.; l. in W. mit stark saurer Rk. auf Methylorange; gibt beim Lösen in w. W. u. Fälln. mit A. das Monohydrochlorid. — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Tetraeder; sintert von 165° und zers. sich bei raschem Erhitzen bei 185 bis 188° . — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$. Prismen aus W.; schm. gegen 185° unter Zers. — Beim Kochen des salzsauren Salzes der Aminosäure mit alkoh. HCl unter Einleiten von HCl wird das *1-Methylamino-2-aminopropionsäureäthylesterhydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, erhalten. Krystalle aus W. + A., F. ca. 176° unter Zers. — *Dibenzoyl-1-methylamino-2-aminopropionsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Krystallpulver, aus absol. A. durch W. gefällt; F. $202\text{--}204^\circ$. — Bei mehrstdg. Stehen mit AgNO_3 und W. gibt das Monohydrochlorid der Aminosäure die *1-Methylnitrosoamino-2-aminopropionsäure*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Tetraeder aus W. + A., färbt sich oberhalb 200° braun und schwarz, zers. sich bei $210\text{--}212^\circ$; ll. in W. mit saurer Rk. auf Lackmus; gibt die LIEBERMANNsche Rk. u. geht mit verd. HCl auf dem Wasserbade in das Bis-Hydrochlorid der Methylaminoaminopropionsäure über.

Die Verss., welche TAFEL und MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2555; C. 1908. II. 861) zur Ermittlung des Reaktionsverlaufes bei der Barytspaltung des Desoxykaffeins angestellt haben, werden wiederholt. Die früheren Ergebnisse werden bestätigt, indem die bei dieser Rk. unveränderte Base quantitativ bestimmt wird. — Durch Erwärmen von 20 g Desoxykaffein, das man zweckmäßig durch Umkrystallisieren aus absol. A. reinigt, mit 200 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und 1 l W. auf 80° wird die *1,2-Dimethylaminopropionsäure* erhalten. Sie zeigt ein geringeres Krystallisationsvermögen, als die monomethylierte S., und ähnelt hierin mehr der Diaminopropionsäure. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Prismen aus W. + Methylalkohol, schm. bei ca. 180° unter Zers.; sl. in W., unl. in A., Methylalkohol und Ä. — Aus dem salzsauren Salz wird beim Erwärmen mit alkoh. HCl das *Dimethylaminopropionsäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, gewonnen. Krystalle, schm. zwischen 120 u. 125° zusammen, erstarrt aber wieder krystallinisch, um sich gegen 180° zu zers.; sl. in W. — Aus dem salzsauren Salz der Dimethylaminopropionsäure werden nach dem bei der monomethylierten S. angegebenen Verf. zwei isomere *Mono-nitrosamine*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, erhalten, von denen das weniger l. sich beim Einengen der ursprünglichen Lsg. im Vakuum in rechtwinkligen Tafeln vom F. 270° (unter Zers.) und das leichter l. in Nadeln vom F. 186° ausscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3138—46. 25/9. [5/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

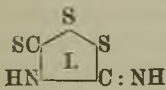
B. G. Woodbridge jr., *Notizen über Celluloseester*. Gegenstand der Unters. bildeten *Propionate* und *Formiate* der *Cellulose*. Zur Analyse wurden die Ester durch 14-tägiges Stehen mit überschüssigem alkoh. Natron (23 g Na in 2 l 95%ig.

A.) verseift. — *Cellulosetripropionat* entsteht durch Veresterung von Cellulose mit Propionsäureanhydrid bei Ggw. von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$. Durch 41-täg. Stehen von 2,5 g Filtrierpapier mit 15 g Propionsäureanhydrid und 0,5 g H_2SO_4 (1,84) entsteht ein Gemisch von Tripropionat und unangegriffener Cellulose mit 53,89% Propionsäure. 14-tägiges Stehen von Hydrocellulose mit einem überschüssigen Gemisch von gleichen Teilen Propionsäure und Propionsäureanhydrid führt zu einem Gemisch von Tripropionat und einem in Chlf. unl., 5,9% Propionsäure enthaltenden Anteil, der möglicherweise niedere Veresterungsstufen enthält. Vollständige Veresterung erfolgt bei 40 Min. langem Erhitzen von 2 g Cellulose mit 20 g Propionsäureanhydrid und 0,5 g $ZnCl_2$ auf 155° ; Erhitzen auf 180° bewirkt Zers. — Cellulosetripropionat gleicht in seinen Eigenschaften dem Triacetat, ist aber l. in Essigester. Die Lsgg. geben beim Verdunsten ebenso gute Films wie Acetatlagg.

Ameisensäure liefert mit Cellulose nur ein *Monoformiat*. Man erwärmt 9 g bei 100° getrocknetes Filtrierpapier 16 Stdn. lang mit 50 g Ameisensäure (D. 1,22) u. 5 g konz. H_2SO_4 auf $30-35^\circ$, wobei ein dicker Sirup entsteht, verd. mit Ameisensäure, filtriert von unangegriffenen Fasern ab, fällt mit W., wäscht bis zur neutralen Rk. und trocknet. Die Verb. ist ll. in Ameisensäure und Chlorzinklsg., unl. in verd. Essigsäure, H_2SO_4 u. HCl, gelatiniert aber mit diesen SS. Unl. in CH_3OH , A., Amylalkohol, Lg., Aceton, Chlf., Acetylentetrachlorid, CCl_4 , Essigester, Amylacetat, Anilin, Nitrobenzol. Ameisensäuregehalt 23,1%, theoretisch 24,4%. Verss. zur Einführung von mehr Formylresten durch Acylierung bei höherer Temp. blieben erfolglos. Im Gegensatz zu BEMBERG (DRP. 189836; C. 1908. I. 320) wurde festgestellt, daß neutrale Lösungsmittel schon in kleinen Mengen die Acylierung verhindern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1067—71. September. [8/7.] Boston. Massachusetts Inst. of Technol.)

HÖHN.

Arthur Rosenheim, Richard Levy und Herbert Grünbaum, *Über Persulfocyanensäure und Trithioallophansäure*. Die Vff. stützen die Formel (I.) für den



Xanthanwasserstoff von HANTZSCH u. WOLVEKAMP (LIEBIGS Ann. 331. 265; C. 1904. II. 31) durch folgende Beobachtungen: Cyanaminodithiokohlensäureester lagern mit HCl H_2O an zu Carbaminodithiokohlensäureestern. Das durch Einw. von H_2S auf Kaliumcyanaminodithiocarbonat erhaltene Salz ist nicht *Kaliumthiocarbaminodithiocarbonat*,

$(KS)_2 \cdot C : N \cdot CS \cdot NH_2$ (HANTZSCH, WOLVEKAMP), sondern das einbasische K-Salz der *Trithioallophansäure*, $KS \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Es gibt mit Benzylchlorid den Benzylester der Trithioallophansäure, $C_7H_7S \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Dieser zers. sich mit fl. NH_3 in Benzylidithiourethan, $C_7H_7S \cdot CS \cdot NH_2$, und Thioharnstoff, bei längerem Einwirken in Dibenzyldisulfid und Ammoniumrhodanat. Das K-Salz entsteht auch quantitativ aus H_2S mit molekularen Mengen von CS_2 und Thioharnstoff in alkal. alkoh. Lsg. und ist identisch mit dem von KLASON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 378; C. 89. I. 94) als *saurer Kaliumpersulfocyanat*, $KH \cdot C_2N_2S_2 \cdot H_2O$, bezeichneten Salze. Dieses gibt das tiefbraunrote Cu-Salz der Trithioallophansäure, während die wahren Persulfocyanate einen hellgrünen flockigen Cu-Nd. liefern.

Geht also Xanthanwasserstoff in wss.-alkal. Lsg. in der Wärme unter intermediärer Abspaltung von S und B. von Cyanaminodithiocarbonat und unter Umlagerung in Persulfocyanensäure über, so wird er in alkoh.-alkal. Lsg. in der Kälte ohne Umlagerung unter Aufspaltung des Ringes schwach reduziert zu Trithioallophansäure.

Experimenteller Teil. *Trithioallophansäures Kalium*, $K \cdot C_2H_3N_2S_2 \cdot H_2O$; aus cyanaminodithiokohlensauerm K in konz., wss. Lsg. beim Einleiten von H_2S unter Eiskühlung; zur Darst. kocht man eine konz. Lsg. von 2 Mol. KOH in alkoh.

Lsg. mit 1 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. CS_2 unter Durchleiten von Luft mehrere Stunden bis zur tiefgelben Färbung und sättigt dann unter Eiskühlung mit H_2S ; Krystalle (aus schwach alkal. W. unter Einleiten von H_2S); ll. in W.; die was. Lsg. zers. sich nach einiger Zeit. — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2$; rotbraun, amorph. — Mit AgNO_3 entsteht ein hellroter, mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ein orangeroter Nd. — Die freie *Trithioallophansäure* l. sich farblos in Ä., scheidet sich aber teilweise zers. in gelblichen Nadeln aus; sie gibt, gel. in konz. H_2SO_4 , unter H_2S -Entw. beim Ausfällen mit W. Xanthanwasserstoff. — *Benzylester*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$; hellgelbe Nadeln (aus absol. Ä.). — *Benzylester der Persulfocyanssäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$; aus 10 g Xanthanwasserstoff, 100 ccm Ä., Sättigen mit trockenem NH_3 und Zusatz der berechneten Menge Benzylchlorid zum Ammoniumpersulfocyanat; weiße Blättchen (aus absol. Ä.), F. 52° . — *Trithioallophansäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$; aus der alkoh. Lsg. des K-Salzes u. CH_3J ; gelblichweiße Blättchen (aus Ä.), F. 164° . — *Trithioallophansäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$; gelblichweiße Blättchen, F. 174° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2923—29. 25/9. [21/7.] Wissenschaftlich-chem. Lab. Berlin N.)

BLÖCKE.

Wilhelm Mies, *Das Absorptionsspektrum des p-Xylols im Ultraviolett*. Es ist bekannt, daß *p-Xylol* im Ultraviolett ein schönes Bandenspektrum besitzt. Der Vf. hat dieses für *p-Xyloldampf*, wie für Lsgg. in Ä. näher untersucht; als Lichtquelle diente ein Aluminiumfunke unter W., der ein bis weit ins Ultraviolett reichendes kontinuierliches Spektrum liefert. Als Absorptionsgefäß diente ein durch Quarzplatten verschlossenes Messingrohr, das durch W. auf die gewünschte Temp. gebracht werden konnte. Verss. zwischen 3 u. 85° zeigten, daß die selektive Absorption des *p-Xyloldampfes*, d. h. die Lage der Banden durch Veränderung der Temp. und Schichtdicke nicht beeinflußt wird. Dagegen wächst die kontinuierliche Absorption, die bei $280 \mu\mu$ beginnt, mit steigender Temp. u. zunehmender Schichtdicke. Die einzelnen Banden haben ihre Kanten nach Violett und sind nach Rot absehattiert. — Die Absorption von alkoh. *p-Xylo*lsgg. ist sehr stark, von konzentrierteren Lsgg. konnten daher nur capillare Schichten untersucht werden. Mit wachsender Konzentration tritt eine deutliche Verschiebung der Bandenköpfe nach Rot ein. Die beiden Hauptserien der Dampfbanden wurden auch in den Spektren der Lsgg. beobachtet. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie, 7. 357—68. Sept. Bonn. Physik. Inst. der Univ.)

SACKUR.

R. Kremann, *Beiträge zur Kenntnis isomorpher Mischungen. Untersuchungen an den Systemen Chlornitrobenzol o, m, p—Bromnitrobenzol o, m, p*. Durch Vergleich des Verhaltens dreier Paare isomorpher Mischungen, bestehend aus den drei Isomeren der o-, m- u. p-Verb. je zweier aromatischer Benzolabkömmlinge, wurde eine neuerliche Stütze für die Ansicht, daß die B. isomorpher Mischungen durch valenzchemische Ursachen bedingt ist, beigebracht. Vf. wählte die 3 isomeren Chlornitrobenzole einerseits, die Bromnitrobenzole andererseits. Aus dem Verlauf der Schmelzkurven ergibt sich zunächst, daß in den Systemen *o-Chlornitrobenzol—o-Bromnitrobenzol*, *m-Chlornitrobenzol—m-Bromnitrobenzol* u. *p-Chlornitrobenzol—p-Bromnitrobenzol* isomorphe Mischungen vorliegen. Die Schmelzkurven der beiden letzteren Systeme gehören dem Typus IV. der von BAKHUIS-ROOZEBOOM gegebenen Klassifikation isomorpher Mischungen (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 385; C. 1900. I. 7) an, d. h. durch Zusatz der höher schm. Komponente wird der F. der anderen erhöht, die Schmelzkurve der o-Verbb. dem Typus V. (der F. jeder der beiden Komponenten wird durch Zusatz der anderen erniedrigt). — Durch Aufnahme geeigneter Zeitabkühlungskurven wurden außer den Schmelzkurven die Kurven der totalen Krystallisation festgelegt. Aus den Schmelzen der m- u. p-Körper scheiden sich stets an Bromkörper reichere Krystalle aus, als der Zus. der Schmelze ent-

spricht, aus den Schmelzen der o-Körper, entsprechend dem Typus V., umgekehrt an Bromverb. ärmere Krystalle. Die Neigung, zum gemischten Doppelmolekül zusammenzutreten, ist also bei den o-Körpern am geringsten gegenüber den aus m- und p-Körpern zusammengesetzten Systemen. Anscheinend tritt bei o-Substitution sterische Valenzbehinderung auf.

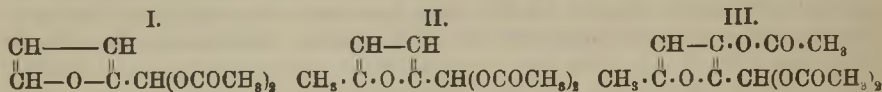
Die Vermutung, daß die Doppelmoleküle schon in der fl. Schmelze zum Teil vorgebildet wären, bestätigte sich nicht. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie binärer äquimolekularer Mischungen der Systeme o-Chlornitrobenzol—o-Bromnitrobenzol und der entsprechenden m- und p-Verb. ergab den normalen Wert 2,1, während im Fall einer Assoziation ein niedrigerer Wert zu erwarten gewesen wäre. (Jahrbuch der K. K. Geolog. Reichsanstalt 58. 659—72. Sep. vom Vf.) HÖHN.

J. J. Blankma, Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Viele Körper, die durch Essigsäureanhydrid allein nur schwer acetyliert werden, gehen leicht und rasch in Acetylderivate über, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. H_2SO_4 behandelt. Außer einer Reihe wohlbekannter Acetylverb. wurden auf diese Weise — nötigenfalls unter Zusatz von Eg. zwecks Mäßigung der Rk. — die folgenden, zum größten Teile noch nicht beschriebenen Acetyl-derivate dargestellt.

Diaceto-o-nitranilin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCH_3)_2$, farblose Krystalle aus A., F. 94°, zl. in A. — *1,3-Diacetamino-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_6H(NO_2)_3(NHCOCH_3)_2$, farblos, bei 300° noch nicht schm. Körper, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *2,4,6-Tribrom-3-acetaminotoluol*, $C_6H(CH_3)Br_3^{2,4,6}(NHCOCH_3)^3$, farblose Krystalle aus A. vom F. 205°, die durch Nitrierung mittels HNO_3 von der D. 1,52 übergeführt werden in *2,4,6-Tribrom-5-nitro-m-acetoluidid*, $C_6(CH_3)Br_3^{2,4,6}(NO_2)^5(NHCOCH_3)^3$, farblose Nadeln aus A., F. 261°. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 110° gibt letztgenannter Körper *2,4,6-Tribrom-5-nitro-m-toluidin*, $C_6(CH_3)Br_3^{2,4,6}(NO_2)^5(NH_2)^3$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 184°; auch zu erhalten durch Behandlung von 5-Nitro-3-aminotoluol mit Bromwasser. — *2,4,6-Tribrom-5-nitro-m-diacetoluidid*, $C_6(CH_3)Br_3^{2,4,6}(NO_2)^5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$, farblose Krystalle aus A., F. 188°. — *2,4,6-Tribrom-m-diacetoluidid*, $C_6H^m(CH_3)Br_3^{2,4,6} \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$, farblose Krystalle, F. 103°. — *2,4,6-Tribrom-s-acetyluidid*, $C_6(CH_2)^s Br_3^{2,4,6}(NHCOCH_3)^3$, farblose Krystalle, F. 258°, wl. in A. — *1-Acetamino-3,5-dinitro-2,4,6-tribrombenzol*, $C_6(NHCOCH_3)(NO_2)_2 Br_3^{2,4,6}$, farblose Nadeln, F. 275°, wl. in A. — *3,5-Dinitro-2,4,6-tribromdiacetanilid*, $C_6Br_3^{2,4,6}(NO_2)_2 \cdot N(COCH_3)_2$, F. 165°.

3,5-Dibrom-2-acetamino-4-nitrotoluol, $C_6H(CH_3)(NHCOCH_3)^2 Br_2^{3,5}(NO_2)^4$, farblose Krystalle, F. 201°. Das als Ausgangsmaterial für die Darst. dieser Verb. dienende *3,5-Dibrom-4-nitro-o-toluidin*, $C_6H(CH_3)(NH_2)^2 Br_2^{3,5}(NO_2)^4$, gelbe Krystalle aus A. vom F. 104°, wurde durch Bromieren von 4-Nitro-o-toluidin in Eisessiglg. gewonnen. Nitrierung von 3,5-Dibrom-2-acetamino-4-nitrotoluol mit HNO_3 (D. 1,52) + H_2SO_4 ergibt *3,5-Dibrom-2-acetamino-4,6-dinitrotoluol*, $C_6(CH_3)(NHCOCH_3)^2 Br_2^{3,5}(NO_2)_2^{4,6}$, farblose Krystalle aus A., F. 280°, wl. in A. — *3,5-Dibrom-4-nitro-o-diacetoluidid*, $C_6H^o(CH_3)Br_2^{3,5}(NO_2)^4 \cdot N(COCH_3)_2$, F. 159°. — *3,5-Dibrom-2-nitro-4-acetaminotoluol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)Br_2^{3,5}(NHCOCH_3)^2$, F. 238°; Ausgangsmaterial für Darst. dieses Körpers war das durch Bromieren von 2-Nitro-p-toluidin in Eisessiglg. zu erhaltende *3,5-Dibrom-2-nitro-p-toluidin*, $C_6H(CH_3)(NO_2)Br_2^{3,5}(NH_2)^2$, gelbe Krystalle vom F. 82°. Nitrierung von 3,5-Dibrom-2-nitro-4-acetaminotoluol mit HNO_3 (D. 1,52) + H_2SO_4 gibt *3,5-Dibrom-2,6-dinitro-4-acetaminotoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_2 Br_2^{3,5}(NHCOCH_3)^2$, farblose Krystalle vom F. 275°; durch Verseifung dieses Körpers mittels konz. H_2SO_4 erhält man *2,6-Dinitro-3,5-dibrom-4-aminotoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_2 Br_2^{3,5}(NH_2)^2$, dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 174°.

2,4-Dinitrophenylacetat, $C_6H_3(OCOCH_3)_1(NO_2)_2^{3,4}$, farblose Krystalle, F. 72°. — 2,4-Dibrom-6-nitrophenylacetat, $C_6H_3(OCOCH_3)_1Br_2^{3,4}(NO_2)_1^6$, farblose Krystalle, F. 88°. — Benzylidendiacetat, $C_6H_5 \cdot CH(OCOCH_3)_2$ (aus Benzaldehyd), farblose Krystalle aus PAe., F. 46°. — p-Oxybenzylidendiacetat, $CH_3CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$ (aus p-Oxybenzaldehyd), Krystalle aus Ä., F. 94°. — Furfurylidendiacetat (I.) (aus Furfurol), farblose Krystalle aus PAe., F. 52°, sl. in Bzl., Ä., wl. in PAe., W.; wird durch Kochen mit W. oder mit verd. SS. oder Alkalien in Furfurol und Essigsäure gespalten. — δ -Methylfurfurylidendiacetat (II.) (aus δ -Methylfurfurol), farblose Kry-



stalle aus PAe., F. 95°, wl. in W., PAe., ll. in A., sl. in Ä. — β -Oxy- δ -methylfurfurylidendiacetat (III.) (aus β -Oxy- δ -methylfurfurol), farblose Krystalle aus PAe., F. 73°, wl. in W., PAe., ll. in A., sl. in Ä. (Chemisch Weekblad 6. 717—27. 18/9. Amsterdam.) HENLE.

J. J. Blanksma, *Die Nitroderivate des 3,5-Dibromtoluols*. Wird 3,5-Dibrom-4-nitro-o-toluidin, $C_6H(CH_3)_1(NH_2)^2Br_2^{3,5}(NO_2)^4$ (vorst. Ref.) diazotiert u. das Reaktionsprod. mit A. behandelt, so resultiert 3,5-Dibrom-4-nitrotoluol, $C_6H_2(CH_3)_1Br_2^{3,5}(NO_2)^4$, farblose Krystalle aus PAe., F. 84°, unl. in W., ll. in A. Nitrierung dieses Körpers mit HNO_3 (D. 1,52) gibt 3,5-Dibrom-2,4-dinitrotoluol, $C_6H(CH_3)_1Br_2^{3,5}(NO_2)_2^{3,4}$, F. 157°. — 3,5-Dibrom-2 nitro-p-toluidin, $C_6H(CH_3)_1(NO_2)^2Br_2^{3,5}(NH_2)^4$, gibt, diazotiert u. mit A. behandelt, 2-Nitro-3,5-dibromtoluol, $C_6H_2(CH_3)_1(NO_2)^2Br_2^{3,5}$, farblose Krystalle aus PAe., F. 67°, ll. in A., wl. in PAe. Nitrierung dieses Körpers mit HNO_3 (D. 1,52) liefert ein Gemisch von 2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol mit 2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol. — 3,5-Dibrom-2,6-dinitro-p-toluidin, $C_6(CH_3)_1(NO_2)_2^{2,6}Br_2^{3,5}(NH_2)^4$, wird durch Diazotierung und Behandlung mit A. übergeführt in 3,5-Dibrom-2,6-dinitrotoluol, $C_6H(CH_3)_1(NO_2)_2^{2,6}Br_2^{3,5}$, farblose Krystalle aus PAe., F. 117°. — Nitrierung sowohl des 3,5-Dibrom-4-nitrotoluols wie des 3,5-Dibrom-2-nitrotoluols und des 3,5-Dibrom-2,6-dinitrotoluols mit $HNO_3 + H_2SO_4$ gibt 2,4,6-Trinitro-3,5-dibromtoluol, $C_6(CH_3)_1Br_2^{3,5}(NO_2)_3^{2,4,6}$, F. 229°. (Chemisch Weekblad 6. 728—30. 18/9. Amsterdam.) HENLE.

Oliver Charles Minty Davis, *Die quantitative Zersetzung der Anilide: eine Studie über sterische Einflüsse*. Die Zers. zahlreicher Anilide durch einen geringen Überschuß Alkali ergab, daß der Einfluß von Substituenten und ihrer Stellung in der Molekel sich nur in der Größe der nach der dimolekularen Formel zu berechnenden Geschwindigkeitskonstanten äußert. In keinem Falle konnte der Eintritt eines Gleichgewichts festgestellt werden. Die Durchführung der Verss. geschah in der Weise, daß eine bestimmte Menge Anilid ($\frac{1}{400}$ Grammol.) mit $\frac{1}{5}$ -n. wss. NaOH (25 ccm) und 50 ccm W. gekocht und das überschüssige Alkali nach einer bestimmten Zeit mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in Ggw. von Phenolphthalein zurücktitriert wurde. In der Gruppe der Fettsäureanilide nimmt die Beständigkeit mit dem Eintritt von CH_3 -Gruppen in das Säureradikal zu und ist bei den Isoverb. größer als bei den normalen. Methylacetanilid ist etwas weniger, Äthylacetanilid aber viel mehr beständig als Acetanilid. Die Einführung von CH_3 in den Benzolkern äußert sich bei den o-Derivaten in einer sehr großen Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, ist aber bei m- und p-Verb. nur von geringer Bedeutung. Aromatisch gebundenes Chlor fördert oder hemmt die Hydrolyse in jeder Stellung nur sehr wenig; scheinbare Hemmungen dürften auf zu geringe Löslichkeit der betreffenden Anilide zurückzuführen sein; ähnlich verhält sich Brom. Nitrogruppen im Benzolkern erhöhen die Konstante, am meisten in der o-, am wenigsten in der

m-Stellung. o-Ständige Methoxy- und Äthoxygruppen vermindern die Geschwindigkeit weniger als eine Methylgruppe; in m-Stellung bewirken sie eine geringe Abnahme, in p-Stellung eine geringe Zunahme der Geschwindigkeit.

Folgende Durchschnittswerte für K wurden gefunden: *Formanilid* 87,1; *Acetanilid* 3,20; *Propionanilid* 1,93; *Butyranilid* 0,934; *Isobutyranilid* 0,395; *Valeranilid* 0,656; *Isovaleranilid* 0,131. — *Methylacetanilid* 3,84; *Äthylacetanilid* 0,94. — *o-Formotoluidid* 33,9; *m-Formotoluidid* 74,6; *p-Formotoluidid* 82,9; *o-Acettoluidid* 0,709; *m-Acettoluidid* 3,14; *p-Acettoluidid* 3,11; *o-Propiontoluidid* 0,400; *m-Propiontoluidid* 1,89; *p-Propiontoluidid* 1,85; *o-Butyrotoluidid*, $C_{11}H_{11}ON$, F. 79—80°, 0,207; *p-Butyrotoluidid*, $C_{11}H_{11}ON$, F. 74—75°, 0,656; *o-Isobutyrotoluidid* 0,096; *m-Isobutyrotoluidid* 0,290; *p-Isobutyrotoluidid* 0,276. — *o-Chlorformanilid* 91,9; *m-Chlorformanilid*, C_7H_7ONCl , F. 57—58°, 87,1; *p-Chlorformanilid* 88,4; *o-Chloracetanilid* 3,10; *m-Chloracetanilid* 3,31; *p-Chloracetanilid* 3,07; *o-Chlorpropionanilid* 2,07; *m-Chlorpropionanilid*, C_9H_9ONCl , F. 88—89°, 2,07; *p-Chlorpropionanilid* 1,52. — *o-Bromacetanilid* 3,31; *m-Bromacetanilid* 3,28; *p-Bromacetanilid* 2,97. — *o-Nitroformanilid* sehr groß; *m-Nitroformanilid* 118,9; *p-Nitroformanilid* sehr groß; *o-Nitroacetanilid* sehr groß; *m-Nitroacetanilid* 5,45; *p-Nitroacetanilid* sehr groß; *o-Nitrobenzanilid* 55,3; *p-Nitrobenzanilid* 13,13. — *o-Acetanilid* 2,28; *m-Acetanilid* 2,86; *p-Acetanilid* 3,40; *o-Acetphenetidid* 2,34; *m-Acetphenetidid* 2,90; *p-Acetphenetidid* 3,28. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1397—1403. August. Univ. of Bristol. Chem. Lab.) FRANZ.

Kennedy Joseph Previté Orton und William Jacob Jones, *Die primäre Reaktion zwischen Chlor und Acetaniliden*. Aus *Acyylaniliden* und Chlor entstehen in umkehrbarer Rk. *Acylchloramine* und *Chlorwasserstoff*:



Das Gleichgewicht zwischen beiden Rkk. stellt sich stets schnell ein und wird dann langsam durch die B. des Chloracylanilids gestört. Die Zus. des Systems im Gleichgewicht wurde durch jodometrische Best. der durch ein kleines Luftvolumen beim Durchsaugen durch die Lsg. fortgeführten Chlormenge und Vergleichen derselben mit der aus einer Cl-Lsg. im gleichen Lösungsmittel von bekannter Konzentration unter gleichen Bedingungen erhaltenen ermittelt. Für Lsgg. des Cl in Essigsäuren verschiedener Konzentration, die für diese Vers. allein als Lösungsmittel angewendet werden konnten, gilt oberhalb der Essigsäurekonzentration von 50% das HENRYsche Gesetz. Der Wassergehalt der Lsgg. hat einen großen Einfluß auf die Zus.; denn während in Eg. (99,5%) bei einer Konzentration von 0,025 Grammol per 1 l die Glieder der rechten Seite der Gleichung nicht nachzuweisen sind, ist bei Anwesenheit von 50% W. die Umsetzung zwischen Cl und den meisten Aniliden fast vollständig (98%). Auch die Natur des Gleichgewichts hängt von der Zus. des Lösungsmittels ab; in 90%ig. Essigsäure läßt sich eine Gleichgewichtskonstante nach:

$$K = (c_{\text{Chloramin}} \times c_{\text{HCl}}) / (c_{\text{Cl}_2} \times c_{\text{Anilid}})$$

berechnen; in 75%ig. Essigsäure gibt diese Gleichung aber keine Konstante, bis schließlich in 65%ig. Essigsäure die Gleichung:

$$K' = (c_{\text{Chloramin}} \times c^2_{\text{HCl}}) / (c_{\text{Cl}_2} \times c_{\text{Anilid}})$$

gilt. Die anwesende Acylgruppe scheint eine sterische Wrkg. auszuüben, denn bei anwesender Benzoylgruppe ist viel mehr freies Cl vorhanden als bei der Acetyl- oder Formylgruppe; zwei o-ständige Bromatome vermindern die Menge des freien Cl sehr stark, während eine p-Nitrogruppe entgegengesetzt wirkt. Hierin muß sich der Einfluß der Nitrogruppe und nicht etwa der ihrer Stellung aussprechen, da

p-Chloracetanilid das Chlor stark bindet. Im letzteren Falle sind die Messungen wegen der schnellen Chlorierung nicht genau; bei Acetanilid selbst konnte aus diesem Grunde überhaupt keine Messung durchgeführt werden. Schwefelsäure allein kann aus einem Chloramin kein Cl freimachen; bei Zusatz zum Gleichgewicht wird die Menge des freien Cl etwas erhöht; ebenso wirkt KCl. Natriumacetat vermindert das freie Cl beträchtlich, denn nach Zusatz von 1 Mol. Salz zum System in Eg., wo sonst keine Umsetzung zwischen Cl und Anilid eintritt, bleiben nur 50% Cl frei. Steigende Temp. verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der linken Seite der Gleichung. Folgende Gleichgewichtskonstanten wurden bei 15° bestimmt:

	<i>K</i>	<i>K'</i>
<i>2,4-Dichloracetanilid</i>	0,17	4,47
<i>2,4-Dichlorformanilid</i>	0,21	—
<i>2,4-Dichlorbenzanilid</i>	0,028	1,06
<i>p-Nitroacetanilid</i>	0,015	0,093
<i>s. Tribromacetanilid</i>	0,39	—

(Journ. Chem. Soc. London 95. 1456—64. August. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

H. Th. Bucherer, *Zur Konstitution des Anilinschwarz*. Gegenüber der Ansicht von WILLSTÄTTER und DOBEGI (vgl. S. 276), daß Anilinschwarz als ein Indamin mit offener Kette anzusehen ist, wendet der Vf. ein, daß diese Ansicht mit allen über die Indamine und ihre außerordentliche Säureempfindlichkeit bekannten Tatsachen in Widerspruch steht. Es empfiehlt sich, bis auf weiteres den Standpunkt einzunehmen, daß die Azinformeln mindestens den gleichen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben wie die Indaminformeln von WILLSTÄTTER u. MOORE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2665; C. 1907. II. 393), die unannehmbar erscheinen. Die höheren Induline sind dem Anilinschwarz in ihren Eigenschaften nahestehende Farbstoffe, und an ihrer Azinnatur kann heute wohl kaum ein Zweifel bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2931—33. 25/9. [7/7.] Biebrich a. Rh.) BLOCH.

John Theodore Hewitt und Ferdinand Bernard Thole, *Die Farbe und Konstitution von Azokörpern*. Teil IV. (Vgl. S. 978.) Benzolazobenzolazodimethylanilin liefert orange neutrale Lsg., eine blaue salzsaure Lsg. und eine rote Lsg. in konz. H₂SO₄, die beim Verdünnen mit W. erst blau u. schließlich orange wird; diese Erscheinungen sind so zu erklären, daß der Azokörper ein blaues einsäueriges u. ein rotes mehrsäueriges Salz bildet, die beide relativ leicht hydrolysiert werden. Das entsprechende Benzolazobenzolazophenol bildet auch in konz. H₂SO₄ nur ein einsäueriges Salz. — *Benzolazobenzolazodimethylanilin*, C₂₀H₁₅N₅ = C₆H₅·N₃·C₆H₄·N₃·C₆H₄·N(CH₃)₂, aus 9,8 g Aminoazobenzol, gemischt mit 70 ccm W. und 19,5 ccm konz. HCl, beim Diazotieren mit 3,6 g NaNO₂ in 20 ccm W. in Ggw. von Eis, Einfiltrieren der Lsg. in die mit Eis versetzte Lsg. von 6 g Dimethylanilin in 25 ccm Eg. und Abstumpfen der HCl durch Natriumacetat, purpurfarbige Blättchen aus Pyridin, F. 190° (unkorr.); das Chlorhydrat, C₂₀H₁₉N₅·HCl, glänzende Krystalle beim Eindunsten der Lsg. der Base in verd. alkoh. HCl über H₂SO₄, verliert beim Aufbewahren HCl. — *Dibromaminoazobenzol* (C₆H₅·N₃:Br:NH₂:Br = 1:3:4:5) konnte nicht diazotiert werden. — *o-Toluolazo-o-toluolazodimethylanilin*, C₂₂H₂₃N₅ = CH₃·C₆H₄·N₃·C₆H₃(CH₃)·N₃·C₆H₄·N(CH₃)₂, aus diazotiertem Aminoazotoluol und Dimethylanilin, Krystalle aus Bzl., F. 138° (unkorr.), verhält sich wie die Benzolverb.; Chlorhydrat, C₂₂H₂₃N₅·HCl. — *Benzolazobenzolazophenol*, C₁₈H₁₄ON₄ = C₆H₅·N₃·C₆H₄·N₃·C₆H₄·OH (vgl. CARO, SCHHAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 2230), aus diazotiertem Aminoazobenzol u. Phenol, löst sich in konz. H₂SO₄ mit Purpur-

färbung; swl. in konz. HCl mit orange Farbe; leitet man HCl über eine Paste aus dem Azophenol und Eg. und trocknet dann das Prod. in einer HCl-Atmosphäre auf Ton, so erhält man ein Salz, das nahezu 2HCl enthält, von denen aber 1HCl sehr lose gebunden ist. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{16}O_2N_4$, aus dem Azophenol bei 3-stünd. Kochen mit 15 Thn. Essigsäureanhydrid, Krystalle aus Eg., F. 178° (unkorr.) (Journ. Chem. Soc. London 95. 1393—97. August. East London College.) FRANZ.

P. Jacobson, *Über Veränderungen von Azokörpern durch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung*. Wie Vf. schon früher (Verhandlg. d. Braunschweiger Naturforscher-Vers. 1897. II. 1. Hälfte. S. 94; C. 98. II. 36) vorläufig mitgeteilt hat, werden arom. Azokörper durch HCl besonders leicht in methylalkoh. Lsg. verändert, indem zugleich Reduktion u. Halogenierung eintritt. Aus *Azobenzol* wurde so durch Sättigen einer Lsg. in Methylalkohol mit HCl-Gas in der Kälte und Erwärmen der Lsg. nach einigem Stehen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entw. neben größeren Mengen von *Benzidin*, *Anilin* und *p-Chloranilin* in geringer Menge ein tetrachloriertes Amin erhalten, das Vf. als *2,3,5,4'-Tetrachlor-4-aminodiphenylamin* auffaßt. Die p-Semidinumlagerung hierbei, die beim unsubstituierten Hydrazobenzol in wss. Lsg. bisher nicht beobachtet wurde, ist nicht der Wrkg. des Lösungsmittels zuzuschreiben; denn bei Verss., die vom Vf. mit JOST über die Umlagerung von *Hydrazobenzol* in alkoh. Lsg. angestellt wurden, konnten nicht die geringsten Anzeichen für Semidinbildung gefunden werden. Daß vielmehr bei der Entstehung jenes chlorierten p-Semidins etwa dem Schema a) entsprechend zunächst *p-Chlorhydrazobenzol* als Zwischenprod. anzunehmen ist, das zum entsprechenden p-Semidin umgelagert und dann chloriert wird, wird dadurch sehr wahrscheinlich, daß aus *p-Chlorazobenzol* mit HCl in A. dasselbe chlorierte

- a) $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NCl \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl (p)$,
 b) $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 2HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 + Cl_2$,
 c) $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + 4HCl = 2C_6H_5 \cdot NH_2 + 2Cl_2$,
 d) $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl + 2HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl + Cl_2$,
 e) $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl + 4HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_4Cl + 2Cl_2$.

p-Semidin in dreimal so großer Menge neben Anilin und p-Chloranilin erhalten wurde. Ein Grund dafür, daß hier aus dem p-Chlorhydrazobenzol ein p-Semidin-derivat in erheblichem Betrage entsteht, was nach früheren Verss. (vgl. JACOBSON und STRÜBE, LIEBIGS Ann. 303. 305; C. 99. I. 483) nicht zu erwarten war, ist vielleicht darin zu suchen, daß das tetrachlorierte p-Semidin in dem Reaktionsmedium swl. ist, sich während der Rk. fest abscheidet, und daß sich dadurch das Verhältnis zwischen Chlordiaminodiphenyl, o- u. p-Semidin zu gunsten des letzteren verschiebt; auch in dem Auftreten von nascentem Cl könnte man die Ursache für die Begünstigung der p-Semidinumlagerung suchen. — Der Gesamtverlauf der Rk. beim Azobenzol spielt sich also einerseits nach b) und c) ab, indem HCl hydrogenisierend wirkt, das Hydrazobenzol zu Benzidin umgelagert und das Anilin teilweise chloriert wird, andererseits nach a) in der geschilderten Weise. — Bei der Rk. beim p-Chlorazobenzol treten an Stelle der Gleichungen b) u. c) die Gleichungen d) u. e); für die Annahme einer der Gleichung a) entsprechenden Anlagerung von HCl konnte hier keine Handhabe gefunden werden.

Aus weiteren Verss. an den drei nächsten Homologen des Azobenzols geht hervor, daß das o- u. p-Methylazobenzol weit langsamer als das Azo- u. m-Methylazobenzol reagiert. Die B. des gleichen Tetrachlor-p-aminodiphenylamins aus o-Methylazobenzol wie aus Azobenzol zeigt, daß die während des Prozesses auftretende chlorierende Wrkg. des HCl sogar ausreicht, um das Methyl durch Cl zu verdrängen, und ist auch eine Stütze dafür, daß von den C. 98. II. 36 für jenes

Prod. zur Wahl gestellten Formeln die erste richtig ist. — Bei der Einw. von HCl-Gas auf die methylalkoh. Lsgg. der drei Monocarbonsäuren des Azobenzols trat nicht nur das Carboxyl, sondern auch die Azogruppe in Rk. — Die hier wie auch in der folgenden Arbeit mitgeteilten Verss. wurden zum großen Teil schon 1895—96 im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt und später im I. Chem. Universitätslaboratorium Berlin weiter ausgedehnt.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). I. Azobenzol und Chlorwasserstoff in Methylalkohol. (Nach Verss. von C. Bartsch und A. Steinbrenck.) *2,3,5,4'-Tetrachlor-4-aminodiphenylamin*, $C_{12}H_8N_2Cl_4 = ClC_6H_4 \cdot NH \cdot C_6HCl_3 \cdot NH_2$; Nadeln, gewöhnlich schwachviolett, aus A. oder Bzl., F. 150 bis 151°; durch Sublimation erhält man die Substanz rein weiß; wl. in k. A., Bzl., Ä., Eg., w. PAe.; ll. in w. A., Ä., Eg., sl. in w. Bzl., Chlf., k. Aceton; die Lsg. in Eg. von ganz reiner, farbloser Substanz ist farblos, sonst blau. — *Salicylaldehyd-derivat*, $C_{10}H_8ON_2Cl_4 = ClC_6H_4 \cdot NH \cdot C_6HCl_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$; B. aus dem Tetrachlorkörper in A. + Salicylaldehyd auf dem Wasserbade; gelbe Krystalle, aus wenig Bzl. + Lg., F. 153—154°; ll. in Lg., A. u. Ä. — Bei der Oxydation des Tetrachlorkörpers durch Lösen in konz. H_2SO_4 , Wiederabscheiden durch W. u. Zufügen von Chromsäure in W. entsteht das *2,3,5-Trichlorchinon-p-chlorphenylimid* (I), $C_{12}H_6ONCl_4 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6HCl_3 : O$; rote Nadeln, aus Lg., F. 153°; sl. in Ä., Bzl., A., wl. in Lg., unl. in W. — Durch konz. H_2SO_4 in wenig A. wird das Oxydationsprod. gespalten in *p-Chloranilin* u. *Trichlorchinon*, durch Reduktion in A. mit Zn-Staub und Eg. in das *2,3,5,4'-Tetrachlor-4-oxydiphenylamin*, $C_{12}H_7ONCl_4 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6HCl_2(OH)$, übergeführt; farblose Nadeln, aus Lg., F. 128°; ll. in Ä., A., Bzl., wl. in k. Lg., unl. in W. und verd. SS.; l. in wss. Alkali; leitet man Luft durch die Lsg., so färbt sie sich rot und scheidet dann einen roten Niederschlag ab.

II. *p*-Chlorazobenzol, sowie *p*-Chlorhydrazobenzol u. Chlorwasserstoff in Methylalkohol. (Nach Verss. von A. Loeb.) Bei zwei Verss. verlief die Einw. von methylalkoh. HCl auf *p*-Chlorazobenzol anders, wie oben beschrieben, indem statt des Tetrachlorkörpers eine *Verb.* $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$, bräunliche, feine Blättchen, aus A., F. 182—183°, entstand, deren Zus. der Formel eines *Dichloraminodiphenylamins*, bezw. *Dichlordiaminodiphenyls* entsprach. — Beim Eintragen von 20 g *p*-Chlorhydrazobenzol, gel. in Methylalkohol, in mit HCl gesättigten Methylalkohol unter guter Kühlung mit Eiswasser wurden einerseits unter gleichzeitiger Oxydation und Reduktion 7,5 g *Chlorazobenzol* und 3,0 g *Anilin* + *p*-Chloranilin erhalten, andererseits 8,0 g Umlagerungsbasen, wovon ca. 3,5 g *Chlordiphenylin*, 0,5 g *Chlor-p-aminodiphenylamin*, 0,1 g *Benzidin*, der Rest als rohes *Chlor-o-aminodiphenylamin* abgeschieden wurden. Eine chlorierende Wrkg. trat also hier, wo die alkoh. HCl gleich mit fertigem Chlorhydrazobenzol in Rk. kam, überhaupt nicht zu Tage. — Einen ganz ähnlichen Verlauf nahm die Einw. von methylalkoh. H_2SO_4 auf *p*-Chlorhydrazobenzol.

III. Die drei Methylazobenzole und Chlorwasserstoff in Methylalkohol. (Nach Verss. von C. Bartsch.) Eine genauere Trennung u. Charakterisierung der Reaktionsprodd. wurde nur beim *o*-Methylazobenzol erzielt, aus dem *o*-Methylbenzidin (*Dibenzalverb.*, $C_{17}H_{13}N_2$, Täfelchen, F. 134°), *o*-Toluidin, chlorierte flüchtige Amine und Tetrachlor-4-aminodiphenylamin (s. o.) erhalten wurden. — Aus den Reaktionsprodd. des *m*-Methylazobenzols konnte nur *m*-Toluidin u. *6*-Chlor-*m*-toluidin isoliert werden, während beim *p*-Methylazobenzol die Prodd. so stark verharzt waren, daß die nähere Charakterisierung nicht gelang.

IV. Die drei Azobenzolcarbonsäuren und HCl in Methylalkohol. (Nach Verss. von A. Steinbrenck.) *Azobenzol-o-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, B. aus *o*-Methylazobenzol durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eg.; rhomboedrische

Krystalle, aus Bzl. + Lg., F. 92—93°. Beim Sättigen ihrer k. gesättigten methylalkoh. Lsg. mit HCl, Stehenlassen der Lsg. und 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler schied sich der salzsaure *Methylester der Benzidin-3-carbonsäure* ab; mit Ammoniak gab derselbe einen chlorfreien Nd., F. 153—154°, aus dem beim Kochen mit alkoh. Kali und Fällen mit verd. Essigsäure die entsprechende S. erhalten wurde, u. Mk. Nadeln, aus verd. A., F. 207° unter lebhafter Gasentw. Aus der methylalkoh. Mutterlauge wurden hier wie auch bei der m- und p-Säure die mit Wasserdampf flüchtigen Basen gewonnen u. in diesen *p-Chloranilin* durch die Acetylverb. nachgewiesen. — *Azobenzol-m-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; B. aus m-Methylazobenzol durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eg.; blaßrote Blättchen, aus verd. A., F. 166—167°; ll. in Ä, Bzl., Chlf., Essigäther, etwas in h. W., wl. in Lg. $Ag \cdot C_{13}H_9O_2N_2$, etwas l. in h. W., gibt bei der trockenen Dest. Azobenzol neben etwas freier Azobenzol-m-carbonsäure. — *Methylester*, $C_{13}H_{13}O_2N_2$, B. aus dem Ag-Salz durch CH_3J , gelbe Blättchen, aus Methylalkohol, F. 57—58°, ll. in A., Ä, Bzl., Chlf., CS_2 . — Der aus der S. mit HCl in Methylalkohol erhaltene schwach graue Nd., der bei den im Schwefelsäurebad erreichbaren Temp. nicht schm., ist unl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, verd. HCl u. NaOH; er ist stark halogenhaltig, aber kein salzsaures Salz, sondern vielleicht der Methylester einer im Kern chlorierten Benzidincarbonsäure. — Aus *Azobenzol-p-carbonsäure* wurden rote Krystalle, aus Methylalkohol, erhalten, unl. in Alkali; der F. schwankte zwischen 137 u. 147°; N- u. Cl-Gehalt deuten auf ein Gemisch von viel Chlorazobenzolcarbonsäuremethylester u. wenig Azobenzolcarbonsäuremethylester hin. — Die mit nur sehr geringen Substanzmengen an den drei SS. ausgeführten Verss. ergaben also, obwohl die Reaktionsprodd. nicht völlig aufgeklärt wurden, daß die Rk. zugleich in Reduktion, Chlorierung und Umlagerung besteht. (LIEBIGS Ann. 367. 304—31. 10/7. [6/5.] BUSCH.

P. Jacobson, *Über Diazoniumsalze hochhalogenerter Parasemidine und einiger anderer hochhalogenerter Basen*. Während in der vorläufigen Mitteilung (vgl. l. c. in dem vorhergehenden Ref.) die bei der Diazotierung der höheren Halogenderivate des p-Aminodiphenylamins in viel starker H_2SO_4 mit überschüssigem Nitrit entstehenden Prodd. unter Reserve als Nitrosodiazohydrate aufgefaßt wurden, hat die spätere Unters. ergeben, daß dabei Diazoniumnitrate entstehen. Die goldgelb gefärbten, wl. Diazoniumnitrate sind außerordentlich beständig gegen Mineralsäuren in w., wss. Lsg., besonders auch gegen h., konz. HNO_3 , aus der man sie unverändert umkrystallisieren kann; andererseits sind sie äußerst empfindlich gegen A., mit dem sie schon bei wenig erhöhter Temp. N_2 entwickeln, wobei die Diazoniumgruppe gegen H ausgetauscht wird. Die B. von Nitraten trotz der Ggw. größerer Mengen H_2SO_4 wird wohl durch ihre Schwerlöslichkeit bedingt. — Über die Konstitution der Diazosalze vgl. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 888; C. 1902. I. 866), der ihre Eigenschaften durch die übliche Diazoniumformel, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N)(X)$, deutet.

Experimenteller Teil. I. Halogenierung des p-Aminodiphenylamins. (Nach Verss. von A. Steinbrenck.) *p-Aminodiphenylamin* gibt in Ä. + CS_2 das *p-anilinophenyläthiocarbaminsäure Salz*, $C_{26}H_{24}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot SH_3N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$; fast weißer Krystallbrei, nach dem Waschen mit Ä., schm. zum Teil, aber nicht vollständig bei 70—71° unter schwacher Gasentw.; entwickelt bei längerem Aufbewahren deutlichen Geruch nach H_2S . — Während die Chlorierung der Base unter verschiedenen Bedingungen nur zu harzigen Prodd. führte, gelang die Bromierung gut. — *Tribrom-p-aminodiphenylamin*, $C_{12}H_9N_2Br_3$, B. aus 1 Tl. Base in 10 Tln. Eg. + der für 6 Atome berechneten Menge Br in der 10-fachen Gewichtsmenge Eg. in kleinen Portionen, unter Eiskühlung; blaß-

violette Nadeln, aus A., F. 137—138°; ll. in Ä., Chlf., Bzl., CS₂, w. A., wl. in w. PAe. — *Pentabromaminodiphenylamin*, C₁₂H₇N₂Br₅, B. aus 14 g Br in 70 ccm Eg. + 2 g p-Aminodiphenylamin in 20 ccm Eg. bei 80°; hellrötliche Nadeln, aus Xylol, F. 229—230°.

II. Diazoniumnitrate aus den Halogenderivaten des p-Aminodiphenylamins. (Nach Verss. von C. Bartsch, A. Loeb und A. Steinbrenck.) *Chloranilinotrichlorbenzoldiazoniumnitrat*, C₁₂H₅O₂N₄Cl₄ = Cl·C₆H₄·NH·C₆HCl₃·N₂·NO₃, B. aus 2 g 2,3,5,4'-Tetrachlor-4-aminodiphenylamin beim Verreiben mit 40 g konz. H₂SO₄, Verdünnung mit 40 ccm W., Zufügen von 4 g Natriumnitrit in 40 ccm W. zu der Suspension und Erwärmen bis zum Kochen; hellgelbe Nadelchen, aus w., konz. HNO₃ + W.; zeigt etwas chinonartigen Geruch; direktes Sonnenlicht färbt die Oberfläche der Krystalle rotbraun; beim Erhitzen auf dem Pt-Blech tritt lebhaftere Verbrennung ohne Verpuffung ein; durch Schlag erfolgt keine Detonation; kaum l. in k. W., ll. in w., verd. H₂SO₄; aus der schwefelsauren Lsg. erhält man + alk. α-Naphthollsg. eine tiefrote Farbstofflg., aus der sich bald ein roter Nd. abscheidet. — Beim Kochen des Diazoniumnitrats mit absol. A. entsteht das 2,3,5,4'-Tetrachlordiphenylamin, C₁₂H₇NCl₄; farblose Kryställchen, aus verd. A., F. 107—108°; ll. in Lg., Ä., A. — Wendet man für die Zers. nicht einen großen Überschuss von A. an und setzt außerdem etwas K₂CO₃ hinzu, so entsteht neben dieser farblosen Verb. noch eine rote Verb. C₁₂H₅ON₂Cl₄, büschelförmig angeordnete Nadeln, aus A. (darin wl.), F. 176°, ll. in Ä. und Bzl., unl. in W., Alkalien u. SS., deren Zus. einem Nitrosoderivat des Tetrachlordiphenylamins entspricht. — Auch das halogenfreie p-Aminodiphenylamin läßt sich nach dem beschriebenen Verf. diazotieren, wobei aber das Diazoniumsulfat, C₆H₅·NH·C₆H₄·N₂·SO₃H, entsteht. — Aus Tribrom-p-aminodiphenylamin wurde ein in W. sl. Diazoniumsalz, gelbe Nadeln, erhalten. — *Pentabromanilinobenzoldiazoniumnitrat*, C₁₂H₅NBr₅·N₂·NO₃; B. beim Diazotieren von Pentabrom-p-aminodiphenylamin in der beschriebenen Weise; gelbe Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; wird gegen 130° heller, schm. zwischen 140 und 160° unter Zers. und Volumenvergrößerung; zers. sich langsam bei 100°; gibt beim Übergießen mit verd. HCl eine voluminöse, flockige, gelbe Substanz, wahrscheinlich das Diazoniumchlorid; in konz. H₂SO₄ ist es mit dunkelroter Farbe l.; beim Eintragen dieser Lsg. in W. erhält man ein braungelbes, schwefelfreies Pulver; in w. Eg. ist das Diazoniumnitrat ll., fällt in der Kälte nicht wieder aus; beim Kochen mit Bzl. färbt sich dieses gelb, doch bleibt die Hauptmenge des Salzes ungel. Beim Verreiben mit einer alkoh. α-Naphthollsg. entsteht auf Zusatz von Alkali eine tiefrote Lsg., aus der sich, in W. eingegossen, ein braunroter Nd. abscheidet. Beim Verreiben mit wss. Ammoniak wird es braun, wobei vielleicht ein Anhydrid des freien Diazokörpers, C₁₂H₄N₂Br₅, entsteht (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 895; MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 93. 605; C. 1902. I. 866; 1908. I. 1768). — Daß in dem Salz ein Diazoniumnitrat vorliegt, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß es mit Basen HNO₃ abspaltet, aus w., konz. HNO₃ unverändert auskrystallisiert u. nach der Umwandlung in das entsprechende Diazoniumbromid, C₁₂H₅N₂Br₅ [durch Übergießen mit HBr (D. 149)], das anscheinend auch 1 Mol. Krystallwasser enthält, durch Behandlung des letzteren mit HNO₃ wieder zurückerhalten wird. — *Pentabromdiphenylamin*, C₁₂H₅NBr₅, B. aus dem Diazoniumnitrat durch Kochen mit absol. A. mit oder ohne Zusatz von K₂CO₃ oder aus dem Diazoniumbromid durch Kochen mit A.; weiße Nadeln, aus Eg., F. 194—195°; sl. in CS₂, ll. in Chlf. u. Ä., zll. in Eg., Bzl., zwl. in A., wl. in Lg.

III. Diazoniumderivate anderer hochhalogenierter Amine. (Nach Verss. von C. Bartsch und A. Loeb.) *Pentabromanilin* gibt bei der Diazotierung in der beschriebenen Weise das *Pentabrombenzoldiazoniumnitrat*, C₆N₂O₃Br₅; weiße

Blättchen; gibt mit alkob.-alkal. α -Naphthollsg. Rotfärbung, läßt sich aus konz. HNO_3 umkrystallisieren, wenn man nur mäßig erwärmt. — Bei der Behandlung des *Tetrabrombenzidins* in der beschriebenen Weise erfolgte allerdings auch Diazotierung, doch konnte ein Diazoniumsalz — und zwar nicht ein Nitrat, sondern ein Sulfat — nur nach der Diazotierung mit gasförmiger salpetriger S. unter Kühlung mit W. auf Zusatz von A. abgeschieden werden; Stäbchen von der Zus. des *saueren Tetrabrombiphenylbisdiazoniumsulfats*, $(-\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$; verbrennt auf dem Pt-Blech ohne Verpuffung, ist gegen Schlag unempfindlich, die Lsg. in W. (darin sl.) gibt mit alkal. α -Naphthollsg. intensive Rotfärbung. Gibt beim Kochen mit absol. A. und etwas K_2CO_3 das *Tetrabrombiphenyl*, $[-\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2]_2$, farblose, warzenförmige Krystalle, aus A., F. 185°; kaum l. in k. A., ll. in Ä., Bzl., h. A. (LIEBIGS Ann. 367. 332—47. 10/7. [6/5].) BUSCH.

Hartwig Franzen, *Über eine allgemeine Reaktion der Aldehyde und Ketone.* (Vorläufige Mitteilung.) Schüttelt man eine wss. Lsg. von Calciumcyanid, die man durch Mischen von wss. Lsgg. von 0,5 Mol. KCN und 0,25 Mol. wasserfreiem CaCl_2 erhält, mit 0,25 Mol. frisch destilliertem *Benzaldehyd*, so entsteht nach der Gleichung: $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{Ca}(\text{CN})_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{Ca} \cdot \text{O} \\ \text{CN} \quad \text{CN} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ die *Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ca}$; feines, hellorange gelbes Pulver, riecht schwach nach Blausäure; schon durch k. W. tritt teilweise Spaltung in Benzaldehyd und $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ein; beim Erwärmen mit viel W. geht zunächst anscheinend ein Teil in Lsg., bei weiterem Erhitzen spaltet sich dann reichlich Benzaldehyd ab, ohne daß aber die Spaltung ganz quantitativ ist; in h. A. unl.; wird bei längerem Kochen mit absol. A. nur in geringfügiger Weise verändert; beim Erhitzen des trockenen Körpers in einem Reagensglase über freier Flamme destilliert ein gelbliches, eigentümlich riechendes Öl ab, das wohl zum größten Teil aus Benzaldehyd besteht; durch verd. SS. wird aus dem Körper Mandelsäurenitril frei gemacht; in konz. H_2SO_4 ist er l. mit intensiv roter Farbe.

Diese B. von Ca-Verbb. der Cyanhydrine scheint eine ganz allgemeine Rk. zu sein. Außer mit $\text{Ca}(\text{CN})_2$ wurden noch mit $\text{Ba}(\text{CN})_2$, $\text{Sr}(\text{CN})_2$ u. $\text{Mg}(\text{CN})_2$ derartige feste, krystalline Verbb. mit Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Cuminol, p-Methylbenzaldehyd, Formaldehyd, Önanthol, Aceton, Acetessigester, Benzoylessigester, Acetylaceton und Acetonylaceton erhalten; Acetophenon scheint keine feste Verb. mit $\text{Ca}(\text{CN})_2$ zu liefern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3293—95. 25/9. [7,8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Francis Francis und Oliver Charles Minty Davis, *Darstellung von Acylderivaten der Aldehydcyanhydrine.* Beim Schütteln von Aldehyden mit Säurechloriden in Ggw. von wss. KCN entstehen acylierte Aldehydcyanhydrine, wobei die Cyanhydrine als Zwischenprodd. auftreten dürften, da diese mit Benzoylchlorid u. Alkali ebenfalls acyliert werden können. — *Benzoylmandelsäurenitril*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus berechneten Mengen Benzaldehyd und Benzoylchlorid bei kurzem Schütteln mit einem kleinen Überschuß von wss. KCN in quantitativer Ausbeute, Nadeln aus A., F. 63—64°, l. in organischen Fl.; gegen sd. verd. HCl beständig; entsteht auch aus Mandelsäurenitril und Benzoylchlorid in Ggw. von wss. KOH. — *Benzoyl-p-methoxymandelsäurenitril*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Anisaldehyd oder seinem Cyanhydrin, farblose Tafeln aus A., F. 66—67°. — *Benzoyl-o-methoxymandelsäurenitril*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus o-Methoxybenzaldehyd in geringer Ausbeute, Krystalle aus A., F. 87—88°. — *Benzoyl-p-tolylglykolsäurenitril*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus p-Tolylaldehyd, Krystalle aus A., F. 55—56°. — *Benzoylcumyl-*

glykolsäurenitril, $C_9H_{17}O_2N = (CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus Cumin-
aldehyd, Nadeln aus A., F. 68–69°. — *α -Benzoyloxy- γ -phenylisocrotonsäurenitril*,
 $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus Zimtaldehyd, Krystalle aus
A., F. 72–73°. — *Benzoyloxyhomopiperonylsäurenitril*, $C_{16}H_{11}O_4N = CH_2 \langle (O)_2 \rangle$
 $C_6H_3 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus Piperonal, Krystalle aus A., F. 57°. — *p-Chlorbenzoyl-*
mandelsäurenitril, $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus p-Chlorbenz-
aldehyd, Krystalle aus A., F. 57–58°. — *Benzoyl- β -naphthylglykolsäurenitril*,
 $C_{19}H_{18}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus β -Naphthaldehyd in geringer Aus-
beute, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 239°. — *Trichlorbenzoylmilchsäurenitril*, $C_{10}H_6O_2$
 $NCl_2 = CCl_3 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_5$, aus Chloral, Krystalle aus einem Gemisch von
verd. A. und Ä., F. 40–41°, unl. in W., sl. in organischen Fl.

p-Anisoylmandelsäurenitril, $C_{16}H_{12}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus
Benzaldehyd und Anisoylchlorid in Ggw. von KCN, Krystalle aus A., F. 58–59°. —
p-Anisoyl-p-methoxymandelsäurenitril, $C_{17}H_{16}O_4N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot$
 $C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Anisaldehyd und Anisoylchlorid, Krystalle aus A., F. 69–70°. —
Phthalylmandelsäurenitril, $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5]_2$, aus Benz-
aldehyd und Phthalylchlorid, Krystalle aus einem Gemisch von Bzl. und PAc.,
F. 120°. — *Cinnamoylmandelsäurenitril*, $C_{17}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot$
 C_6H_5 , aus Benzaldehyd und Zimtsäurechlorid, Krystalle aus verd. A., F. 47–48°. —
Cinnamoyl-p-methoxymandelsäurenitril, $C_{18}H_{16}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot CH :$
 $CH \cdot C_6H_5$, aus Anisaldehyd, Krystalle aus A., F. 85–87°. — *m-Nitrobenzoylmandel-*
säurenitril, $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Benzaldehyd und
m-Nitrobenzoylchlorid, Krystalle aus Ä., F. 83–84°. — *m-Nitrobenzoyl-p-methoxy-*
mandelsäurenitril, $C_{18}H_{12}O_5N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Anis-
aldehyd und m-Nitrobenzoylchlorid, Krystalle aus A., F. 129–130°. — *Benzolsulfo-*
nylmandelsäurenitril, $C_{14}H_{11}O_5NS = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O_2S \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehyd und
Benzolsulfochlorid, Krystalle aus einem Gemisch von verd. A. und Ä., F. 66°,
wenig beständig. — *Carbäthoxymandelsäurenitril*, $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O_2C \cdot$
 OC_2H_5 , aus Benzaldehyd und Chlorkohlensäureester in Ggw. von wss. KCN, Öl,
Kp.₉₀ 210–212°. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1403–9. August. Bristol. Univ.
The Chemical Department.)

FRANZ.

B. Ciusa, Über die basischen Eigenschaften der Hydrazone. (Fortsetzung von
CIUSA u. AGOSTINELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 409; C. 1907.
I. 1537.) Aromatische Hydrazone, Indole, Carbazole und Diphenylamin geben in
äth. Lsg. beim Erhitzen mit einem Kryställchen Chloranil fast sofort eine lebhaft
Färbung. Sie ist grün beim Benzal-, Piperonal-, m-Nitrobenzal-, Cinnamal- und
Piperonalmethylphenylhydrazon, dunkelgrün beim Diphenylamin, blau beim Anisal-
und Benzalmethylphenylhydrazon, sowie bei n-Methylindol, violett beim α -Methyl-
indol und Tetrahydrocarbazol, rotbraun beim Indol, rot beim Pyrrol und Carbazol,
rosa beim β -Methylindol. Mit Mineralsäuren geben die Hydrazone der aromatischen
Aldehyde mehr oder weniger intensiv gelb bis gelbbraun gefärbte Salze. Die aus
der trocknen äth. Lsg. der Hydrazone durch trocknes HCl-Gas gewonnenen Chlor-
hydrate, Krystallpulver, sind, bei Luftabschluß getrocknet, unverändert haltbar,
spalten im Vakuum mehr oder weniger leicht die S. ab und werden durch W. so-
fort hydrolysiert. Mit HBr, HJ und H₂SO₄ entstehen ebenfalls gefärbte Salze, mit
FeCl₃ dunkelgrüne Verbb. Die Chlorhydrate haben nach Vf. wohl eine chinoid
Konstitution. Beim Durchstreichen eines trocknen HCl-Stromes durch die sd.,
trockne Toluollsg. des Benzalhydrazons nimmt der orangegefärbte Nd. fast sogleich
eine Grünfärbung infolge B. verschiedener Chlorprodd. an. Nach Abscheidung
einer grünen, vielleicht noch nicht reinen Substanz, C₂₁H₂₆N₂Cl₂, Krystalle (aus
Essigsäure), F. 225°, wurden in der Toluollsg. noch Dehydrobenzalphenylhydrazon

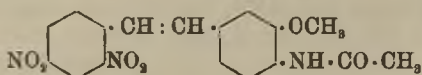
und *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* nachgewiesen. Analoge Resultate erhält man bei Einw. von konz. HCl auf das Benzalphenylhydrazon. Eine Lsg. des Hydrazons in konz. H_2SO_4 wird durch geringe Mengen von HNO_3 und Nitraten blaugrün. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 100—4. 15/8. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Eugen Khotinsky und W. Jacopson-Jacopmann, *Über den 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd*. Zur Darst. desselben haben Vff. die von GEIGY (DRP. 86874; C. 96. II. 222) beschriebene Umlagerung des p-Nitrotoluols unter gleichzeitiger Reduktion zu dem p-Aminobenzaldehyd mittels S und alkoh. NaOH angewandt. In reines Vanillin konnten sie ihn ebensowenig wie TIEMANN u. LUDWIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2058) überführen. — Beim Nitrieren von *m*-Kresol nach STÄDEL (LIEBIGS Ann. 217. 51; 259. 210) in essigsaurer Lsg. mit rauchender HNO_3 entsteht ein Gemisch der drei isomeren *Nitro-m-kresole*, I. $C_6H_3(^1CH_3)(^2OH)(^3NO_2)$, II. $C_6H_3(^1CH_3)(^2OH)(^4NO_2)$ u. III. $C_6H_3(^1CH_3)(^3OH)(^2NO_2)$; II. u. III. sind mit Wasserdampf flüchtig, I. dagegen nicht; II. bildet sich am günstigsten bei -8 bis -5° und fällt nach dem Erkalten aus der überdestillierten Fl. krystallinisch aus; III. kann ausgeäthert werden, gibt ein intensiv rotes Na-Salz, was auf die o-Stellung der NO_2 - zur OH-Gruppe hinweist, ist nicht ohne Zers. destillierbar u. gibt beim Methylieren mittels Dimethylsulfat den *Methyläther*, $C_6H_3NO_3 = C_6H_3(^1CH_3)(^2OCH_3)(^3NO_2)$; farblose Krystalle, F. $88-89^\circ$; mit Wasserdämpfen flüchtig. — Die drei Isomeren bilden sich auch, wenn man 11,5 g *m-Toluidin* (1 Mol.) mit 20 ccm konz. H_2SO_4 + 80 ccm W. vermischt, auf 15° abkühlt, eine Lsg. von 30 g (3 Mol.) $NaNO_2$ in 100 ccm W. zufügt und mit w. 50%ig. H_2SO_4 versetzt (vgl. DENNINGER, Journ. f. prakt. Ch. 40. 299) oder wenn man 26,75 g *m-Toluidin* mit 50 g konz. H_2SO_4 + 500 ccm W. vermischt, nach dem Erkalten mit 17,25 g $NaNO_2$ in 50 ccm W. diazotiert, einige Zeit stehen läßt, mit HNO_3 (D. 1,33) versetzt und bis zum Aufhören der N-Entw. am Rückflußkühler erwärmt (vgl. NÖLTING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1339); II. ist in beiden Fällen in kleinster Menge vorhanden, die etwas vermehrt werden kann, wenn man bei dem ersten Verf. bei der Diazotierung anfangs auf 3° abkühlt; das Isomere I. ist das Hauptprod., dann folgt III.

4-*Nitro-m-kresolmethyläther*, $C_6H_3NO_3 = C_6H_3(^1CH_3)(^2OCH_3)(^3NO_2)$, B. durch Methylieren des Na-Salzes des 4-Nitro *m-kresols* durch Dimethylsulfat u. Reinigung durch Wasserdampfdest.; weißer, krystallinischer Körper, F. 62° (korr.). — 4-*Amino-3-methoxybenzaldehyd*, $C_6H_5NO_3$; B. durch Kochen des Nitrokresolmethyläthers und A. + einer Lsg., die man durch Kochen von Schwefelblumen in wss. NaOH erhält; daneben gebildetes 3-*Methoxy-p-toluidin* wird durch Wasserdampfdest., wobei der Aldehyd nicht flüchtig ist, entfernt; der Aldehyd schm., aus A., bei 102° ; l. in h. W. und fast allen üblichen Lösungsmitteln; in Mineralsäuren l. mit roter Farbe; in völlig reinem Zustande sehr beständig. — Der Aminoaldehyd läßt sich in salzsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ -Lsg. diazotieren; beim Vermischen der Diazolsg. mit alkal. β -Naphtholsg. entsteht ein *Azofarbstoff* $C_{13}H_{11}N_3O_3$, F. 212° ; die Diazogruppe konnte aber weder durch Kochen mit W., noch mit Mineralsäuren durch OH ersetzt werden; es bildete sich dabei eine dunkelfarbige M., die stark nach Vanillin riecht, sich aber nicht reinigen läßt. — 4-*Amino-3-methoxybenzaldoxim*, $C_6H_5N_2O_3$, B. durch 3-stünd. Erhitzen des Aminoaldehyds in A. im CO_2 -Strom mit einer wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 ; krystallinisch, aus A., F. 142° ; l. in h. W., A., Ä., Bzl. In salzsaurer Lsg. diazotiert u. mit β -Naphthol in alkal. Lsg. gekuppelt, gibt es einen *Azofarbstoff* $C_{13}H_{14}N_2O_3Na$; aus A., F. $229-230^\circ$; besitzt Kupferglanz; l. in H_2SO_4 mit violettblauer Farbe; färbt Seide und Wolle rötlich.

2,4-*Dinitro-3'-methoxy-4'-acetaminostilben*, $C_{17}H_{15}N_3O_6$ (nebenstehend); B. aus

4-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{11}NO_3$, das durch Acetylieren des Amin-aldehyds mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten wird, aus A. oder



Bzl., F. 147°, l. in fast allen üblichen organischen Lösungsmitteln, + Dinitrotoluol, Zusatz von Piperidin als Kondensationsmittel und $1\frac{1}{2}$ -stünd.

Erhitzen im Ölbad auf 160°, dann noch 5 Min. auf 170—180°; kleine, braunrote Krystalle, aus Nitrobenzol, F. 227°; fast unl. in A., Ä., Bzl., l. in w. Nitrobenzol und Anilin. Wird durch 3-stünd. Kochen mit konz. HCl unter Zusatz von A. verseift; das aus Nitrobenzol umkrystallisierte Aminoderivat liefert als Chlorhydrat mit NaNO_2 diazotiert, mit einer alkal. β -Naphthollsg. gekuppelt einen metallglänzenden, violetten Farbstoff, $C_{25}H_{17}N_4O_6Na$, F. 239°; l. in H_2SO_4 mit blauer Farbe. — 4-Acetamino-3-methoxysäure, $C_{11}H_{13}NO_4$, B. aus 4-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd durch 10-stünd. Erwärmen auf 180° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus h. A., F. 100°, l. in fast allen üblichen organischen Solvenzien. — 4-Amino-m-kresolmethyläther (*3-Methoxy-p-toluidin*), $C_8H_{11}NO = C_6H_3(^1\text{CH}_3) \cdot (^3\text{OCH}_3)(^4\text{NH}_2)$; B. s. o.; hellgelbe Fl., Kp. 237—239°; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln; gibt mit konz. HCl, bezw. H_2SO_4 krystallinische Salze; gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in essigsaurer Lsg. in Ggw. von Natriumacetat das Acetylderivat, $C_{11}H_{13}NO_2$, weiße Krystalle, aus A., F. 131°; beim Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol in alkal. Lsg. einen roten, metallglänzenden Azofarbstoff $C_{18}H_{16}N_2O_3$, feine, verfilzte Nadeln, aus Eg., F. 173°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3097—3103. 25/9. [28/7.] Genf. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Ernst Beckmann, Über das Verhalten der *N*-Alkylaldoxime gegen Jod, sowie über den Zustand des Jods in Lösungen. (Gemeinsam mit E. Schulz, M. Ebert und H. Netscher.) Nachdem Vf. früher gefunden hatte, daß Jod die labilen Modifikationen von Ketoximen in die stabileren Formen umwandelt, prüfte er auch die Umlagerungsfähigkeit der *N*-Alkylaldoxime durch Jod. Die Rk. verlief aber ganz anders und führte zu jodhaltigen Prodd. In indifferenten organ. Lösungsmitteln liefern die *N*-Alkylaldoxime Abscheidungen, die je nach der Zus. des Stickstoffäthers und der angewandten Menge Jod qualitativ und quantitativ große Abweichungen zeigen können. Vorzugsweise verbindet sich 1 Mol. Stickstoffäther mit $1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}$ Atomen Jod. Das Jod ist nur sehr locker gebunden. Mit Thiosulfat oder Sulfitlsg. entstehen die unveränderten Stickstoffäther zurück. Die Färbung der Präparate ist sehr verschieden.

Zur Darst. der *N*-Äther werden molekulare Mengen *N*-Alkylhydroxylamin und Aldehyd in A. oder Bzl. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Jodkörper werden gewöhnlich durch Zugabe der berechneten Menge Jod zur Bzl.-Lsg. des Stickstoffäthers u. Erwärmen erhalten. — *N*-Phenylbenzaldoxim, $C_{15}H_{11}ON$. Weiße Nadelchen, F. 112°. Verb. $2C_{15}H_{11}ON, 3J$. Braunroter, krystallinischer Körper, l. in Ä., A., Bzl., unl. in Lg. und PAe., F. 101—102°. — *N*-Phenyl-*p*-anisaldoxim, $C_{14}H_{13}O_2N$. Weiße Nadelchen, F. 118°. Liefert zwei verschiedene Jodverb. Verb. $2C_{14}H_{13}O_2N, 4-5J$. Dunkelgrüne Nadelchen. Fällt aus der Reaktionsfl. aus. F. 110—111°. Liefert beim Umkrystallisieren oder Aufbewahren eine Verbindung $2C_{14}H_{13}O_2N, 3J$. Rote Krystalle, F. 133—134°. — *N*-Phenylallylaldoxim, $C_{13}H_{11}O_2N$. Gelbe Nadeln, F. 119—120°. Liefert keine feste Jodverb. — *N*-Phenyl-*o*-nitrobenzaldoxim, $C_{13}H_{10}O_3N_2$. Krystalle aus verd. A., F. 94°. Liefert keine krystallinische Jodverb. — *N*-*p*-Tolylbenzaldoxim, $C_{14}H_{13}ON$. Farblose Nadeln, F. 124—125°. Verb. $2C_{14}H_{13}ON, 3J$. Rotgelbe Krystalle aus Äthylbromid, F. 137—138° (das *p*-Tolylhydroxylamin wurde durch Reduktion von *p*-Nitrotoluol mit Zinkstaub gewonnen; blättrige, weiße Krystalle, F. 93—94°). — *N*-*p*-Tolylanisaldoxim, $C_{15}H_{15}O_2N$. Weiße

Nadeln aus Bzl.-Lsg., F. 128—129°. Verb. $2C_{15}H_{15}O_3N$, 3J. Gelbrote Nadelchen aus Äthyljodid, F. 121—122°. — *N-p-Tolylsalicylaldoxim*, $C_{14}H_{13}O_3N$. Goldgelbe Krystalle, F. 112—113°. Verb. $2C_{14}H_{13}O_3N$, 5J. Schwarzgrüne Nadelchen aus Äthyljodid, F. 156—157°. — *N-p-Tolyl-o-nitrobenzaldoxim*, $C_{14}H_{13}O_3N_2$. Farblose Nadelchen, F. 113—114°. Liefert keine krystallinische Jodverb. — *N-o-Tolylbenzaldoxim*, $C_{14}H_{13}ON$. Weiße Nadeln, F. 117—118°. Verb. $2C_{14}H_{13}ON$, 3J. Gelbrote Nadelchen aus Äthyljodid, F. 93—94°. — *N-o-Tolylanisaldoxim*, $C_{15}H_{15}O_2N$, F. 84 bis 85°. Liefert zwei verschiedene Jodverb. Verb. $2C_{15}H_{15}O_2N$, 3J. Rotviolette Krystalle aus h. Äthyljodid, F. 115—116°. Verb. $2C_{15}H_{15}O_2N$, 5J. Entsteht bei großem Jodüberschuß oder aus der rotvioletten Verb. durch Krystallisieren aus k. Jodäthyl. Grüne Krystalle, F. 102—103°. — *N-o-Tolylsalicylaldoxim*, $C_{14}H_{13}O_3N$. Gelbe Nadelchen, F. 99—100°. Verb. $2C_{14}H_{13}O_3N$, 3J. Dunkelgrüne Nadelchen, F. 167—168°. — *N-m-Tolylbenzaldoxim*, $C_{14}H_{13}ON$, F. 91—92°. — Verbindung $2C_{14}H_{13}ON$, 3J. Goldgrüne Nadelchen aus Bzl., F. 85—86° (das *m-Tolylhydroxyamin* bildet weiße Blättchen vom F. 68—69°). — *N-m-Tolylanisaldoxim*, $C_{15}H_{15}O_2N$. Weiße Nadeln, F. 88—89°. Verb. $2C_{15}H_{15}O_2N$, 3J. Gelbgrüne Nadeln aus Bzl., F. 120—121°, zwl. in Bzl., ll. in Chlf. — *N-m-Tolylsalicylaldoxim* liefert keine kryst. Jodverb. — *N-Benzylbenzaldoxim*, F. 81—82°. Verb. $2C_{14}H_{13}ON$, 3J. Rotbraune Krystalle aus Äthylbromid, F. 108—109°. — *N-Benzylanisaldoxim*, F. 109°. Verb. $2C_{15}H_{15}O_2N$, 3J. Orangegelbe Nadelchen aus verd. A., F. 174—175°. — *N-Benzylsalicylaldoxim*, F. 101—102°. Liefert keine feste Jodverb. — *N-Benzyl-o-nitrobenzaldoxim*. Weiße Nadeln, F. 126—127°. Liefert mit Jod drei verschiedene Verb. Verb. $2C_{14}H_{13}O_3N_2$, 5J. Die direkte Fällung aus k. Äthylenbromid umkrystallisiert. Stahlblaue, derbe Krystalle, F. 81—82°. Verb. $3C_{14}H_{13}O_3N_2$, 5J. Durch Schmelzen auf dem Wasserbad und Umkrystallisieren aus h. Äthylenbromid. Goldgrüne, derbe Krystalle, F. 94—95°. Verb. $2C_{14}H_{13}O_3N_2$, 3J. Aus dem ursprünglichen Körper durch Behandeln mit h. Bromäthyl. Rot, wl. in Bzl., F. 113—114°.

Verhalten einiger Stickstoffäther zu Jodwasserstoff. *N-Phenylanisaldoxim* liefert in Bzl. mit HJ zuerst das Jodhydrat vom F. 94°, bei längerem Einleiten eine Verb. $3C_{14}H_{13}O_3N$, 4J (?). Goldgrüne Nadeln aus Chlf. oder Bzl., F. 123—124°. — *N-p-Tolylbenzaldoxim* liefert mit HJ die schon mit J erhaltene gelbrote Verb. $2C_{14}H_{13}ON$, 3J vom F. 137—138°. Bei längerem Einleiten entsteht eine rote Verb. $2C_{14}H_{13}ON$, 2J vom F. 144—145°, deren F. und Jodgehalt beim Umkrystallisieren aus A. steigen. Verb. $2C_{14}H_{13}ON$, 5J (?), F. 188—189°. — *N-p-Tolylanisaldoxim* liefert mit HJ nur das Jodhydrat.

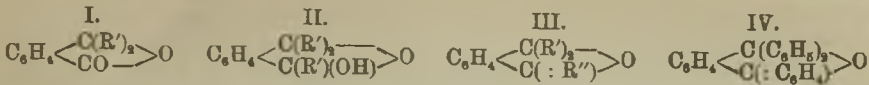
Jodwasserstoff- u. Jodverb. aus N-Methylbenzaldoxim. (Gemeinsam mit H. Netscher) *N-Methylbenzaldoxim* liefert in äth. Lsg. mit HJ eine gelbe, kryst. Verb. vom F. 128°, die auf 2 Mol. etwa 1 Mol. HJ enthält. Bei weiterem Einleiten sinkt der F. bis 78—79°, und die so erhaltene gelbe Verb. enthält auf 1 Mol. etwa 1 Mol. HJ. Wenn man das N-Methylbenzaldoxim oder dessen höher schm. Jodhydrat in Bzl. mit Jod oder mit Jod und HJ behandelt, so erhält man namentlich am Licht oder in der Wärme zwei verschiedene Verb. Verbindung $2C_9H_9ON$, 3J, 1HJ. Entsteht bei großem Jodüberschuß. Schwarzviolette Krystalle vom F. 92°. Verb. $2C_9H_9ON$, 2J, 1HJ. Bei geringerer Jodmenge. Rotviolette Krystalle vom F. 118°. Erstere Verb. gibt beim Umkrystallisieren aus Jodäthyl nur freies J, nicht HJ ab. Alle vorstehend beschriebenen Verb. sind als *Hydroperjodide* zu betrachten, deren Konstitution noch nicht bestimmt angegeben werden kann. Andere Verb. entstehen, wenn HBr, HCl oder HF an Stelle des HJ angewendet werden. Hier ist das Verhältnis vom Stickstoffäther zu Halogenwasserstoff 1 : 1. Brom liefert in Bzl. ebenfalls wl. Verb. Zunächst addieren die N-Alkylaldoxime bei der Behandlung mit Jod wahrscheinlich freies J, dann wird

auf Kosten eines Teils der organischen Verb. HJ gebildet u. mit Jod als Perjodwasserstoff addiert.

Die Jodkörper lösen sich in denjenigen Medien, welche Jod violett lösen, bei größerer Konzentration stets braun; bei starker Verdünnung tritt aber Violettfärbung ein. Vf. geht dann noch ausführlich auf die zuerst von ihm ausgesprochene Ansicht ein, daß die braunen Jodlsgg. hauptsächlich Assoziationsverb. von Jod mit Lösungsmittel, die violetten Jodlsgg. dagegen vorwiegend freies Jod enthalten. (LIEBIGS Ann. 367. 271—303. 10/7. [2/5.] Leipzig. Lab. f. angewandte Ch. d. Univ.) POSNER.

H. Salkowski, *Zur Kenntnis der 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure*. Übereinstimmend mit der kürzlich veröffentlichten Arbeit von REVERDIN (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 474; C. 1908. II. 159) findet Vf., daß aus *p-Oxybenzoesäure* durch Nitrieren, am besten mit gleichen Teilen HNO_3 (D. 1,52) und konz. H_2SO_4 , dieselbe *3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$, entsteht, die Vf. früher (LIEBIGS Ann. 163. 1) aus Chrysanissäure durch salpetrige S. oder durch Alkali erhalten hatte. Die Darst. wird eingehend beschrieben. Nach Entfernung der Pikrinsäure durch Bzl. wird die S. aus W. unkrystallisiert. F. 242—243°. Das früher vom Vf. kristallographisch untersuchte tafelförmige, rote, neutrale K-Salz, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OK})(\text{NO}_2)_2\text{COOK} + 2\text{H}_2\text{O}$, konnte nur schwierig und nicht in meßbaren Krystallen wieder erhalten werden. Mit Sicherheit entsteht es in kleinen Blättchen beim Verdunsten einer Lsg. bei 75°. Beim Verdunsten einer Lsg. bei Zimmertemp. entsteht ein gelbes, neutrales K-Salz, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OK})(\text{NO}_2)_2\text{COOK} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln. Entsteht auch beim feuchten Aufbewahren der roten Tafel aus diesen. Seltener erhält man ein orangefarbiges, neutrales K-Salz, das nicht, wie früher angegeben, 2, sondern $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ enthält. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OK})(\text{NO}_2)_2\text{COOK} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbige Nadeln. (LIEBIGS Ann. 367. 348—53. 10/7. [7/4.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

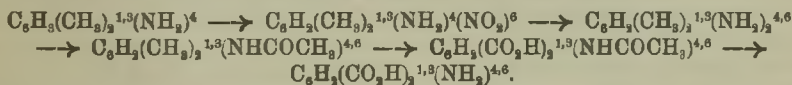
Yūji Shibata, *Die Einwirkung von Grignardschen Reagenzien auf Phthaläureester*. Während Bernsteinsäureester (DILTHEY, LAST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2639; C. 1904. II. 529) und Terephthalsäureester (ULLMANN, SCHLAEPFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2003; C. 1904. II. 224) durch GRIGNARDSche Verb. in Glykole übergeführt werden, entstehen aus Phthalsäureester Dialkylphthalide (I.), deren Ketongruppe oft mit dem GRIGNARDSchen Reagens weiter reagiert; die hierbei entstehenden Prodd. liefern bei der Zers. mit W. an Stelle der zu erwartenden Alkohole (II.) deren Anhydroderivate (III.), die als Derivate des Phthalans (LUDWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3062; C. 1907. II. 812) aufzufassen sind. Nimmt man nun mit BETHMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 5. 409) für die Bernsteinsäure trans-Stellung der Carboxyle an, so wird für die Terephthalsäure bei dem gleichartigen Verhalten dasselbe gelten müssen; wenn aber Phthalsäure nur mit einer Estergruppe zu reagieren vermag, so muß dies durch cis-Stellung der Carboxyle und die hiermit verbundene sterische Hinderung erklärt werden. Eine derartige sterische Orientierung der Carboxyle der beiden Phthalsäuren ist aber nur nach den Raumformeln des Benzols von SACHSE oder GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 526; C. 1902. I. 632) möglich. Da es ferner aus sterischen Gründen sehr wahrscheinlich ist, daß das 1,1-Diphenyl-3-phenylenphthalan (IV.) die Gruppe C_6H_4 : mit zwei o-ständigen Bindungen (V.) gebunden enthält, u. da eine solche Bindung nicht nach der SACHSESchen, wohl aber nach der GRAEBESchen Raumformel möglich ist, so können die bei dieser Unters. erhaltenen Resultate als eine Bestätigung der letzteren angesehen werden.



Experimentelles. *1,1-Dimethyl-3-methylenphthalan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$, aus Phthalsäurediäthylester u. 4 Mol. Magnesiummethyljodid in Ä. bei 20-stdg. Stehen und Zers. des Prod. mit Eis und verd. H_2SO_4 gelbliches Öl, Kp. 145–146°, entfärbt Brom in Chlf.; bei der Oxydation mit CrO_3 oder KMnO_4 entsteht *Dimethylphthalid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, F. 69–71° (BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 735; C. **1904**, I. 1078). — *1,1-Diphenyl-3-phenylenphthalan*, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}$ (IV.), aus Phthalsäureäthylester und 4 Mol. Magnesiumphenylbromid in Ä. und Zers. des Prod. mit Eis und verd. H_2SO_4 ; nach Vertreiben des entstandenen Diphenyls mit Wasserdampf destilliert man das Prod.; farblose Krystalle aus einem Gemisch von Chlf. und Ä., F. 194–195°, Kp. 280–295°, sl. in Chlf., zl. in Bzl., Ä., wl. in A., PAe.; entfärbt weder Brom, noch KMnO_4 . — Aus Phthalsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid entstehen *Dibenzylphthalid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$, farblose Nadeln aus einem Gemisch von Chlf. u. Ä., F. 207°, unl. in W., A., Ä., PAe., wl. in Bzl., sl. in Chlf. (BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 240; C. **1905**, I. 519) u. *1,1-Dibenzyl-3-benzalphthalan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$, Krystalle aus einem Gemisch von Chlf. und A., F. 150,5°, sl. in Chlf., zl. in Bzl., Ä., fast unl. in A., PAe.; entfärbt Brom in Chlf. und wird durch KMnO_4 zu Dibenzylphthalid oxydiert. — Magnesiumäthylbromid u. Phthalsäureester liefern nur *Diäthylphthalid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Öl, Kp. 165°. (Journ. Chem. Soc. London **95**, 1449–56. August. Tokyo. Imperial Univ. The Chemical Inst. of the College of Science.)

FRANZ.

Marston Taylor Bogert und Alfred H. Kropff, *Über einige Amino- und Nitroaminoderivate der Benzoe-, m-Tolyl- und m-Phthalsäure*. BOGERT und DOX (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 1127; C. **1905**, II. 1784) und BOGERT u. NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 729; C. **1907**, II. 542) haben die Darst. von p-Diaminoterephthalsäure (I.) und verschiedener heterocyclischer Derivate dieser S. beschrieben. Wie die p-Säure enthält *4,6-Diamino-m-phthalsäure* (II.) zweimal die Anthranilsäuregruppe u. muß deshalb gleichfalls in stände sein, Orthokondensationsprod. zu geben. Diese Vermutung hat sich bestätigt. Die aus der S. gewonnenen heterocyclischen Derivate werden später beschrieben werden. Schon ERBERA und MALTESE (Gaz. chim. ital. **33**, II. 277; C. **1904**, I. 264) haben versucht, 4,6-Diamino-m-phthalsäure darzustellen. Auf dem von den genannten Autoren eingeschlagenen Wege konnten auch die Vff. nicht zu dieser Säure gelangen. Dagegen führte der durch das folgende Schema wiedergegebene Weg zum Ziele:

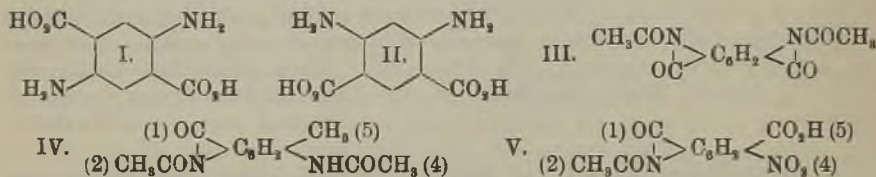


Derivate der Diaminosäure und des Diacylderivats siehe unten.

Die bei der Wiederholung der Verss. von ERBERA u. MALTESE (l. c.) erhaltene 4-Amino-6-nitro-m-phthalsäure gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Acetantranil. Sie spaltet leicht eine Carboxylgruppe ab u. geht dabei in ein Gemisch aus 2-Amino-4-nitro- und 2-Nitro-4-aminobenzoessäure über. Letztere S. war zur Zeit der Ausführung der Verss. noch unbekannt, ist aber inzwischen (vgl. Farberwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, DRP. 204 884; C. **1909**, I. 474) dargestellt worden.

Experimentelles. *4-Amino-6-nitro-m-xylol*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{1,3}(\text{NH}_2)^4(\text{NO}_2)^6$ (vergl.

NÖLTING, COLLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 265), rote Prismen, F. 123°. Das bei der Reduktion mit Sn und HCl entstehende Diaminohydrochlorid (F. 105 bis 105,5°) geht beim Erhitzen mit überschüssigem, geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid in *Diacetamino-m-xylol* über. F. 295,2° (korr.) (aus Eg.), l. in Eg., schwerer l. in A. Beim Kochen mit konz. HCl werden die Acetylgruppen abgespalten, und es wird *m-Xylyldiaminhydrochlorid* gebildet. — *4,6-Diacetamino-1,3-phthalsäure*, $C_{11}H_{12}O_6N_2 = C_6H_2(CH_2CONH_2)_2^{4,6}(CO_2H)_2^{1,3}$, entsteht aus *Diacetamino-m-xylol* durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von $MgSO_4$. Ausbeute 130 g reiner S. aus 250 g *m-Xylidin*. Farblose Nadeln (aus A.), F. 276,2° (korr.) unter Zers., l. in Eg., etwas weniger l. in A., wl. in h. W., unl. in k. W., Ä., Chlf., Bzl. — *4,6-Diacetamino-1,3-phthalsäuredimethylester*, $C_{14}H_{16}O_8N_2$, aus dem *4,6-Diaminoester* und Essigsäureanhydrid. Nadeln (aus Methylalkohol), F. 256° (korr.). — *Diäthylester*, $C_{18}H_{20}O_6N_2$, entsprechend dem Dimethylester dargestellt, schwach gelbliche, durchscheinende Nadeln (aus A.), F. 230,4° (korr.), ll. in A., Bzl., unl. in W., die alkoh. Lsg. fluoresciert grünlich. Kocht man die *Diacetamino-säure* einige Zeit mit konz. HCl, so löst sie sich plötzlich, und fast gleichzeitig scheidet sich *4,6-Diamino-1,3-phthalsäurehydrochlorid* in Form gelber durchscheinender Nadeln (F. 229—230°, korr.) aus. Das Hydrochlorid ist in k., konz. HCl unl. und wird durch W. hydrolysiert. Die freie *4,6-Diamino 1,3 phthalsäure*, $C_8H_8O_4N_2$,



erhält man aus dem Hydrochlorid durch Auflösen in Alkali und Ansäuern der filtrierten Lsg. mit Essigsäure. Sie wird durch Wiederholung der Fällung gereinigt. Rosafarbiges Pulver, F. 235° (korr.), praktisch unl. in allen neutralen Lösungsmitteln, ist sehr reaktionsträge. Bei Einw. von salpetriger S. entstehen gefärbte, wahrscheinlich dem Bismarckbraun analoge Prodd. Bei der Veresterung der S. wird meist mehr oder weniger CO_2 abgespalten. — *4,6-Diamino-1,3-phthalsäurediäthylester*, $C_{12}H_{16}O_6N_2$, lange, gelbliche Nadeln, aus verd. A. F. 171,5° (korr.), ll. in A., l. in Bzl., unl. in W., Chlf., Lg. Die alkoh. Lsg. besitzt grüne Fluorescenz. Scheint, wie der entsprechende *2,5-Diamino-1,4-phthalsäureester* dimorph zu sein, da in einem Falle rote Krystalle vom gleichen F. erhalten wurden. — Das Hydrochlorid des Äthylesters bildet gelbliche Nadeln (F. 245,4°, korr.); unl. in konz. HCl und absol. A. Wird durch W. teilweise verseift. — *4,6-Diamino-1,3-phthalsäuremonoäthylester*, $C_8H_7(NH_2)_2(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$, flache, rötlichgelbe Prismen (aus A.), F. 211,6° (korr.) unter Zers., ll. in A. — *4,6-Diamino 1,3-phthalsäuredimethylester*, $C_{10}H_{12}O_6N_2$, rötliche Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 204,6° (korr.), l. in A. mit grünlicher Fluorescenz. Hydrochlorid, farblose Nadeln, F. 235,5° (korr.) unter Zers. — *4,6-Diacetamino-1,3-phthalsäuredilactam (m-Bisacetanthranil)*, $C_{11}H_8O_4N_2$ (III), entsteht aus der *Diamino-m-phthalsäure* beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln (aus Essigsäureanhydrid oder trockenem Essigester), F. 282,3° (korr.). Wird beim Kochen mit W. oder A. in die *Diacetamino-säure* übergeführt, aus der es wieder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht. Beim Kochen mit NH_3 oder primären Aminen geht es in *1,3,7,9-Naphthotetrazine* über, in einigen Fällen unter B. der intermediären Amine. — *4,6-Diacetamino-1,3-phthalisoamylamid*, $C_{22}H_{24}O_4N_4 = C_6H_2(NHCOCH_3)_2(CONHC_6H_{11})_2$. B. *Diacetamino-diäthylester* erhitzt man mit *Isoamylamin* und konz. die klare Lsg. Lange, farb-

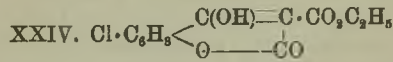
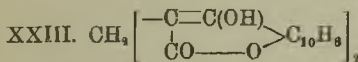
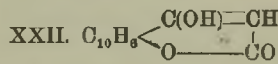
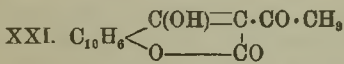
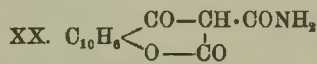
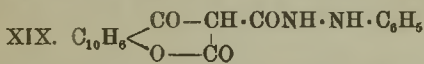
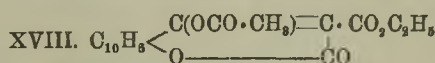
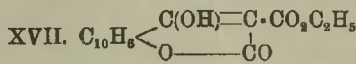
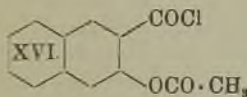
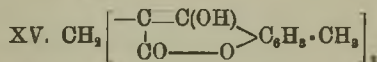
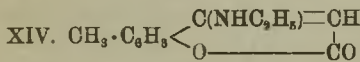
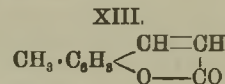
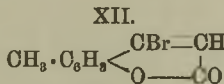
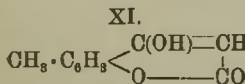
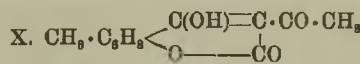
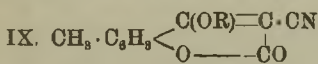
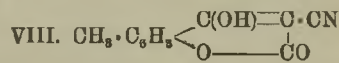
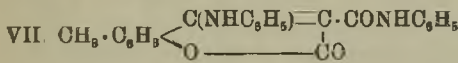
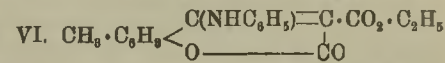
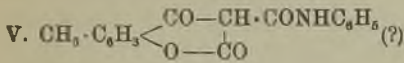
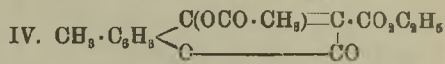
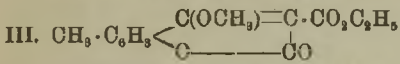
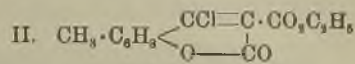
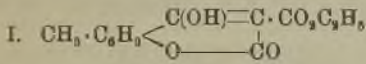
lose, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 189,6° (korr.), l. in A., Bzl., swl. in W. Wird beim Kochen mit kaust. Alkalien scheinbar nicht in das entsprechende Naphthotetrazin übergeführt. Dasselbe Amid entsteht aus dem Bisacetantranil beim Kochen mit Isoamylamin. — *4,6-Diformamino-1,3-phthalsäure*, $C_{10}H_8O_8N_2 = C_6H_4(NHCOH)_2(CO_2H)_2$, entsteht aus der Diaminosäure bei mehrstdg. Kochen mit viel überschüssiger Eisameisensäure. Kleine, farblose Nadeln (aus Eisameisensäure), F. oberhalb 360°, l. in A., unl. in W., l. in kaust. oder kohlen-sauren Alkalien, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in Bisacetantranil über. Das NH_4 -Salz zers. sich bei 1-stdg. Erhitzen auf 200°, scheinbar ohne B. eines Naphthotetrazins. — *4,6-Biphenyluramino-1,3-phthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{26}O_8N_4 = C_6H_4(NHCONH.C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$, B. Eine Lsg. des Diäthylesters u. der berechneten Menge Phenylisocyanat in trockenem Bzl. kocht man $1\frac{1}{2}$ Stdn. lang. Farblose Nadeln (aus trockenem Bzl. mit A. gewaschen), F. 256,8° (korr.), ist triboelektrisch, praktisch unl. in W., A., Bzl., CCl_4 , Essigester. Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid geht es in Diacetamino-m-phthalsäurediäthylester über. — *4,6-Diphthalimino-1,3-phthalsäurediäthylester*, $C_{26}H_{20}O_8N_4 = C_6H_2[N(CO_2C_2H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2]_2$, aus Diamino-m-phthalsäurediäthylester beim Schmelzen mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid cremefarbige M., F. 251,8° (korr.), swl. in Bzl., Chlf., A. — *4,6-Diacetamino-m-tolylsäure*, $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_3(NHCOCH_3)_2(CH_3)(CO_2H)$, wurde aus den Mutterlaugen der Diacetamino-m-phthalsäure isoliert. Kleine, farblose Nadeln (aus W.), F. 272,4° (korr.), l. in A. oder verd. Essigsäure, wl. in W., ll. in kaust. oder kohlen-sauren Alkalien. Bei 15 Min. langem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid geht diese S. in *5-Methyl-4-acetaminacetantranil*, $C_{12}H_{13}O_3N_2$ (IV.) über. Nahezu farblose Nadeln (aus Essigsäureanhydrid + Essigsäure), F. 166,2° (korr.). Wird beim Kochen mit W. oder A. zur entsprechenden Diacetamino-m-tolylsäure verseift. Mit NH_3 und primären Aminen kondensiert es sich unter B. von Chinazolin. — *4-Acetamino-6-nitro-1,3-phthalsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_2^{1,3}(NHCOCH_3)^4(NO_2)^6$, entsteht aus 4-Acetamino-6-nitro-m-xytol durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von $MgSO_4$ (vgl. ERRERA, MALTESE, l. c.) opake, nahezu farblose Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 264° unter Zers., swl. in A., Bzl. Geht beim Verseifen mit 3%ig. H_2SO_4 in *4-Amino-6-nitro-1,3-phthalsäure* (gelbliche Krystalle, aus verd. Essigsäure, F. ca. 280° unter Zers., wl. in W.) über, während bei Verwendung von Alkali oder 50%ig. H_2SO_4 CO_2 abgespalten und ein Gemisch aus 2-Nitro-4-amino- und 2-Amino-4-nitrobenzoesäure gebildet wird. — *4-Nitroacetantranil-5-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_8N_2$ (V.), aus 4-Amino-6-nitro-m-phthalsäure oder dem Acetylderivat bei 2-stdg. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Eindampfen der Lsg.; gelbliche Krystalle (aus Essigsäureanhydrid oder trockenem Essigester), F. 274,4° (korr.). Wird beim Kochen mit W. oder A. wieder in die Nitroacetamino-m-phthalsäure übergeführt. — Das Gemisch der Aminonitrobenzoesäuren, das aus 4-Acetamino-6-nitro-m-phthalsäure beim Verseifen mit 50%ig. H_2SO_4 entsteht, kann durch Essigsäure, in welcher die 2-Amino-4-nitrosäure schwerer l. ist, teilweise getrennt werden. Die *2-Nitro-4-aminobenzoensäure*, $C_7H_6O_4N_2$, konnte aber auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Sie wurde dargestellt aus 2-Nitro-4-acetaminobenzoensäure durch Verseifen mit verd. H_2SO_4 oder 10%ig. KOH. Bronzefarbige Säulen (aus verd. Essigsäure), F. 239,5° (korr.), wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., Eg., schmeckt sehr süß. — *2-Nitro-4-acetaminobenzoensäure*, $C_9H_8O_5N_2$, entsteht aus *2-Nitro-p-acetoluidin* (gelbliche Krystalle, aus verd. Essigsäure, F. 148,5° korr., GUNERTH, LIEBIGS Ann. 172. 229, gibt F. 160°, WALLACH, LIEBIGS Ann. 234. 354, F. 144,5°, an), durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von $MgSO_4$. Die nach 2-stdg. Oxydation abfiltrierte Lsg. wurde stark konz., das beim Abkühlen der konz. Lsg. sich ausscheidende nicht oxydierte Material abfiltriert und das Filtrat mit HCl gefällt. Hellgelbe Nadelchen (aus A.), F. 219° (korr.). — Aus den Mutterlaugen

des 4,6-Diamino-m-phthalsäureäthylesters scheidet sich beim Konzentrieren eine bei ca. 102° schmelzende dunkelrote Substanz aus, die bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Verb. $C_{18}H_{16}O_4N_2$ (hellgelbe Krystalle, aus W., F. 189,4°, korr., l. in A., Bzl.) übergeht. Diese stellt wahrscheinlich den 2,4-Diacetaminobenzoensäureäthylester dar, was wegen der geringen Ausbeute nicht sicher festgestellt werden konnte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31, 841—48. Juli. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

Richard Anschütz, Über die Benzotetronsäuregruppe. (Erste Abhandlung; Fortsetzung und Schluß.) (Fortsetzung von S. 702.) II. Über Kondensationsreaktionen mit Acetyl-m-kresotinsäurechlorid. (Mitbearbeitet von Joseph Wagner u. Peter Junkersdorf.) *Acetyl-m-kresotinsäure* (4-Methylacetylsalicylsäure), $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3(COOH)(OCO \cdot CH_3)^2$, wird aus m-Kresotinsäure analog der Acetylsalicylsäure dargestellt. Weiße Nadeln aus Bzl.; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in k. W. F. 139°. Wird durch h. W. teilweise hydrolysiert. — *Acetyl-m-kresotinsäurechlorid*, $C_{10}H_9O_3Cl$. Aus der S. mit PAe. und PCl_5 . Weiße, kryst. M., die im Vakuum fast unzersetzt destillierbar ist. Kp.₁₀ 141°. F. 15°. — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure* (4-Methyl-β-oxycumarin-α-carbonsäureäthylester), $C_{15}H_{12}O_6$ (I.). Aus Acetyl-m-kresotinsäurechlorid u. Natriummalonsäureester zuerst unter Kühlung, dann durch 25-stdg. Erhitzen. Weiße Blättchen aus 90%ig. A.; wl. in W. F. 140°. — $C_{15}H_{11}O_5Na$. Krystalle aus A. — $C_{15}H_{12}O_5, NH_3$. Weiße Nadelchen aus W. F. 230—240° unter Zers. — $C_{15}H_{11}O_5Ag$. Weiße Nadeln. Nd. aus W. — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäurechlorid* (4-Methyl-β-chlorocumarin-α-carbonsäureäthylester), $C_{15}H_{11}O_4Cl$ (II.). Aus vorstehender Verb. mit 5 Tln. Tetrachlorkohlenstoff und 2,5 Tln. PCl_5 beim Erhitzen. Gelbe Krystalle aus A. F. 109°; l. in Chlf. u. Eg. Wird durch W. beim Erwärmen zers. Läßt sich nicht zum Cumarin reduzieren. — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäuremethylether*, $C_{14}H_{14}O_6$ (III.). Aus dem Ag-Salz der Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure und Jodmethyl (4 Tln.) im Rohr bei 100—110°. Weiße Nadeln aus A. F. 126°. — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäureäthylether* (analog III.), $C_{15}H_{16}O_6$. Entsteht analog oder aus dem Tetronsäurechlorid mit Natriumäthylat. Gelbliche, monosymmetrische Tafeln aus A. F. 104° (mit Natriumäthylmalonsäureester liefert das *Acetyl-m-kresotinsäurechlorid* nicht das zu erwartende α-Äthylderivat, sondern ebenfalls α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure). — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure-n-propyläther*, $C_{16}H_{18}O_6$ (analog III.). Aus dem Ag-Salz der Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure und n-Propyljodid. Weingelbe, monosymmetrische Tafeln. F. 112°. — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäureacetylesther* (β-Acetoxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureäthylester), $C_{16}H_{14}O_8$ (IV.). Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 . Krystalle aus Eg. F. 217°; l. in A., Chlf., Bzl. + 4-Methylbenzotetron-α-carbonsäureanilid, $C_{17}H_{15}O_4N$ (V.). Aus dem Ester mit überschüssigem Anilin bei 100—175°. Krystalle aus verd. A. F. 202°; l. in A., Eg., Chlf., Bzl., unl. in W. — *α-Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäureanilid* (β-Anilino-4-methylcumarin-α-carbonsäureester), $C_{17}H_{15}O_4N$ (VI.). Aus dem Chlorid in A. mit der berechneten Menge Anilin beim Kochen. Krystalle aus A. F. 162°; l. in Eg. und Bzl., swl. in Ä. — *α-Carboxanilido-4-methylbenzotetronsäureanilid* (β-Anilino-4-methylcumarin-α-carbonsäureanilid), $C_{20}H_{18}O_5N$ (VII.). Aus dem Chlorid mit überschüssigem Anilin bei 184° ohne Lösungsmittel. Krystalle aus Eg. F. 220—222°; unl. in W., wl. in A., Chlf., Bzl. — 4-Methylbenzotetronsäure-α-carbonsäure-p-phenetidid, $C_{19}H_{17}O_5N$ (analog V.). Aus dem Äthylester und Phenetidid bei 200°. Gelbliche Nadelchen aus Bzl. F. 218°; wl. in A., Eg., Chlf. — 4-Methylbenzotetronsäure-α-carbonyläthylamid, $C_{18}H_{15}O_4N$ (analog V.). Aus dem Äthylester und 33%ig. alkoh. Äthylaminlg. bei 130—150° im Rohr. Kryställchen aus A.; zll. in den meisten Lösungsmitteln außer Ä. F. 152°. — 4-Methylbenzo-

tetransäure- α -carbonylphenylhydrazid, $C_{17}H_{14}O_4N_2$ (analog V.). Aus dem Äthylester in A. mit der berechneten Menge Phenylhydrazin beim Erhitzen. Kleine Krystalle aus Toluol. F. 232°; swl. in A. und Ä., zll. in Bzl. — 4-Methylbenzotetransäure- α -carbonylmethylphenylhydrazid, $C_{18}H_{16}O_4N_2$ (analog V.). Aus dem Phenylhydrazid durch 12-stdg. Erhitzen mit Methylalkohol und Jodmethyl auf 100–110° Krystalle aus Toluol. F. 207°.



α -Cyan-4-methylbenzotetransäure (4-Methyl- α -cyan- β -oxycumarin), $C_{11}H_7O_3N$ (VIII.). Aus 47,9 g Cyanessigester in 500 ccm absol. Ä. mit 9,74 g Natriumdraht und 30 g Acetyl-m-kresotinsäurechlorid bei 40-stdg. Kochen. Gelbliches Pulver aus wenig A. F. 250°. — $C_{11}H_6O_3NNa$. Krystalle aus A.; zwl. in k. W. — $C_{11}H_6O_3NAg$. Weißer, pulveriger Nd. — α -Cyan-4-methylbenzotetransäuremethyläther, $C_{12}H_9O_3N$ (IX.). Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodmethyl. Gelbe Nadelchen aus A. F. 238°. — α -Cyan-4-methylbenzotetransäureäthyläther, $C_{13}H_{11}O_3N$ (IX.). Gelbe Nadeln aus A. F. 218°. — α -Cyan-4-methylbenzotetransäure-n-propyläther, $C_{14}H_{13}O_3N$ (IX.). Graugelbe Krystalle aus A. F. 223°.

α -Acetyl-4-methylbenzotetransäure (α -Acetyl-4-methyl- β -oxycumarin), $C_{12}H_{10}O_4$ (X.). Aus 56 g Acetessigester, 500 ccm Ä., 9,74 g Natriumdraht u. 30 g Acetyl-m-kresotin-

säurechlorid beim Sieden. Gelbe Nadeln aus A. F. 136°; ll. in Bzl., Ä., A., wl. in W. Liefert mit Kalilauge m-Kresotinsäure zurück. — $C_{12}H_9O_4Na$. Krystalle aus A. — $C_{13}H_{10}O_4NH_2$. Krystalle aus A. F. 198°. — $C_{13}H_9O_4Ag$. Grauweißer, pulveriger Nd. — α -Acetyl-4-methylbenzotetronsäuremethyläther, $C_{13}H_{11}O_4$. Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodmethyl. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 138°. — α -Acetyl-4-methylbenzotetronsäureäthyläther, $C_{14}H_{14}O_4$. Braungelbe Nadeln aus A. F. 133°. — α -Acetyl-4-methylbenzotetronsäure-n-propyläther, $C_{15}H_{16}O_4$. Dunkelgelbe Nadeln. F. 135°.

4-Methylbenzotetronsäure (4-Methyl- β -oxycumarin), $C_{10}H_9O_3$ (XI). Aus 10 g α -Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure durch 8-stdg. Erhitzen mit 5 g KOH und 50 g Wasser. Weiße Nadeln aus Eg., F. 217°. $C_{10}H_7O_3Ag$. Weißes Pulver. — 4-Methylbenzotetronsäuremethyläther, $C_{11}H_{10}O_3$. Aus dem Ag-Salz. Nadelchen aus A. F. 162°. — 4-Methylbenzotetronsäureäthyläther (4-Methyl- β -äthoxycumarin), $C_{12}H_{12}O_3$. Aus dem Ag-Salz mit Jodäthyl oder aus dem Bromid mit Natriumäthylat. Hellgelbe Krystalle aus A. F. 144°; ll. in Bzl., Ä., h. A. — 4-Methylbenzotetronsäure-n-propyläther (4-Methyl- β -n-propyloxycumarin), $C_{13}H_{14}O_3$. Aus dem Ag-Salz. F. 148°. — 4-Methylbenzotetronsäureacetyläther (β -Acetoxy-4-methylcumarin), $C_{12}H_{10}O_4$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus Eg. F. 142°; l. in W., A., Chlf., Bzl., Eg. — 4-Methylbenzotetronsäurebromid (4-Methyl- β -bromocumarin), $C_{10}H_9O_3Br$ (XII). Aus 10 g 4-Methylbenzotetronsäure in 50 g Chlf. und 28 g PBr₅. Durch Erhitzen. Weiße M. vom Kp.₁₃ 185—195°. Gelbliche Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff. F. 149—150°; l. in A., Chlf., Bzl. Liefert bei gelinder Reduktion (Kochen mit A. und Zinkstaub) 4-Methylcumarin (m-Kresocumarin), $C_{10}H_9O_2$ (XIII). Weiße Krystalle aus W. F. 119—120°. Riecht cumarinartig; unl. in Bzl. und Chlf., swl. in W., ll. in A. und Eg. — 4-Methylbenzotetronsäure-äthylamid (4-Methyl- β -äthylaminocumarin), $C_{12}H_{13}O_3N$ (XIV). Aus 4-Methylbenzotetronsäure oder ihrem Bromid in wenig A. mit 33%ig. Äthylaminulg. im Rohr bei 150—160° (2 Stdn.). Weiße, blätterige Kryställchen aus verd. A. F. 174°; l. in Eg., Chlf., Bzl. — 4-Methylbenzotetronsäureanilid (4-Methyl- β -anilinocumarin), $C_{18}H_{16}O_3N$ (analog XIV.). Aus 4-Methylbenzotetronsäure oder ihrem Bromid mit Anilin bei 180—184°. Grünliche Kryställchen aus A. F. 247° unter Zers.; unl. in Bzl. — 4-Methylbenzotetronsäure-p-toluidid (4-Methyl- β -p-toluidinocumarin), $C_{17}H_{15}O_3N$ (analog XIV.). Entsteht analog. Krystalle aus A. F. 252°; wl. in Bzl., ll. in A., Eg., Chlf.

4-Methylbenzotetronsäure ließ sich mit Formaldehyd, Acetaldehyd u. Benzaldehyd, nicht aber mit n-Propionaldehyd kondensieren. — Methylen-bis-4-methylbenzotetronsäure, $C_{21}H_{18}O_6$ (XV.). Aus 4-Methylbenzotetronsäure in Methylalkohol beim Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd. Weiße Nadeln aus Eg. F. 273—275°; ll. in Eg., Chlf., Bzl., wl. in A. Liefert beim Erhitzen mit Anilin 4-Methylbenzotetronsäureanilid. + Äthyliden-bis-4-methylbenzotetronsäure, $C_{22}H_{18}O_6$ (analog XV.). Entsteht analog mit Acetaldehyd. Krystalle aus Eg. F. 206°; unl. in W., wl. in A., ll. in Eg., Chlf., Bzl. — Benzyliden-bis-4-methylbenzotetronsäure, $C_{27}H_{20}O_6$ (analog XV.). Aus 2 g 4-Methylbenzotetronsäure und 3 g Benzaldehyd durch Erhitzen. Krystalle aus Eg. F. 230°.

III. Über Kondensationsreaktionen mit Acetyl-p-kresotinsäurechlorid. (Bearbeitet von Julius Sieben.) Acetyl-p-kresotinsäure (5-Methylacetylsalicylsäure), $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3(COOH)(OCO-CH_3)^2$. Aus p-Kresotinsäure analog der Acetylsalicylsäure dargestellt. Nadeln aus Eg. F. 142—143°; ll. in A., Ä., Bzl. — Acetyl-p-kresotinsäurechlorid (5-Methylacetylsalicylsäurechlorid), $C_{10}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(OCOCH_3) \cdot COCl$. Aus der S. mit PAe. und PCl₅ beim Erwärmen. Bei 12 mm fast unzers. destillierbar. Kp.₁₂ 147°. F. 47°. Krystalle aus Ä. + α -Carboxäthyl-5-methylbenzotetronsäure (5-Methyl- β -oxycumarin- α -carbonsäure-

äthylester), $C_{13}H_{13}O_6$ (I.). Aus 21,85 g Malonester in 150 cem Ä., 3,15 g Natriumdraht mit 10 g Acetyl-p-kresotinsäurechlorid in 20 g Ä. durch 30-stdg. Kochen. Nadeln aus A. F. 121—122°. Starke Säure. Liefert mit Alkali 5-Methylbenzotetronsäure. — $C_{13}H_{11}O_6Na$; ll. in W. — $C_{13}H_{12}O_6, NH_3$. Weiße M.; ll. in W. — $C_{13}H_{11}O_6Ag$. Weißer Nd. — α -Carboxäthyl-5-methylbenzotetronsäureäthyläther (5-Methyl- β -äthoxycumarin- α -carbonsäureäthylester), $C_{16}H_{16}O_6$ (analog III.). Aus dem Ag-Salz mit Jodmethyl im Rohr bei 110°. Nadeln vom F. 87°. Ließ sich nicht mit A. und HCl aus der Benzotetronsäure gewinnen.

α -Cyan-5-methylbenzotetronsäure (α -Cyan-5-methyl- β -oxycumarin), $C_{11}H_7O_5N$ (VIII.). Aus 31,8 g Cyanessigester in 150 cem Ä. mit 6,48 g Natriumdraht u. 20 g Acetyl-p-kresotinsäurechlorid in Ä. durch 20-stdg. Kochen. Kristalle aus A. F. 243° unter Zers. — $C_{11}H_6O_5NNa$. Gallertartiger, allmählich kristallinisch werdender Nd. aus A.; ll. in W. — $C_{11}H_6O_5NAg$. Ähnlicher Nd. aus W. — α -Acetyl-5-methylbenzotetronsäure (α -Acetyl-5-methyl- β -oxycumarin), $C_{13}H_{10}O_4$ (X.). Aus Acetyl-p-kresotinsäurechlorid und Natriumacetessigester. Gelbliche Tafeln aus A. F. 144 bis 145°; swl. in W., ll. in A., Ä, Bzl. Liefert mit Alkali p-Kresotinsäure zurück. — $C_{13}H_9O_4Na$; ll. in W. — $C_{13}H_9O_4Ag$. Zuerst gallertartiger, dann pulveriger Nd.; swl. in W.

5-Methylbenzotetronsäure (5-Methyl- β -oxycumarin), $C_{10}H_8O_3$ (XI.). Aus 10 g α -Carboxäthyl-5-methylbenzotetronsäure beim mehrstündigen Kochen mit 5 g KOH und 20 g W. Weiße Nadeln aus Eg. Bräunt sich bei 238°. F. gegen 241° unter Zers. Starke S.; l. in Carbonaten unter CO_2 -Entw. — $C_{10}H_7O_3Ag$. Weißes Pulver; wl. in W. — 5-Methylbenzotetronsäureäthyläther, $C_{13}H_{12}O_3$. Aus dem Ag-Salz mit Jodmethyl im Rohr. Weiße Nadelchen aus A. F. 195°.

IV. Über Kondensationsreaktionen mit Acetyl-2,3-oxynaphthoesäure. (Bearbeitet von Joachim Graff.) Acetyl-2,3-(β_1, β_2)-oxynaphthoesäurechlorid, $C_{18}H_9O_3Cl$ (XVI.). Aus der S. mit überschüssigem PCl_5 und Lg. beim Erwärmen. Weiße Krystalle aus Lg. F. 89°. — Acetyl-2,3-oxynaphthoesäureamid, $C_{13}H_{11}O_3N$. Aus dem Chlorid in trockenem Ä. mit NH_3 -Gas. Gelbgrüne körnig-kristallinische M. aus A. F. 192°. — Acetyl-2,3-oxynaphthoesäureamid, $C_{16}H_{15}O_3N$. Weiße Nadelchen aus verd. A. F. 152°.

α -Carboxäthyl-2,3-naphthotetronsäure (2,3-Naphtho- β -oxycumarin- α -carbonsäureester), $C_{18}H_{12}O_6$ (XVII.). Aus 160 g Malonester 23 g Natrium, 500 cem Ä. u. 85 g Acetyl-2,3-oxynaphthoesäurechlorid durch 20-stdg. Kochen. Blättchen aus Eg. oder gelbliche Nadelchen aus A. F. 182°; swl. in W., Ä, PAe., Bzl., l. in h. A., ll. in h. Eg. Liefert beim Erhitzen mit KOH Oxynaphthoesäure zurück. — $C_{16}H_{12}O_6, NH_3$. Weißer Nd. in trockenem Chlf. — $C_{18}H_{11}O_6Na$; ll. in A. — $(C_{16}H_{11}O_6)_2Cu$. Grüner, zuerst gallertartiger, dann pulveriger Nd. — $C_{18}H_{11}O_6Ag$. Hellgelber Nd. Nadeln aus A. — Methyläther, $C_{17}H_{14}O_6$. Aus dem Ag-Salz und Jodmethyl. Hellgelbe Krystalle aus Alkohol. F. 146°. — α -Carboxäthyl-2,3-naphthotetronsäureacetyläther (2,3-Naphtho- β -acetoxycumarin- α -carbonsäureester), $C_{18}H_{14}O_6$ (XVIII.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A. F. 157°. — 2,3-Naphthotetron- α -carbonsäurephenylhydrazid (2,3-Naphtho- β -oxycumarin- α -carbonsäurephenylhydrazid), $C_{30}H_{14}O_4N_2$ (XIX.). Aus α -Carboxäthyl-naphthotetronsäure in A. beim Kochen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin. Rotgelbe Nadelchen aus Eg. F. 245°; wl. in W., A. und Ä.

Acetyl-2,3-oxynaphthoylecyanessigester (Acetyl-2,3-oxynaphthoylenitrosomalonsäureester), $C_{18}H_{13}O_6N$. Aus 113 g Cyanessigester in 500 cem Ä., 23 g Natriumdraht u. 85 g Acetyloxynaphthoesäurechlorid durch 20-stdg. Erhitzen. Rote Blättchen aus verd. A. F. 103°. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge α -Cyan-2,3-naphthotetronsäure (α -Cyan- β -oxy-2,3-naphthocumarin), $C_{14}H_7O_5N$. Entsteht auch schon als Nebenprod. bei der Darst. der vorstehenden Verb. Fast unl. in allen Lösungs-

mitteln. F. 276°. — $C_{14}H_8O_3NNa$. Grauweißes Pulver; l. in A. — $(C_{14}H_8O_3N)_2Cu$. Grünes Pulver. — α -Cyan-2,3-naphthotetroneacetyläther, $C_{16}H_8O_4N$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Eg. + Anhydrid. F. 229°. — α -Carboxylamido-2,3-naphthotetrone (β-Oxy-2,3-naphthohydrocumarin- α -carbonsäureamid), $C_{14}H_8O_4N$ (XX). Aus dem Nitril durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure. Gelbe Krystalle; ll. in A. F. 256°.

α -Acetyl-2,3-naphthotetrone (α-Acetyl-2,3-β-oxynaphthocumarin), $C_{16}H_{10}O_4$ (XXI). Aus 130 g Acetessigester in 600 ccm Ä., 23 g Natrium und 85 g Acetyloxynaphthoesäurechlorid durch 20-stdg. Erhitzen. Goldgelbe Schuppen aus Eg. F. 239°; ll. in h. Eg., zwl. in W., A., Ä. und Lg. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Oxynaphthoesäure znrück. — $C_{15}H_8O_4Na$. Weiße Krystalle; ll. in A. — $(C_{15}H_8O_4)_2Cu$. Grüner, gallertartiger Nd.; unl. in A. — $C_{15}H_8O_4Ag$. Gelbe Nadelchen aus A. — 2,3-Naphthotetrone (β-Oxy-2,3-naphthocumarin), $C_{16}H_8O_3$ (XXII). Aus α-Carboxäthyl-2,3-naphthotetrone beim Erwärmen mit H_2SO_4 . Weiße Nadelchen aus A. F. 240°. Starke Säure. — Methylen-bis-2,3-naphthotetrone, $C_{27}H_{16}O_6$ (XXIII). Aus 2,3-Naphthotetrone in A. beim Stehen mit Formaldehyd. Weißer Nd. F. oberhalb 280°.

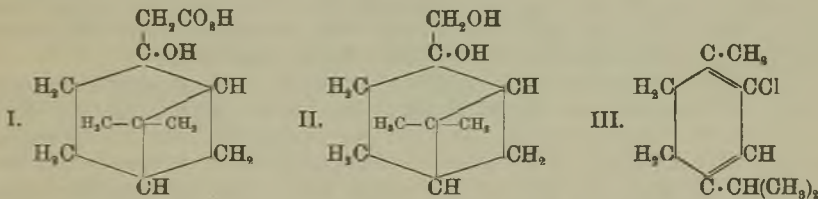
V. Über die Einwirkung von 5-Chloracetsalicylsäurechlorid auf Natriummalonsäureäthylester. (Mitbearbeitet von August Nefgen.) 5-Chloracetsalicylsäure, $(Cl)^2C_6H_3(COOH)(OCO \cdot CH_3)^2$. Aus 5-Chloracetsalicylsäure beim Kochen mit Acetylchlorid. Krystalle aus Bzl. F. 148°. — 5-Chloracetsalicylsäurechlorid, $C_6H_3O_2Cl$. Aus der S. mit PCl_5 und Bzl. Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 45°. — α-Carboxäthyl-5-chlorbenzotetrone (5-Chlor-β-oxycumarin- α -carbonsäureäthylester), $C_{13}H_8O_5Cl$ (XXIV). Aus Natriummalonester und 5-Chloracetsalicylsäurechlorid in Ä. Nadelchen aus A. F. 175°. (LIEBIGS Ann. 367. 219—70. 10/7. Bonn. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 100. Abhandlung. I. Über die Synthese des aktiven α-Pinens aus Nopinon. Nopinolessigsäure (I.) liefert wie bekannt (LIEBIGS Ann. 363. 9; C. 1908. II. 1774) bei der trocknen Dest. unter Abspaltung von W. und CO_2 l-β-Pinen; wird sie jedoch langsam für sich (ohne Anwendung eines H_2O -entziehenden Agens) destilliert, so bildet sich neben β-Pinen als Hauptprod. eine ansehnliche Menge (gegen 10%) α-Pinen und nur wenig Fenchon. Man unterwirft je 30 g der S. der langsamen Dest. im Wasserstoffstrom und wechselt die Vorlage, wenn die Temp. der abziehenden Dämpfe 165° zu übersteigen beginnt; das übergegangene KW-stoffgemisch wird mit NaOH geschüttelt, mit Dampf abgeblasen, getrocknet und über Na mit LINNEMANN'schem Dephlegmator destilliert. Alle Fraktionen des zwischen 156 und 168° übergehenden Gemisches liefern bei der Oxydation mit 1%ig. $KMnO_4$ -Lsg. (entsprechend 3 At. O) Nopinsäure, β-Pinenglykol, F. 75—77°, und eine kleine Menge einer Ketonsäure; die Menge der letzteren und auch des Glykols nimmt zu, während Nopinsäure nicht mehr auftritt, wenn nur die einem At. O entsprechende Menge 1%ig. $KMnO_4$ -Lsg. zur Verwendung gelangt. Die aus ihrem Semicarbazon, F. 205° (bei 200° sinternd), regenerierte Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ hat sich als l-Pinonsäure erwiesen, $[\alpha]_D = -93,2^\circ$ (in Chlf.; $p = 7,16\%$, $t = 17^\circ$); Oximsäure F. 127 bis 128°. Dadurch ist bewiesen, daß das KW-stoffgemisch l-α-Pinen enthalten hat; es ist aber vergeblich versucht worden, diesen KW-stoff durch das Nitroschlorid nachzuweisen, das Ausbleiben der NOCl-Rk. darf daher nicht immer als genügender Beweis für die Abwesenheit von α-Pinen in einem KW-stoffgemisch angesehen werden.

Es ist schon beobachtet worden, daß beim Erwärmen von Nopinolessigsäure mit $KHSO_4$ eine isomere S. $C_{11}H_{18}O_3$ vom F. 85—86° entsteht (LIEBIGS Ann. 363.

10; C. 1908. II. 1774). Dieselbe S. bildet sich auch, wenn man Nopinolessigsäure mit Acetanhydrid destilliert; beim Reinigen des übergegangenen KW-stoffs mit Wasserdampf hinterbleibt im Rückstande eine beim Aufbewahren erstarrende, gegen KMnO_4 gesättigte Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 58—59°, die bei zweistündigem Kochen mit NaOH ein Mol. Essigsäure abspaltet und in die erwähnte S. vom F. 85—86°, Nadeln (aus Bzl. + Lg.), übergeht. Diese S., deren B. vom Vf. vorläufig noch nicht diskutiert wird, liefert beim Destillieren im Wasserstoffstrom nur sehr wenig flüchtige Zersetzungsprodd. und verharzt zum größten Teil.

Da man aus Nopinolessigsäure von α -Pinen freies β -Pinen erhalten kann, so ist dieser KW-stoff etwas näher in bezug auf sein Verhalten studiert worden. Schüttelt man ihn während mehrerer Tage mit 3%ig. H_2SO_4 , so entsteht nur wenig Terpinhydrat; reichlichere Mengen dieser Verb. bilden sich dagegen, wenn man β -Pinen mit einem Gemisch gleicher Teile A. und HNO_3 (D. 1,255) längere Zeit stehen läßt. Der bei der Oxydation des β -Pinsens entstehende Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. 75—77°, sollte sich, wenn ihm Formel II. zukommt, durch Oxydation in Nopinsäure überführen lassen. Das ist auch tatsächlich der Fall, wenn man die Oxydation mit der berechneten Menge (2 At. O) 1%ig. KMnO_4 -Lsg. in Ggw. von wenig Alkali bei 0° vor sich gehen läßt; bei 50° dagegen verläuft die Oxydation sehr schnell, es bleibt aber ein großer Teil des Glykols unverändert, und außerdem entsteht eine von der Nopinsäure verschiedene S.



II. Über den Erythrit des Terpinolens. Bei der Darst. des *Terpinens* nach den bisher üblichen Methoden entsteht, wie bekannt, ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen KW-stoffen; von diesen ist der eine das nitrositbildende α -Terpinen (= $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol), das bei der Oxydation α, α_1 -Dioxy-methylisopropyladipinsäure liefert, aus dem anderen KW-stoffe entsteht bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen ein swl., bei etwa 237° schm. Erythrit. Dieser kann entweder vom γ -Terpinen (= $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol) oder von dem das Terpinen begleitenden Terpinolen stammen; durch frühere Verss. ist zwar schon entschieden worden, daß der Erythrit, F. 237°, aus Terpinolen nicht zu erhalten ist, dennoch ist der Vers. wiederholt worden, und zwar mit einem Terpinolen, das durch vorsichtiges Erwärmen von (5 g) γ -Terpineol, F. 69°, mit (5 g) wasserfreier Ameisensäure dargestellt worden war. Bei der Oxydation mit KMnO_4 unter den früher (LIEBIGS Ann. 362. 297) angegebenen Bedingungen liefert dieser KW-stoff einen aus wasserhaltigen Lösungsmitteln sich mit einem Mol. H_2O ausscheidenden *Erythrit* $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$, der entwässert bei 149—150° schm., also ganz verschieden ist von dem aus Rohterpinen erhältlichen und darum bei weiterer Oxydation auch nicht α, α_1 -Dioxy-methylisopropyladipinsäure liefert. Danach gewinnt die Annahme, daß der zweite Gemengteil des *Terpinens* γ -Terpinen (= $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol) ist, an Wahrscheinlichkeit.

Zur Beantwortung der Frage, wie es um die Zus. von Terpinen anderer Provenienz steht, hat Vf. folgende Verss. angestellt. Der aus dem Chlorhydrat des Dihydrocarvylamins durch trockne Dest. gewonnene, in der Hauptmenge zwischen

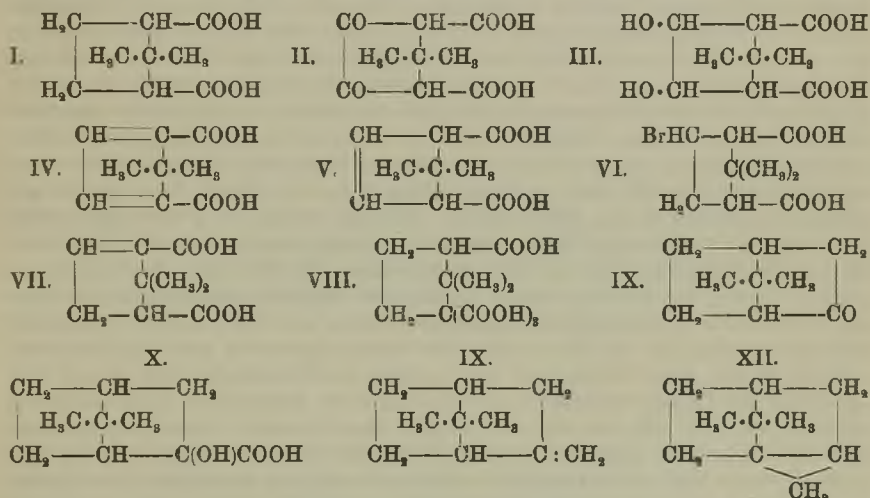
174 und 178° sd. KW-stoff liefert bei der Oxydation nur sehr wenig von der bei 189° schm. α, α_1 -Dioxymethylisopropyladipinsäure und auch nur Spuren des Erythrits vom F. 236–237°, er enthält also wenig Terpinen; dagegen gibt der aus dem Phosphat des Dihydrocarvylamins gewonnene KW-stoff bei der Oxydation erhebliche Mengen α, α_1 -Dioxymethylisopropyladipinsäure neben kleinen Mengen Erythrit, die zum Terpinen führende Verschiebung der im Dihydrocarvylamin enthaltenen Äthylenbindung findet also beim Phosphat in wesentlich größerem Umfange statt als beim Chlorhydrat.

Vor kurzem hat SEMMLER empfohlen, α -Terpinen durch Reduktion von Monochlor- α -terpinen (III.) ($A^{1,3}$ -Monochlor-2-dihydrocymol) darzustellen, welch letzteres durch Ersatz des Ketonsauerstoffes im Carvenon durch Cl, und Abspaltung von einem Mol. HCl entsteht. Durch eine Reihe von Verss. hat sich Vf. davon überzeugt, daß man bei der Umsetzung zwischen Carvenon und PCl_5 allerdings Prodd. von den von SEMMLER, als auch schon früher von KLAGES und KRAITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2559) angegebenen Eigenschaften erhalten kann, wenn man aus dem stets entstehenden Gemisch von Verb. geeignete Fraktionen herausdestilliert, daß man aber nicht so leicht zu zuverlässig einheitlichen u. für physikalische Unterss. geeigneten Substanzen gelangt, wie es nach den vorliegenden Angaben der Fall sein sollte. Daß das auf dem angegebenen Wege entstehende Monochlorid, dessen D. entgegen den Angaben von KLAGES u. KRAITH nicht wesentlich höher liegen dürfte als 1, wirklich der Terpinenreihe angehört, ergibt sich daraus, daß es bei der Oxydation mit $KMnO_4$ α, α_1 -Dioxymethylisopropyladipinsäure, wenn auch nur in geringer Menge, liefert. Der aus dem Monochlorid durch Reduktion mittels Na und A. erhaltliche KW-stoff liefert in sehr reichlicher Menge dieselbe S.

III. Über ein im sibirischen Fichtennadelöl vorkommendes Sesquiterpen, mitbearbeitet von Erich Grosse. Die hochsd. Anteile, Kp. 250–270°, des sibirischen Fichtennadelöles, enthalten ein *Sesquiterpen*, das, in Eisessiglg. mit HCl-Gas gesättigt, ein Chlorhydrat der Zus. $C_{15}H_{24} \cdot 3 HCl$, farblose Nadeln (aus h. Methylalkohol), F. 79–80°, optisch-inaktiv, liefert. Der aus dem Chlorhydrat durch Erwärmen mit Na-Acetat und Eg. regenerierte KW-stoff ist leicht beweglich, verharzt aber bei längerem Aufbewahren; Kp. 260–268° unter geringer Zers., D_{20}^{20} 0,8725, $n_D^{20} = 1,4903$. Der regenerierte KW-stoff geht durch Einw. von HCl wieder in das Chlorhydrat $C_{15}H_{24} \cdot 3 HCl$ über; das entsprechende Bromhydrat $C_{15}H_{24} \cdot 3 HBr$ schm. bei 84° und ist etwas weniger beständig. Es ist noch fraglich, ob ein KW-stoff mit drei oder nur zwei Äthylenbindungen vorliegt u. ob in letzterem Falle bei Einw. von HCl nicht auch gleichzeitig Ringsprengung stattfindet. Der KW-stoff ist allem Anscheine nach identisch mit dem Limen aus Limettöl (BURGESS und PAGE, Journ. Chem. Soc. London 85. 414; C. 1904. I. 1443) und einem im Opopanaxöl von SCHIMMEL & Co. (C. 1904. II. 1470) aufgefundenen KW-stoff $C_{15}H_{24}$. (LIEBIGS Ann. 368. 1–22. 20/8. [20/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)
HELLE.

Gustav Komppa, *Synthetische Arbeiten in der Campher- und Terpenreihe*. Erste Abhandlung. *Über die Totalsynthese der Apocampfersäure und ihrer Derivate*. Vf. gibt eine Übersicht über die seit dem Jahre 1893 von ihm unternommenen Verss. zur Synthese der Campfersäure, bezw. ihrer niederen Homologen, der Apocampfersäure, denen natürlich die jeweilige Auffassung über die Konstitution der betreffenden S. zugrunde gelegt worden war. Am meisten Erfolg hat, wie Vf. schon in einer vorläufigen Mitteilung kund gab (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2472; C. 1901. II. 928), der Vers. gehabt, die Apocampfersäure I, ausgehend von der β, β -Dimethylglutarsäure, synthetisch darzustellen. Der Dimethylester der genannten S. läßt sich nach Art der DIECKMANNschen Kondensation durch Einw. von Oxal-ester und Na-Äthylat in den Ester einer cyclischen Diketonsäure, der *Diketoapo-*

camphersäure II., umwandeln; die Ausbeute an Reaktionsprod. ließ zunächst zwar sehr zu wünschen übrig, indessen ist es Vf. durch systematische Unters. der Rk. schließlich gelungen, sie bis auf 70% vom angewandten Dimethylester der Dimethylglutarsäure hinaufzutreiben. Die aus dem Diketoapocamphersäureester bei der Reduktion mittels NaHg in Sodalsg. und im CO₂-Strome entstehende β,β -Dioxyssäure, die 4,5-Dioxyapocamphersäure III. liefert bei der Dest. im Vakuum, beim Kochen mit verd. H₂SO₄ oder HCl, sowie beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure die 2-fach ungesättigte 2,2-Dimethyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonensäure IV. vom F. 242—243°, die sich in alkal. Lsg. durch NaHg bei gewöhnlicher Temp. zur 2,2-Dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dicarbon- oder Isodehydroapocamphersäure V., F. 208 bis 209,5°, reduzieren läßt. Diese letztere S., die nicht identisch ist mit der noch zu erwähnenden aus β -Bromapocamphersäure durch HBr-Abspaltung entstehenden, zweifellos α,β -ungesättigten S. gleicher Zus. wird auch erhalten, wenn man die Dioxyapocamphersäure mit HJ und wenig amorphem Phosphor kocht.



Beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid geht die Isodehydroapocamphersäure in ihr Anhydrid, durch Einw. von HBr in Eisessigsig. in die gesättigte β -Bromapocamphersäure VI. über, welche letztere sehr leicht beim Kochen mit Sodalsg. HBr abspaltet und eine neue ungesättigte S. vom F. 223—224°, die 2,2-Dimethyl-5-cyclopenten-1,3-dicarbon- oder Dehydroapocamphersäure VII. liefert. Die β -Bromapocamphersäure endlich gibt bei der Reduktion mit Zn Staub und Eg. die BREDTSche Apocamphersäure I.; die synthetisch erhaltene S. ist jedoch noch ein Gemisch von cis- u. trans-Apocamphersäure u. als solche identisch mit MARSH u. GARDNERS Mesocamphopyrsäure. Durch Einw. von Acetylchlorid u. dann Sodalsg. läßt sich aus dem Gemisch die anhydrierbare cis-Säure vom F. 203,5—204,5° isolieren, die sich nun in jeder Beziehung als identisch erwiesen hat mit der cis-Camphopyrsäure, bezw. cis-Apocamphersäure, die MARSH und GARDNER, sowie BREDT und JAGELKI durch Abspaltung von CO₂ aus der bei der Oxydation des Camphens mit HNO₃ entstehenden Camphosäure (camphoic acid) oder Carboxylapocamphersäure erhielten; sie ist auch identisch mit derjenigen S., die nach GARDNER und COCKBURN bei der Oxydation des Fenchens und des Pinenhydrochlorids mit HNO₃, sowie nach WALLACH beim oxydativen Abbau des D-l-Fenchens, bezw. der D-l-Oxyfenchensäure u. des D-d-Fenchocamphorons mittels KMnO₄ entsteht. Des-

gleichem ist die aus der synthetischen Apocamphersäure abtrennbare *trans*-Säure identisch mit der *trans*-Camphopyrsäure von MARSH und GARDNER.

Aus der vollständigen Synthese der Apocamphersäure ergibt sich nun nicht nur mit Sicherheit ihre Konstitution als diejenige einer 2,2-Dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonensäure u. ebenso diejenige der Campho- oder Carboxylapocamphersäure als einer 2,2-Dimethylcyclopentan-1,3,3-tricarbonensäure VIII., sondern auch die Richtigkeit der von WALLACH angegebenen Formeln für das D-d-Fenchocamphoron IX. und für die D-l-Oxyfenchensäure X. Für das D-l-Fenchon, das bei der Oxydation die letztgenannten beiden Verbb. liefert, kann endlich kaum eine andere Formel als XI. oder XII. in Betracht kommen.

Experimenteller Teil. Die zu den Verss. nötigen größeren Mengen von β,β -Dimethylglutarsäure wurden aus Dimethylhydroresorcin durch Oxydation, nach den Erfahrungen des Vfs. am besten mittels NaOCl, dargestellt; F. 100—101°. Den Dimethylester dieser S. erhält man durch Sättigen einer methylalkoh. Lsg. mit trockenem HCl-Gas in üblicher Weise; Kp.₁₅ 102—104°. Zur Darst. des Dimethylesters der *Diketoapocamphersäure* II. wurde folgendes Verf. als das beste befunden: 29,4 g unter Xylol durch Schmelzen und Schütteln fein zerteilten und nach dem Erkalten sorgfältig mit absol. Ä. abgewaschenen Natriums werden in einem mit Kugelrückflußkühler versehenen kurzhalsigen Rundkolben mittels 40,5 g absoluten Methylalkohols, die man allmählich, aber in nicht zu langen Pausen unter Umschütteln hinzugibt, in alkoholfreies Na-Methylat übergeführt; sobald dieses etwas erkaltet ist, verwandelt man es durch Schütteln in dem durch einen Stopfen geschlossenen Kolben in ein feines Pulver. Alsdann werden 76 g fein gepulvertes, ganz trocknes Methyloxalat und, sobald die zeitweilig durch kaltes W. abgekühlte M. homogen geworden ist, in kleinen Portionen 250—300 ccm absol. Ä. hinzugegeben; wenn die Mischung durch andauerndes Schütteln gleichmäßig geworden ist, setzt man 20 g Dimethylglutarsäuredimethylester, mit absol. Ä. verd., hinzu und schüttelt so lange, bis die Masse möglichst homogen geworden ist. Nun destilliert man im Ölbad unter Vermeidung des Zutrittes von Feuchtigkeit den Ä. ab, hält die Temp. im Ölbad während 2—3 Stdn. auf 120°, steigert sie dann allmählich bis auf 140° und hält sie nun 10—12 Stdn. lang konstant. Nach dem Erkalten wird die trockene M. gepulvert und in ein Gemisch von verd. H₂SO₄ und Eis eingetragen, wobei sich der *Diketoapocamphersäuredimethylester* abscheidet; man filtriert ihn ab, wäscht und verrührt ihn gut mit W., saugt ab und krystallisiert ihn nach dem Trocknen auf Tonplatten aus h. A. um. Farblose oder schwach gelbliche Prismen oder lancettförmige Blättchen, bei langsamer Krystallisation gut ausgebildete, dicke, durchsichtige Tafeln; F. 116°. Gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl₃ dunkelbraunviolette Färbung u. beim Schütteln einer äth. Lsg. mit Kupferacetatlsg. eine in W. und Ä. unl. Cu-Verb. — *Monoxim des Diketoapocamphersäuredimethylesters*, weiße, flache Nadelchen (aus h. W.), F. 149—150°, ll. in Ä., A. u. Bzl., wl. in Lg. — *Diketoapocamphersäurediäthylester*. B. aus 1 Mol. Dimethylglutarsäurediäthylester und 1 Mol. Oxalsäureäthylester durch Kondensation mittels 2 Mol. Na-Äthylat; er ist dem Methylester ähnlich und schm. bei 97—98°.

4,5-Dioxyapocamphersäure III. Wird als schwer krystallisierender Sirup, offenbar als Gemisch mehrerer Stereoisomere erhalten, wenn man den Diketoester in Sodalsg. bei gewöhnlicher Temp. und unter Durchleiten eines CO₂-Stromes mittels NaHg reduziert und dann verseift; Bariumsalz etwas gelbliches, amorphes, in W. ll. Pulver; Silbersalz weißer, Kupfersalz blaugrüner, Bleisalz weißer, amorpher Nd., von denen der letzte im Überschusse des Fällungsmittels l. ist. Die Säure verliert bei der Dest. im Vakuum (bei etwa 210° unter 25 mm Druck), beim Kochen (7 Stdn.) mit der 10-fachen Menge 45%ig. H₂SO₄ oder (2—3 Stdn.) mit überschüssiger 10%ig. HCl, sowie auch beim Erhitzen (6 Stdn.) mit wasserfreier Oxalsäure auf 120—130°

Wasser und geht in die *2,2-Dimethyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonssäure* IV. über, feder- oder rosettenförmig gruppierte flache Nadeln, F. 242—243° (bei 235° Schwärzung, dann Sintern), bei vorsichtigem Erhitzen anscheinend unverändert sublimierend; unl. in Bzl., Chlf. und CS₂, swl. in sd. Bzl., wl. in k. W., leichter l. in h. W., Ä. und Ä. Addiert weder bei Ggw. noch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, weder bei gewöhnlicher Temp. noch beim Erwärmen Brom; trotzdem nimmt sie, wenn sie in Sodalsg. mit NaHg bei gewöhnlicher Temp. reduziert wird, 2 At. Wasserstoff auf und geht in die einfach ungesättigte *Isodehydroapocamphersäure* V. über, die, wenn auch schwieriger, sich auch beim Kochen von Dioxypocamphersäure mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) u. wenig rotem Phosphor bildet; gut ausgebildete, anscheinend triklone Tafeln oder flache, spitzige Nadeln (aus h. W.), F. 208—209,5°, unl. in Lg. und k. Bzl., swl. in h. Bzl. und Chlf., wl. in k. W., leichter l. in Ä. und h. W., sl. in k. A. — *Anhydrid der Isodehydroapocamphersäure*, C₉H₁₀O₂. B. aus der S. und überschüssigem Acetylchlorid oder etwa der 5-fachen Menge Acetanhydrid bei Wasserbadwärme; undeutlich ausgebildete Krystallaggregate (aus Chlf. + absol. Ä. oder PAe.), F. 193—195°, ll. in Chlf., wl. in Ä. und Bzl., unl. in PAe. Die aus dem Anhydrid dargestellten Anil- und p-Tolilsäuren sind ölförmig.

Bei 10-stünd. Erhitzen mit HBr-Eisessig auf 100—110° im geschlossenen Rohr geht Isodehydroapocamphersäure in *β-Bromapocamphersäure* VI. über, breite, konzentrische Nadeln (aus Ameisensäure), F. 177,5—178,5°; bei etwa ¼-stündigem Kochen mit überschüssiger Sodalsg. verliert diese HBr unter B. von *Dehydroapocamphersäure* (*2,2-Dimethyl-5-cyclopenten-1,3-dicarbonssäure*) VII., Nadeln (aus sd., alkoholhaltigem W.), F. 223—224°, ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in W. und Lg. Entfärbt nicht Bromlg., aber in Na₂CO₃ gel., schnell KMnO₄.

Wird die durch Einw. von HBr-Eisessig auf Isodehydroapocamphersäure entstehende *β-Bromapocamphersäure* nach Entfernung des größten Teiles des überschüssigen Bromwasserstoffes in essigsaurer Lsg. mit Zn-Staub reduziert, so resultiert *Mesocamphopyrsäure* (*meso-Apocamphersäure*), flache Nadeln (aus alkoholhaltigem W.), F. zwischen 160 und 170°; erwärmt man diese gelinde mit überschüssigem Acetylchlorid im Wasserbade, bis die HCl-Entw. nachgelassen hat, bringt die Lsg. zur Trockne, nimmt mit Ä. auf und schüttelt die äth. Lsg. mit Sodalsg., so geht in diese die *trans-Apocamphersäure* (*trans-Camphopyrsäure*), zu konzentrischen Gruppen vereinigte, langgestreckte Tafeln mit schräg abgeschnittenen Enden (aus sd. W.) oder dünne, rhomboidale Täfelchen (aus etwas alkoholhaltigem W.), F. 189—190°, über, während in Ä. das *Anhydrid der cis-Apocamphersäure*, glasglänzende Prismen (aus Chlf. + PAe.) oder Nadeln (aus h. A.), F. 174,5—175,5°, ll. in Chlf. u. h. A., schwerer l. in Ä. und k. A., swl. in PAe., bleibt. Letzteres liefert beim Kochen mit HNaO *cis-Apocamphersäure*, prismatische Nadeln (aus h., etwas alkoholhaltigem W.), F. 203,5—204,5°, u. beim Erwärmen mit Anilin in Benzollsg. die entsprechende *Anilsäure*, C₇H₁₂(CONH·C₆H₅)COOH, silberglänzende Schuppen (aus Ä. + Lg.) oder lamelläre Blättchen (aus A.), F. 211,5°. (LIEBIGS Ann. 368. 126—55. 20,8. [6/5.] Chem. Lab. d. techn. Hochschule in Finnland.) HELLE.

H. Lebach, *Über Resinit*. Resinit ist ein dem Bakelit (vgl. BAEKELAND, Chem.-Ztg. 33. 317; C. 1909. I. 1478) nabestehendes Kondensationsprod. aus Phenol und Formaldehyd. Es entsteht, wenn man sich bei der Kondensation neutraler oder alkal. reagierender Salze, also sehr milde wirkender Substanzen, als Kontaktmittel bedient. Ein Verhältnis von 4 Tln. Formaldehyd auf 3 Tle. Phenol ist das günstigste; dabei finden sich im Destillat außer W. noch Spuren von Phenol. — Beim Erhitzen von krystallisierter Carbonsäure und wss. Formaldehyd mit Pottasche (ebenso geeignet sind Soda, neutrales Natrium- und Ammoniumsulfid, Trinatriumphosphat, Natriumacet und andere neutrale u. alkal. reagierende Salze) ent-

steht unter lebhaftem Aufsieden eine gelbliche, leicht bewegliche Fl., die Resinitmasse A. Diese ist wegen ihres hohen Wassergehaltes zur Herst. fester Gegenstände unbrauchbar, eignet sich aber sehr zur Imprägnierung von Holz, Pappe u. anderen porösen Stoffen, welche dadurch gehärtet u. unempfindlich gegen Feuchtigkeit gemacht werden können. Aus der Resinitmasse A. entsteht durch Abdestillieren des aus der 40%ig. Formaldehydlsg. herrührenden und bei der Rk. gebildeten W. die Resinitmasse B, die durch längeres Erhitzen auf 80°, zum Schluß bis gegen 200°, in ein vollkommen festes, unl., unschmelzbares, gegen SS. und Alkalien sehr beständiges Prod. übergeht, das eigentliche, reine *Resinit*. Durch Anwendung von SS. läßt sich die Erstarrung des Resinits erheblich beschleunigen (10–15 Min.). Resinit ist in diesem Zustand rubin- oder purpurrot, bei Anwendung von Ammoniumsalzen als Kontaktmittel hellgelb, glasartig durchsichtig oder durchscheinend, hochglänzend und von muscheligem Bruch.

Vf. schlägt vor, Körper dieser Art nicht mehr unter die Harze im engeren Sinne zu rechnen, sondern als „*Resite*“ für sich zu behandeln. Die fl. und halb-festen Zwischenstufen wären dann, da sie in Alkalien l. sind und deshalb wahrscheinlich noch freie OH-Gruppen enthalten, als „*Resole*“ zu bezeichnen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1598–1601. 6/8. [25/6.]) HÖHN.

Robert Schwarz, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylmethan*. Bei Verss. zur Darst. von Trinitrotriphenylmethan entsprechend den Angaben von E. u. O. FISCHER (LIEBIGS Ann. 194. 254) erhielt E. S. SMITH (Amer. Chem. Journ. 19. 702; C. 97. II. 589) in einem Falle Triphenylcarbinol, war aber nicht imstande, bei Wiederholung der Verss. mehr als Spuren dieser Verb. zu isolieren. Verss. des Vfs. haben nun gezeigt, daß bei der *Einw. von HNO₃ auf Triphenylmethan* unter wechselnden Versuchsbedingungen *Trinitrotriphenylmethan*, *Triphenylcarbinol* und ein rotes, unbekanntes Öl entstehen. Wird der KW-stoff bei 0° einem Überschuß von starker rauchender HNO₃ zugesetzt, so entsteht Trinitrotriphenylmethan, fügt man dagegen kleine Mengen von roter rauchender HNO₃ (D. ca. 1,48) zum Triphenylmethan, u. geht die Rk. bei mäßiger Temperatur vor sich, so ist Triphenylcarbinol und nicht Trinitrotriphenylmethan das Prod. der Rk. Werden unter den letztgenannten Bedingungen stärkere SS. angewandt, und steigt die Temperatur bis zum Kp., so wird das rote Öl gebildet. Die größte Ansbeute an Triphenylcarbinol betrug 45% der theoretischen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 848–50. Juli. [9/4.]* Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.) ALEXANDER.

Otto Fischer und **Fritz Römer**, *Notizen über Dimethylanilinphthalein und ähnliche basische Phthaleine*. Die Vf. teilen, veranlaßt durch die neuerdings erfolgte Bearbeitung des Dimethylanilinphthaleins (vgl. GREEN, Proceedings Chem. Soc. 24. 206), einige Beobachtungen über basische Phthaleine mit. — Bei der Darst. des *Dimethylanilinphthaleins* aus Phthalsäureanhydrid, Dimethylanilin und ZnCl₂ erhält man eine blaugrüne Schmelze, die durch W. entfärbt wird. Diese Färbung kann einer teilweisen Umlagerung der Lactonmodifikation in die chinoiden Form, d. h. in die labile Malachitgrün-o-carbonsäure, zugeschrieben werden. Tatsächlich wird das Dimethylanilinphthalein durch eine Reihe von Reagenzien grünblau gefärbt, so von ZnCl₂, HCl, Ameisensäure, Eg. in der Wärme, Phenol, Kresolen u. 1,2,4-Dinitrophenol. Diese Färbungen verschwinden beim Verdünnen mit W. Beständig sind aber die Ester, die grünstichig-blau färben und zuerst durch ein Patent von GILLARD, MONET und CARTIER bekannt geworden sind. Für die Darst. dieser beständigen chinoiden Ester geben die Vf. zwei Vorschriften. Man erhitzt Dimethylanilinphthalein, Methylalkohol und ZnCl₂ unter Druck auf 120–125°. nimmt die dunkelblaue Schmelze mit Methylalkohol auf, filtriert von dem auskristalli-

sierenden Dimethylanilinphthalein ab und fällt die in der Mutterlauge als $ZnCl_2$ -Doppelsalz gel. blaue Verb. durch Hinzufügen von alkoh. Na-Pikratlsg. als Pikrat, $C_{21}H_{19}O_9N_5$. Dieses wird aus Methylalkohol in messingglänzenden Krystallen und aus Xylol in dunkelolivgrünen Blättchen erhalten und ist wl. in Methylalkohol, A., Bzl., Xylol mit grünblauer Farbe, die auf Zusatz von k. Mineralsäure verschwindet, durch Na-Acetat aber wieder hervorgerufen wird. Es wird beim Erwärmen mit HCl auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit alkoh. KOH unter B. von Dimethylanilinphthalein verseift, ist also als das *Pikrat des Malachitgrün-o-carbonsäuremethylesters* aufzufassen. Bequemer erhält man den Ester, wenn man Dimethylaminobenzophenon-o-carbonsäuremethylester mit Dimethylanilin u. $POCl_3$ auf dem Wasserbade erwärmt, den Ester zunächst in das $ZnCl_2$ -Doppelsalz und dieses dann in das Pikrat überführt.

Ähnliche Umlagerungen wie das Dimethylanilinphthalein zeigt auch das *Anilinphthalein (Diaminophthalophenon)*, das durch konz. alkoh. $ZnCl_2$ intensiv violettrot, durch eine Spur alkoh. HCl rot gefärbt wird, mit Phenol aber nur eine schwache Färbung gibt. — Durch Kondensation von Phenolen mit p-Dimethylaminobenzophenon-o-carbonsäure in Ggw. von 73–80%ig. H_2SO_4 wurden den obigen ähnlich konstituierte Phthaleine dargestellt, um sie auf ihre chinoiden Formen zu untersuchen. Das *Dimethylaminogujacolphthalein*, $C_{28}H_{21}O_4N$, wird aus der genannten S., Guajacol u. 73%ig. H_2SO_4 erhalten; tafelförmige Krystalle aus Bzl., F. 172–173°. Die rotviolette Lsg. in Alkalien wird durch SS. entfärbt. Färbt sich mit alkoh. $ZnCl_2$ rotviolett. Die Färbung mit Phenol ist schwach, stärker mit alkoh. HCl + etwas $POCl_3$. — *Benzoylverb.*, $C_{80}H_{20}O_5N$. Nadeln aus A., F. 155–156°, unl. in Alkalien. — Aus Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure, Phenol u. 80%ig. H_2SO_4 erhält man das *Dimethylanilinphenolphthalein*, $C_{22}H_{16}O_3N$; undeutlich ausgebildete Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol aus Bzl., F. 122–123°; färbt sich an der Luft rosa; löst sich in verd. NaOH und in h. alkoh. $ZnCl_2$ mit rotvioletter Farbe. — Das auf analogem Wege wie oben gewonnene *Dimethylanilinbrenscatechinphthalein*, $C_{23}H_{16}O_4N$, krystallisiert aus Bzl. in farblosen Säulen mit 1 Mol. Krystallbenzol; F. 135°; die violettrote Lsg. in NaOH nimmt bei starkem Verdünnen mit W. eine blaue Färbung an. Mit alkoh. $ZnCl_2$ entsteht eine blaurote Lsg. — *Dimethylanilino-kresolphthalein*, $C_{23}H_{21}O_5N + C_6H_6$. Farblose Blättchen aus Bzl., F. 110–112°; zeigt ein dem oben beschriebenen Phenolderivat analoges Verhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2934–38. 25/9. [22/7.] Erlangen. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

Alec Duncan Mitchell und Clarence Smith, *Konstitution der Oxyazoverbindungen*. Teil II. *Einwirkung von Mercuriacetat auf Benzolazonaphthole*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 93. 842; C. 1908. I. 2149.) Das Verhalten der sogenannten *Naphthochinonphenylhydrazone* gegen Mercuriacetat spricht dafür, daß diese Körper *Azonaphthole* sind, wengleich die erhaltenen Resultate nicht so beweiskräftig sind wie bei den benzolischen Oxyazokörpern. Zwar werden mit Ausnahme von Benzolazo- α -naphthol und Benzolazo- β -naphthol aus den Oxyazokörpern mit freier o- oder p-Stellung zum OH Mercuriacetate erhalten, solche Derivate werden aber auch gebildet, wenn diese Stellen besetzt sind. Offenbar handelt es sich hierbei um die reaktionsfähige peri-Stellung, die vielfach der o-Stellung verwandt ist, doch konnte ein Beweis hierfür nicht erbracht werden, weil der Mercuriacetatrest bisher nur durch Wasserstoff ersetzt werden konnte.

Experimentelles. *Benzolazo- α -naphthol* wird beim Kochen mit Mercuriacetat zum β,β -Dinaphthylderivat (WITT, DEDICHEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2660; C. 98. I. 109) oxydiert, dessen *Diacetat*, $C_{26}H_{20}O_4N_4$, Krystalle aus Toluol, F. 263°, bildet. *Benzolazo- β -naphthol* bildet selbst beim Zusammenschmelzen kein Mercuriacetatderivat. — *2-Nitro-4-benzolazo- α -naphthol*, $C_{16}H_{11}O_3N_2$, aus 3 g 2-Nitro- α -

naphthol, in 1500 ccm W. und 3 g KOH gel., und 1,5 g diazotiertem Anilin bei 3—4°, orangerote Nadeln aus Bzl., F. 164°, ll. in k. Bzl., Eg.; l. in w., verd. KOH; die Lsg. in H_2SO_4 ist blaurot. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{18}O_4N_8$, aus der Oxyazverb. bei 2—3-stdg. Kochen mit Eg., Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und darauffolgendem Kochen mit verd. A., rubinrote Prismen aus Bzl., F. 173°. — Nach Zusatz von 2,5 g Mercuriacetat, in 5 ccm verd. Essigsäure gel., zu einer Lsg. von 1 g 2-Nitro-4-benzolazo- α -naphthol in 250 ccm sd. A. und 5 ccm Eg. erhitzt man 6 Stdn. auf dem Wasserbade, filtriert h., wäscht den Nd. mit A., sd. W. und k. verd. Essigsäure; das entstandene *Monomercuriacetatderivat*, $C_{18}H_{18}O_5N_8Hg$, ist eine rötlichbraune Krystallmasse, die sich bei 220° schwärzt, aber bis 270° nicht völlig geschmolzen ist, unl. in allen Flüssigkeiten. — *β -Benzolazo- α -naphtholmercuriacetat*, $C_{18}H_{14}O_5N_8Hg = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot Hg \cdot O_2C \cdot CH_3$, aus 3,5 g β -Benzolazo- α -naphthol, in 200 ccm h. A. und etwas Eg. gel., und 9 g Mercuriacetat, in 25 ccm w. W. und 5 ccm Eg. gel., bei 9-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade; nach dem Waschen mit A., sd. W. und h. verd. Essigsäure reinigt man den Körper durch Ansäuern seiner Lsg. in alkoh. NaOH mit verd. Essigsäure oder durch Einfiltrieren seiner schnell bereiteten Lsg. in h. Eg. in k. A.; rotes Pulver, wird bei 180° dunkel, F. 208° (Zers.); das Chlorid entsteht bei Zusatz von gesättigter NaCl-Lsg. zur Lsg. des Acetats in Eg. als rotes Pulver, das bei 130° dunkel, bei 200° schwarz und halbfüssig wird, aber bis 270° nicht völlig schm.

4-Nitro-2-benzolazo α -naphthol, $C_{16}H_{11}O_3N_3$, aus 4-Nitro- α -naphthol in wss. KOH beim Kuppeln mit diazotiertem Anilin, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 180°, wl. in h. A., zl. in Eg., ll. in h. Bzl.; die Lsg. in alkoh. KOH ist blutrot, in konz. H_2SO_4 blaurot. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{13}O_4N_3$, orangerote Nadeln aus Eg., F. 208°. — *Monomercuriacetat*, $C_{18}H_{13}O_5N_3Hg$, rote, unl. Substanz, F. 221—222° (Zers.), aus 3,7 g 4-Nitro-2-benzolazo- α -naphthol in 1250 ccm sd. A. und 8 g Mercuriacetat in 30 ccm w. W. und 10 ccm Eg. bei 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade; nach dem gewöhnlichen Auswaschen wird das Prod. mit Toluol ausgekocht. — *Bisbenzolazo- α -naphtholmercuriacetat*, $C_{24}H_{18}O_8N_4Hg = (C_6H_5 \cdot N_2)_2C_{10}H_4(OH) \cdot Hg \cdot O_2C \cdot CH_3$, aus 7 g Bisbenzolazo- α -naphthol in 400 ccm h. A. bei 6-stdg. Erhitzen mit 13 g Mercuriacetat in verd. Essigsäure, bräunlichpurpurnes Krystallpulver, F. 235—238° unter Zers. nach dem Erweichen bei 218°, fast unl. in den gewöhnlichen Solvenzien; SS. spalten die Mercuriacetatgruppe ab.

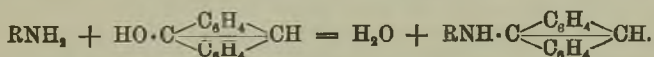
2',4',6'-Tribrom-4-nitro-2-benzolazo α -naphthol, $C_{18}H_9O_3N_3Br_3$, aus 3 g 4-Nitro- α -naphthol, in verd. Alkali (30 g KOH in 1200 ccm W.) gel., bei Zusatz einer bei 0° mit salpetrigen Dämpfen diazotierten Lsg. von 8 g 2,4,6-Tribromanilin in 45 ccm A. und 30 ccm konz. HNO_3 ; der Nd. wird mit A. u. h. verd. Essigsäure gewaschen u. aus h. Nitrobenzol durch A. gefällt; orangerote Nadeln aus Amylalkohol, F. 213 bis 214°, swl. in A., Bzl., ll. in h. Amylalkohol, Nitrobenzol, Benzoesäureäthylester; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist cherryrot. — *Acetylderivat*, F. 189°. — 2',4',6'-Tribrom-2-nitro-4-benzolazo- α -naphthol, $C_{16}H_5O_3N_3Br_3$, aus 2-Nitro- α -naphthol beim Kuppeln mit diazotiertem 2,4,6-Tribromanilin, orangegelbe Tafeln aus Nitrobenzol, F. 216°; färbt konz. H_2SO_4 intensiv violettrot. — *Bis-2',4',6'-tribrombenzolazo- α -naphthol*, $C_{22}H_{10}ON_4Br_6$, aus α -Naphthol beim Kuppeln mit 2 Mol. diazotiertem 2,4,6-Tribromanilin, dunkelrotbraunes Krystallpulver aus Bzl., F. 249—253°; färbt konz. H_2SO_4 blau. — Die drei letzten Azokörper sind zu wenig in A. l., so daß die B. von bestimmten Mercuriacetatderivaten nicht nachgewiesen werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1430—37. August. East London College.) FRANZ.

Eugen Khotinsky, Über die α -Siliconaphthoesäure. Da KHOTINSKY u. SEREGENKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2946; C. 1908. II. 1347) für den F. dieser S. 239° angeben, MELZER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3390; C. 1908. II. 1718) da-

gegen 125–130°, hat Vf. seine früheren Verss. zum Teil wiederholt. — α -*Siliconaphthoesäureorthoäthylester*, $C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_2$, Kp_{15-18} 174–177°; Kp_{744} 308–320° unter partieller Zers.; der früher angegebene (293–295°) ist also zu berichtigen. — α -*Siliconaphthoesäure*, $C_{10}H_7SiOOH$, B. aus dem Orthoester durch Verseifen mittels HJ; fester Nd., aus Bzl. + Lg.; erweicht bei 133°, schm. bei 138° zu einer zähen M.; die Substanz ist also unzweifelhaft mit der von MELZER erhaltenen identisch, und die frühere Angabe (F. 239°) wohl durch einen Schreibfehler verursacht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3088–89. 25/9. [28/7.] Genf. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Robert Padova, *Über einige Reaktionen des Anthranols*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 290; C. 1909. I. 1004.) Wird Anthranol mit Phenylchloroform in Ggw. von Toluol am Rückflußkühler erhitzt, so bildet sich ein braunrotes Pulver, welches bei der Behandlung mit sd. Aceton etwas Dianthron ungelöst zurückläßt, während *Dichlorbenzylanthron*, $CO \langle (C_6H_4)_2 \rangle CH \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$, in Lsg. geht. Schwach grau gefärbte Prismen aus Aceton, F. 158–159°, wl. in A. und Ä., l. in Chlf., Xylol und Toluol. Geht unter dem Einfluß von sd. Pyridin in ω -*Chlorphenylanthrachinomethan*, $CO \langle (C_6H_4)_2 \rangle C : CCl \cdot C_6H_5$, über; schwach rosa gefärbte Prismen, sintert bei 128°, schm. bei 130–131°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in A. und Holzgeist, swl. in Lg., wird durch konz. H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. — Beim Schmelzen mit den Arylaminen bildet das Anthranol in geringer Menge *Arylanthramine*:

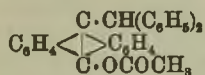


Gelbe, prächtig grün fluorescierende Nadeln aus Toluol oder Xylol, die durch mehrfaches Umkristallisieren zers. werden. *Phenylanthramin*, sintert bei 191°, schm. bei 197–198°. — α -*Naphthylanthramin*, F. 199–201°. — β -*Naphthylanthramin*, sintert bei 205°, schm. bei 213°.

Mit Phthalsäureanhydrid kondensiert sich das Anthranol in Ggw. von konz. H_2SO_4 nicht; in der Hitze findet Oxydation und Entw. von SO_2 statt. Beim Erhitzen mit Phthalylechlorid in Ggw. von Xylol bildet das Anthranol unter Abspaltung

von HCl *Phthalylidenanthron*, $CO \langle (C_6H_4)_2 \rangle C : \overline{C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O}$, hellbraune Blättchen, sintert bei 259°, schm. bei 262–264°, auf dem Hg-Bad bei 250°, wl. in Aceton, Xylol und Eg., l. in Pseudocumol und Nitrobenzol, unl. in Lg. u. Ä., l. in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe, wird durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt. — Durch Phenanthrenchinon wird das Anthranol in essigsaurer Lsg. zu *Dianthron* oxydiert.

Das *Diphenylanthrachinomethan* (*Anthrafuchsin*), $CO \langle (C_6H_4)_2 \rangle C : C(C_6H_5)_2$, addiert in Ggw. von Chlf. in der Kälte kein Brom, während in der Hitze Entw.



von HBr eintritt. Bei der Reduktion durch Zinkstaub und Essigsäureanhydrid entsteht *Acetoxy-10-anthryl-9-diphenylmethan* (nebenstehend), F. 228–229°, fluoresciert in Lsg. stark violett. — Die Kondensation von Anthranol mit Oxal-

ester gelang bisher nicht in befriedigender Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 217–20. [19/7.*])

DÜSTERBEHN.

J. Wallace Walker und Vernon K. Krieble, *Die Amygdaline*. Teil I. Es war früher (Journ. Chem. Soc. London 83. 472; C. 1903. I. 1116) angenommen worden, daß die Einw. von Alkali auf das gewöhnliche *l*-*Amygdalin* in einer Racemisierung des α -Mandelsäurekohlenstoffatoms bestünde; das Prod. dieser Rk. wäre *r*-*Amygdalin* zu nennen, während als *d*-*Amygdalin* das Isomere zu bezeichnen wäre, das bei der Hydrolyse *d*-Mandelsäure liefert (vgl. TUTIN, S. 30). Weitere Verss. haben nun ergeben, daß sehr wahrscheinlich während der Racemisierung,

und vor allem beim längeren Eindampfen der Lsgg., außerdem noch eine partielle Umwandlung eines β -Glucosids in α -Glucosid erfolgt. Hierdurch wird die Unters. weiter kompliziert, und es ist nicht leicht, festzustellen, ob der bei der Hydrolyse der racemisierten Substanz stets zu beobachtende kleine Überschuß von d-Mandelsäure etwa in einer Verschiebung des Gleichgewichts $l \rightleftharpoons d$ über den Mittelpunkt hinaus besteht. Da aber das Gleichgewicht unabhängig von der Natur und Konzentration des katalysierenden Alkalis und unabhängig von der Temp. und der Konzentration des Amygdalins ist, und da ferner die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Amygdalins zu Amygdalinsäure zu klein ist, um hierauf vielleicht den Überschuß an d-Mandelsäure bei der Hydrolyse zurückführen zu können, so muß man zu dem Schluß kommen, daß in der Lsg. wirklich eine Racemverb. enthalten ist. Bei dem Vers. einer fraktionierten Krystallisation des rac. Prod. erhält man stets eine beträchtliche Menge eines nicht zu krystallisierenden Gummis, der bei der Hydrolyse überschüssige d-Mandelsäure liefert. Die weniger l. krystallisierte Fraktion liefert eine Mandelsäure mit 78% l-Säure, während eine leichter l. krystallisierte Fraktion eine solche mit 75% d-Säure ergibt. Hiernach könnte man auf die Existenz von (3 l + d)- u. (3 d + l)-Amygdalin schließen, womit indessen die Drehungswerte nicht gut, das Verhalten von (3 d + l)-Amygdalin gegen Emulsin aber gar nicht übereinstimmen.

Wenn man nämlich l- und d-Amygdalin bei 40° mit Emulsin stehen läßt und die gebildete HCN nach AULD (Journ. Chem. Soc. London 93. 1277; C. 1908. II. 1034) und den Traubenzucker mit FEHLINGScher Lsg. bestimmt, so verhalten sich die HCN-Mengen wie 2 : 1, die Zuckermengen wie 4 : 3, so daß Emulsin nur aus l-Amygdalin die HCN, aus dem vermeintlichen d-Amygdalin aber nur 1 Mol. d-Glucose abspalten zu können scheint. Dann müßte aber aus d-Amygdalin d-Mandelsäurenitrilglucosid (CALDWELL, COURTAULD, Journ. Chem. Soc. London 91. 673; C. 1907. II. 69) entstehen, das durch Emulsin gespalten wird, während hier eine weitere Einw. des Emulsins nicht erfolgte. Da schließlich beobachtet wurde, daß die Menge der zu entwickelnden HCN bei längerem Eindampfen der racemisierten Lsg. stark vermindert wird, so muß, da während des Eindampfens sicher keine Hydrolyse eintritt, als Ursache des veränderten Verhaltens gegen Emulsin eine Isomerisierung in einem oder in beiden Glucoseresten angenommen werden. Die vermeintliche Verb. (3 d + l)-Amygdalin, deren Isolierung das Eindampfen der racemisierten Lsg. einschließt, kann daher auch nicht die als d-Amygdalin bezeichnete Substanz enthalten. Ob in der frisch racemisierten Lsg. d-Amygdalin enthalten ist, konnte noch nicht entschieden werden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1437—49. August. MCGILL Univ. MACDONALD Chemistry and Mining Building.)

FRANZ.

L. Marchlewski, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. 10. vorläufige Mitteilung.* (9. Abh. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 316; C. 1908. II. 798.) Weitere Unteres. können den Schluß, daß dem *Hämopyrrol* die empirische Formel $C_8H_{13}N$ u. nicht $C_7H_{11}N$ beizulegen, bestätigen. Dem *Hämopyrrolazoabkömmling* vom F. 268° kann nur die folgende Formel zugeschrieben werden: $(C_8H_5 \cdot N \cdot C_6H_{11}N \cdot C_5H_{11}N \cdot N_2C_6H_5)HCl$. Der Körper ist demnach als Verkoppelung zweier Moleküle des *Hämopyrrolmonoazobenzols* aufzufassen. Das Chlorhydrat wird aus Chlf. unter Zusatz von A. in rubinroten Krystallen des rhombischen Systems erhalten. Bei Zusatz von Natriumacetat zur blauen Lsg. kommt ein rotstichiges Violett zum Vorschein, offenbar durch Umwandlung des Chlorhydrats in den freien Farbstoff. Das spektroskopische Verhalten weicht von dem bei 233° schm. Produkt $C_8H_{11}N(C_8H_5 \cdot N_2)_2 \cdot HCl$ ab, wie auch von dem einfacher Pyrrolazoabkömmlinge. Um ein analoges Prod. aus einem bekannten Pyrrolhomolog zu erhalten, wurde aus dem α, β_1 -Dimethylpyrrol eine Verb. dargestellt, die als das Chlorhydrat eines Prod. aufzufassen ist, das durch

Vereinigung zweier Moleküle des Benzolmonoazodimethylpyrrols entstanden ist: $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_7N \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5)HCl$, eine Verb., die dem Hämopyrrolderivat $C_{28}H_{33}N_6HCl$ nicht nur äußerlich, sondern auch spektroskopisch gleicht. — Unterss. über den Hämopyrrolazoabkömmling mit dem F. 268° sprechen dafür, daß dieser kein echtes Diazderivat ist, und daß demnach Hämopyrrol als ein Dimethyläthylpyrrol aufzufassen wäre. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 276—78. 19/8. [26/7.] Krakau.)

RONA.

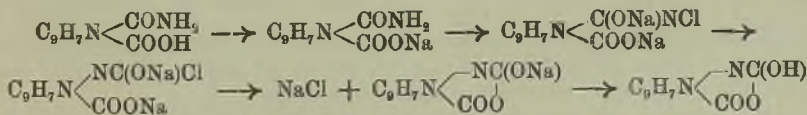
Eugen Khotinsky und Raphael Patzewitch, *Über die Kondensation der aromatischen Carbinole mit Pyrrol.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. haben versucht, eine Reihe primärer, sekundärer und tertiärer Carbinole mit dem Pyrrol zu kondensieren, und dabei festgestellt, daß sich nur solche tertiären Carbinole, die dem Triphenylcarbinol analog sind, mit Pyrrol in essigsaurer Lsg. leicht kondensieren; Anthranol kondensiert sich nicht mit dem Pyrrol; Benzhydrol, Fluorenol, Benzylalkohol geben überhaupt keine N-haltigen Prodd., auch wenn man zu der als Kondensationsmittel dienenden Essigsäure einen Tropfen H_2SO_4 oder etwas $ZnCl_2$ fügt. — Die Stellung, in der der Pyrrolrest in den Prodd. mit dem Carbinolrest verbunden ist, ist noch nicht bestimmt.

Triphenylpyrrylmethan, $C_{23}H_{19}N = (C_6H_5)_3C \cdot C_4H_4N$, B. aus Triphenylcarbinol + Pyrrol + Eg. beim Erhitzen am Rückflußkühler; unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Äthylbromid u. in Nitrobenzol, aus denen es umkristallisiert werden kann, F. 253°. — *p-Anisyl-diphenylpyrrylmethan*, $C_{24}H_{21}NO = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_4N$, B. ebenso aus p-Anisyl-diphenylcarbinol; fast weiß, aus Bzl.-Lg. oder A., F. 172—176°; unl. in Lg., wl. in k. Eg. u. A.; ll. in h. Eg., Bzl., Ä., Chlf., Nitrobenz. —

Biphenylenphenylpyrrylmethan, $C_{23}H_{17}N = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} > C \begin{matrix} < C_6H_5 \\ < C_4H_4N \end{matrix}$, B. ebenso aus Biphenylenphenylcarbinol, aber schwerer als die vorige Verb.; krystallinisch, aus Bzl.-Lg., F. 210°; ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Lg. — *Tetraphenyl-dipyrrol-p-xylol*, $C_{40}H_{32}N_2 = (C_6H_5)_2C(C_4H_4N) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_4H_4N)(C_6H_5)_2$, B. ebenso aus Tetraphenylxylenglykol; hat keinen F., unl. in W. und A., l. in Bzl., Chlf. und h. Nitrobenzol. — Alle zitierten Kondensationsprodd. zeigen deutlich die Fichtenspankr. — Bei dem Vers., *Biphenyl-diphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, mit Pyrrol zu kondensieren, spaltet es 1 Mol. W. ab und geht in *Diphenylfluoren* über, worin es schon durch Erhitzen mit Essigsäure umgewandelt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3104—6. 25/9. [28/7.] Genf. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Georg Reif, *Über die Pr 1(N), 2,3-Methylindoldicarbonensäure und die Pr 1(N), (2,3)-Methylindolaminocarbonensäure.* Vf. hat die Dicarbonensäure nach FISCHER [LIEBIGS Ann. 236. 106 (1886)] dargestellt u. das Monamid derselben nach HOFMANN mittels Natriumhypochlorit nach GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2754; C. 1902. II. 628) abgebaut. Dabei läßt sich ein Zwischenprod. isolieren, das analog dem Isato-säureanhydrid (vgl. MOHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 281; C. 1909. I. 1992) gebaut ist, beim Erwärmen mit NaOH in CO_2 und die Aminocarbonensäure zerfällt und sich in folgender Weise zu bilden scheint:



Ob bei der Pr 1(N), (2,3)-Methylindolaminocarbonensäure die NH_2 -Gruppe in 2- oder 3-Stellung im Pyrrolring steht, wurde bisher noch nicht ermittelt.

Experimenteller Teil. Aus molekularen Mengen von Methylphenylhydr-

azin u. Oxalessigester erhält man, schnell auf dem Wasserbade, unter Abscheidung von W. das Hydrazon als braunrotes Öl; es mischt sich mit A., Ä., Bzl., Chlf., PAe., ist ll. in SS., wird durch konz. SS. rasch in Methylphenylhydrazin verwandelt und durch Alkali verseift. — Den *Methylindoldicarbonensäurediester* erhält man durch Erhitzen des Hydrazons + der fünffachen Menge Chlorzink im Ölbad; der Reaktionspunkt hängt ab von der Menge des angewandten Hydrazons; bei 10 g beginnt die Rk. bei ca. 125° und vollendet sich dann von selbst; braunrotes Öl, mischt sich mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, hat ziemlich intensiven Fäkalgeruch, seine Dämpfe färben nicht einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan, mit Wasserdampf ist er ziemlich langsam flüchtig. Durch Erwärmen des Diesters mit 20% ig. alkoh. KOH am Rückflußkühler auf dem Wasserbade entsteht das in A. swl. Kaliumsalz der *Methylindolestersäure*, $C_{13}H_{19}NO_4$; glänzende Blättchen, aus deren wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 die freie Estersäure ausfällt; dieselbe bildet aus verd. A. Nadeln, die büschelartig beisammen liegen, F. beim raschen Erhitzen 158° (korr.) unter schwacher Zers.; ll. in A., Bzl., Chlf., schwerer in Ä., PAe.; gibt nicht die Fichtenspanrk.; hat keinen Fäkalgeruch. — Durch Kochen des K-Salzes der N-Methylindoldicarbonestersäure mit wss. KOH wird sie verseift unter B. der *Pr 1(N), 2, 3-Methylindoldicarbonensäure*, $C_{11}H_7NO_4 = C_9H_7N(COOH)_2$; große Prismen, aus verd. A., schm. beim raschen Erhitzen gegen 218° (korr.) unter Abspaltung von CO_2 und B. von *N-Methylindol*; die S. ist swl. in k. W., Ä., Bzl., Lg., zll. in h. A. und in Chlf.; l. in verd. Alkali und in Ammoniak beim schwachen Erwärmen; mit konz. NaOH oder KOH scheiden sich die Salze aus; sie gibt nicht die Fichtenspanrk. u. besitzt keinen Fäkalgeruch.

Pr 1(N), 2, 3-Methylindoldicarbonensäurechlorid, $C_{11}H_7NO_2Cl_2 = C_9H_7N(COCl)_2$, B. aus der Dicarbonensäure durch Schütteln bei gewöhnlicher Temp. mit trockenem PAe. und PCl_5 ; Nadelchen, aus mäßig w. Bzl., fängt gegen 82° (korr.) an, sich gelb zu färben und schm. dann bei etwas höherer Temp.; zwl. in PAe.; wird von A. in den Dicarbonsäureester verwandelt, durch w. W. in die Dicarbonensäure; in luftdicht schließenden Gefäßen ziemlich lange haltbar; gegen W. nicht allzu empfindlich, weshalb es, an feuchter Luft aufbewahrt, kaum nach HCl riecht. — *Pr 1(N), 2, 3-Methylindoldicarbonensäurediamid*, $C_{11}H_{11}N_3O_3 = C_9H_7N(CONH_2)_2$, B. durch Eintragen des Chlorids in eine gesättigte, äth. Lsg. von Ammoniak unter Eiskühlung; feine, seidenglänzende Nadelchen, aus h. W. oder verd. A., fängt bei raschem Erhitzen bei 259° (korr.) an zu sintern und ist gegen 267° (korr.) unter schwacher Blasenbildung zu einer gelblichen Fl. geschmolzen; fast unl. in k. W., l. in h. W. ca. 1 : 300, ebenso in Ä., zwl. in Bzl. u. Chlf., ll. in A., zll. in SS. — *Pr 1(N), 2, 3-Methylindoldicarbonestersäureamid*, $C_{13}H_{14}N_2O_5 = C_9H_7N(COOC_2H_5)(CONH_2)$, B. durch Überführung der Methylindoldicarbonestersäure in das Chlorid durch Zufügen von trockenem PAe. und PCl_5 bei 40° und Zusatz von wss. Ammoniak unter Eiskühlung; lange, seidenglänzende Nadeln, die büschelartig beisammen liegen, aus Bzl. oder PAe., F. beim raschen Erhitzen gegen 201° (korr.) unter ganz schwacher Zers.; swl. in W., Ä., l. in PAe., ll. in Bzl., Chlf., A. bei gelindem Erwärmen; l. in verd. SS. u. in Alkalien beim Erhitzen. — *Pr 1(N), 2, 3-Methylindoldicarbonensäureanhydrid*, $C_{11}H_7NO_3 = C_9H_7N \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{O}$, B. durch Erhitzen der Dicarbonensäure mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid; große, glänzende, rhomboederähnliche Prismen, aus trockenem Essigäther, sintert, rasch erhitzt, bei 209° u. ist bei 212° (korr.) vollständig geschmolzen, zers. sich einige Grade höher.

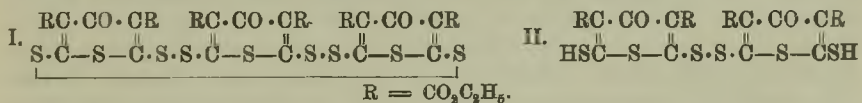
Das Anhydrid läßt sich, für sich erhitzt, mit NH_3 nicht ohne Zers. verbinden; beim Einleiten von trockenem NH_3 in die Lsg. des Anhydrids in h., trockenem Bzl. entsteht das Ammoniumsalz des Monosäureamids, $C_{11}H_{13}N_2O_3$, weiße, flockige, in W. ll. M., aus der man durch Einleiten von SO_2 in die wss. Lsg. unter Eiskühlung

das *Pr 1(N), (2,3)-Methylindoldicarbonensäuremonamid*, $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_9H_7N(COOH)(CONH_2)$ erhält; sternförmig zusammengewachsene kleine Prismen, aus kohlensaurem Na oder Ammoniak + S., schm. beim raschen Erhitzen gegen 204° (korr.) unter starker Zers.; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, besonders beim gelinden Erwärmen, außer in Ä. u. PAe.; in W. schwerer l. als ihn NH_4 -Salz; ll. in verd. Alkalien, kohlensauren Alkalien u. Ammoniak. — Fügt man zu einer Lsg. des Monamids in wss. NaOH die berechnete Menge einer nach GRAEBE (l. c.) dargestellten Natriumhypochloritlsg. unter Kühlung mit Eiswasser, erwärmt dann kurz auf 30° und leitet in die Lsg. unter Eiskühlung SO_2 ein, so erhält man die *Verbindung* $C_{11}H_8N_2O_3 = C_9H_7N \begin{matrix} \diagup \\ \text{NC(OH)} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}$, feine, glänzende Nadelchen, aus h.

Aceton + W., schm. beim raschen Erhitzen gegen 260° unter starker Zers.; recht wl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, am besten noch in ca. 200 Tln. h. Aceton; ll. in Alkalien und Ammoniak. — Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen in 5% ig. NaOH auf $50-60^\circ$ erhält man aus dieser Verb. nach dem Versetzen mit Essigsäure oder schwefliger Säure die *Pr 1(N), (2,3)-Methylindolaminocarbonensäure*, $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_9H_7N(NH_2)(COOH)$; lange, verzweigte, an der Spitze oft abgebrochene Nadeln, aus Aceton, beginnt beim langsamen Erhitzen unter Abspaltung von NH_3 u. CO_2 sich bei 65° (korr.) zu zers. und ist gegen 69° (korr.) vollständig geschmolzen; ll. in A., Aceton, viel schwerer in Chlf., Bzl., Ä., PAe., l. in mäßig w. W., zers. sich beim Kochen mit W. unter Abspaltung von NH_3 u. CO_2 ; sll. in Alkalien u. Ammoniak und in verd. SS. beim gelinden Erwärmen; ist äußerst unbeständig, färbt sich schon bei gewöhnlicher Temp. an der Luft bald gelb; gibt mit konz. SS. Salze, mit SO_2 ein dunkelrotes Additionsprod.; die wss. Lsg. der Aminosäure gibt mit einer wss. Chlorkalklsg. eine blaubraune Färbung, ihre alkoh. Lsg. mit wenig $FeCl_3$ eine dunkelblaue Farbe. Mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* gibt sie beim Verreiben oder kurzem Erwärmen in konz. alkoh. Lsg. ebenso wie die Anthranilsäure (vgl. PAWLEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2353; C. 1908. II. 639) ein rotes Additionsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3036—45. 25/9. [7/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

H. Apitzsch und C. Kelber, *Über Sulfide aus α, α_1 -Disulphydrylthio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbonsäureester. VI. Mitteilung über Thio- γ -pyronderivate.* (5. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4047; C. 1909. I. 84.) Bei der durch Oxydation des α, α_1 -Dithiolthio- γ -pyrondicarbonensäureesters entstehenden trimolekularen *Verbindung* $C_{33}H_{32}O_{15}S_3$ konnte die Analyse allein nicht entscheiden, ob ihr diese Formel und die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4028; C. 1909. I. 81) gegebene Konstitutionsformel (II. a. a. O.) mit zwei Sulphydrylen oder die Zus. $C_{33}H_{32}O_{15}S_3$ und die ringförmige Konstitution (nachstehend I.) zukommt. Durch titrimetrische Oxydation



des Ausgangsmaterials mit Jod nach FROMM ist jetzt die ringförmige Konstitution I. erwiesen. Die Verb. wird von Alkalien leicht unter Rückbildung des ursprünglichen monomolekularen Mercaptans und unter Auftreten einer leicht zersetzlichen Sulfinsäure gespalten, die beim Ansäuern der alkal. Lsg. des Oxydationsprod. durch SO_2 -Geruch erkennbar wird.

Salpetersäure ruft in der anfangs orangeroten Eg.-Lsg. des *Dithiolthio- γ -pyron-dicarbonensäureesters* zunächst eine dunkelrote Färbung hervor, die mit der B. des trimolekularen Sulfids plötzlich verschwindet. Diese Rotfärbung wird durch ein

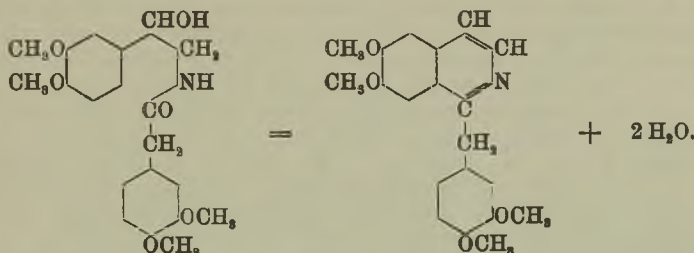
Zwischenprod., das dimolekulare Sulfid $C_{11}H_{11}O_3S_2$ (II.) veranlaßt, das durch gemäßigte Oxydation des Dithiols in Bzl. mit Amylnitrit isoliert werden kann; orange-rote, oft radial angeordnete Büschel dünner Nadeln (aus Chlf. + Ä.), F. 158—159°; ll. in Chlf. und Bromoform, h. Äthylenbromid, wl. in A., Eg., Aceton, Essigester u. Bzl. Die Formel wurde bestätigt durch die titrimetrische Best. der Menge Jod, die zur Oxydation der Substanz zum trimolekularen Sulfid I. verbraucht wird, und dadurch, daß bei Oxydation des Dithiols mit der für die B. des dimolekularen Sulfids berechneten Menge Jod hauptsächlich dieses gebildet wird. Es wird durch k. Alkali, sowie durch h. Alkalicarbonat unter Rückbildung des *Disulphydrilthio- γ -pyrondicarbonsäureesters* aufgespalten. Das dimolekulare Sulfid II. entsteht auch beim Aufarbeiten der Mutterlaugen von der Darst. dieses Esters, aus diesem durch den O der Luft langsam im Dunkeln, schneller im Sonnenlicht. Das trimolekulare Sulfid wurde hierbei nicht angetroffen, während unter denselben Bedingungen aus α, α -Disulphydril- β, β -diphenylthio- γ -pyron nur trimolekulares Sulfid gebildet zu werden scheint. Disulphydrilthiopyrondicarbonsäureester wird in Benzollsg. durch PCl_5 schon in der Kälte zu di-, bezw. trimolekularem Sulfid oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2940—43. 25/9. [31/7.] Pharm.-chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) BLOCH.

Alexander Ellinger und Otto Riesser, Notiz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxychinoline. Benzoylkynurin kann aus Kynurin (γ -Oxychinolin) und Benzoylchlorid weder nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode, noch mittels $NaHCO_3$ und Pyridin erhalten werden. Beim Erhitzen von Kynurin mit überschüssigem Benzoylchlorid zum Sd. erfolgt gleichfalls kein Eintritt der Benzoylgruppe, vielmehr wird das Hydroxyl durch Cl ersetzt. In der gleichen Weise wirkt das Benzoylchlorid auf α -Oxy- γ -methylchinolin. — Beim Erhitzen von Kynurin mit Benzoylchlorid auf 200° wird das γ -Chlorchinolin erhalten. — Aus α -Oxylepidin und Benzoylchlorid entsteht bei 250° das α -Chlorlepidin. — γ -Oxy- α -methylchinolin gibt mit Benzoylchlorid nur Spuren einer flüchtigen Base. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3336—39. 25/9. [14/8.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chemie u. exper. Pharmakol.) SCHMIDT.

Franz Kunckell und Ernst Vollhase, Über das Chloracetylacettetrahydrochinolin. Das von KUNCKELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2644; 34. 124; C. 1900. II. 962; 1901. I. 523) zur Darst. von aromatischen Aminoketonen aus Chloracetylchlorid u. Arylaminen angegebene Verf. wird auf das Tetrahydrochinolin und das Diphenylamin übertragen. Ebenso wie bei den aromatischen Aminen geben die freien Basen nach FRIEDEL-CRAFTS keine Rk., ihre Acetylverb. dagegen leicht die Chloracetylderivate. — Aus Acetyltetrahydrochinolin und Chloracetylchlorid in CS_2 wird durch Eintragen von $AlCl_3$ das *Chloracetylacettetrahydrochinolin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_{11}H_{11}ON$, erhalten. Nadeln aus Bzl., F. 137°, ll. in A., Chlf., Bzl.; unl. in W., Ä., Lg., PAe. — In analoger Weise wird mittels Bromacetylbromid das *Bromacetylacettetrahydrochinolin*, $CH_2Br \cdot CO \cdot C_{11}H_{11}ON$, gewonnen. Nadeln, F. 134°; Löslichkeitsverhältnisse wie oben. — Beim Kochen der Chloracetylverb. mit 20%ig. HCl erhält man das *Chloracetyltetrahydrochinolin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_9H_9N$. Gelbe Blättchen aus A., F. 123—124°; l. in A., Bzl., Ä., Chlf.; spurenweise l. in W. — Das Chloracetylacettetrahydrochinolin wird durch H_2O_2 in Ggw. von verd. NaOH auf dem Wasserbade zu der *Acettetrahydrochinolincarbonsäure*, $CO_2H \cdot C_{11}H_{11}ON$, oxydiert. Nadeln aus W., F. 187°, ll. in A., Bzl., Chlf.; etwas weniger l. in h. W. — Aus Acettetrahydro-p-toluchinolin und Chloracetylchlorid in CS_2 wird durch $AlCl_3$ das *Chloracetylacettetrahydro-p-toluchinolin*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_{11}H_{14}ON$, dargestellt. Nadeln aus A., F. 132°; l. in A., Chlf., Ä., Bzl., Lg., Eg. — *Bromacetylacettetrahydro-*

p-toluchinolin, $C_{14}H_{18}O_3NBr$. Nadeln, F. 128°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3196 bis 3199. 25/9. [14/8.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Amé Pictet und Alfons Gams, *Synthese des Papaverins*. Da die Oxydation des von PICTET und FINKELSTEIN (S. 454) erhaltenen Dihydropapaverins schwer zu bewerkstelligen ist, u. das Papaverin auf diesem Wege nicht dargestellt werden konnte, haben Vff. versucht, nach dem Verf. von PICTET und KAY (S. 453) das Papaverin direkt zu erhalten; dies gelang jedoch nicht infolge der Unbeständigkeit des ungesättigten primären Amins, $(CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot NH_2$. Die Synthese des Papaverins wurde dagegen bewerkstelligt durch Einw. von PCl_5 auf das Homoveratroyloxyhomoveratrylam in (über die Darst. desselben vgl. den experimentellen Teil) nach der Gleichung:



Experimentelles. *Acetoveratron*, $(CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, B. aus Veratrol in CS_2 + Acetylchlorid, Zufügen von $AlCl_3$ und gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade; Kp.₁₉ 206°; durchsichtige Rhomboeder, aus A., F. 49–50°; ll. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl. — *ω*-Isonitrosoacetoveratron, $C_{14}H_{11}NO_4 = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : NOH$, B. beim Eintragen von Acetoveratron und Amylnitrit in eine Lsg. von Na in absol. A., Stehenlassen bei niedriger Temp. u. Zers. des Na-Salzes, gelbe Blättchen, aus Ä., mit Eg.; hellgelbe Nadelchen, aus Chlf. oder Essigäther, F. 131°; unl. in k. W., wl. in h. W.; l. in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit hellgelber Farbe. — *Chlorhydrat des ω-Aminoacetoveratrons*, $C_{14}H_{14}NO_3Cl = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2Cl$, B. durch Reduktion des Isonitrosoacetoveratrons in konz., alkoh. Lsg. mit $SnCl_2$ in rauch. HCl u. Entzinnen des Zinndoppelsalzes, gelbliches, in W. ll. Krystallmehl, mittels H_2S ; gelbe, glänzende Krystalle, aus wss. A., F. 185° unter Rotwerden, ll. in W.; gibt in wss. Lsg. mit NaOH einen weißen Nd., der momentan rot wird, die freie Base ist also sehr unbeständig. Pikrat: gelbe, verfilzte Nadeln, aus wenig h. A., F. 177°. Chlorplatinat: kleine, bräunlichgelbe Krystalle, aus A., F. oberhalb 200° unter Zers. — *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{17}NO_4 = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, B. aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit Benzoylchlorid und KOH; farblose Nadeln, aus wss. A., F. 156°; unl. in k. W., mäßig l. in h. W.; ll. in Bzl., wird daraus durch PAc. gefällt.

Die Homoveratrumssäure stellten Vff. diesmal nach der Vorschrift dar, die CZAPLICKI, v. KOSTANECKI u. LAMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 828; C. 1909. I. 1163) für die Darst. von o-Oxyphenyllessigsäure aus Methylsalicylaldehyd gegeben haben. Vanillin wurde durch Methylierung u. Behandlung mit HCN in *Dimethoxy-mandelsäurenitril*, $(CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$, und dieses durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußkühler mit HJ (D. 1,5) unter gleichzeitiger Reduktion, Verseifung und Entmethylierung in *Homoprotocatechusäure*, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, übergeführt; weiße Nadeln, aus Bzl. + PAe., F. 127–128°; ll. in W., A., Ä., gibt mit $FeCl_3$ grüne Färbung, die nach Zusatz von Na_2CO_3 in Rot übergeht. — Durch 1-stdg. Kochen von 1 Mol. der S. in Methylalkohol + 3 Mol. CH_3J + 3 Mol. Kaliumhydrat in wenig

Methylalkohol am Rückflußkühler, Zufügen von 1 Mol. festes Kali und 1-stdg. Erwärmen zur Verseifung des gebildeten Methylesters wird die *Homoveratrumsäure*, $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, erhalten, aus wenig w. W. krystallwasserhaltig, F. 82°, aus Bzl. + PAe. wasserfrei, F. 98—99°, und durch PCl_5 in das Chlorid verwandelt.

Homoveratroylaminoacetoveratron, $C_{20}H_{23}NO_6 = (CH_2O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_2)_2$, B. aus Aminoacetoveratronchlorhydrat (3 g) in wenig W. + Homoveratrumsäurechlorid (4 g) beim Schütteln mit einem Überschuß von KOH; weiße Blättchen, aus Bzl., F. 142°; unl. in k., swl. in h. W., ll. in Bzl. und Chlf., wird daraus durch PAe. gefällt, krystallisiert aus Eg. + W. und NaOH; l. in konz. H_2SO_4 farblos; die Lsg. wird beim Erwärmen zuerst gelbgrün, dann schmutzigbraun. — Reduziert man das Keton (2 g) mit 3%ig. Natriumamalgam in alkoh., durch fortwährenden Zusatz von Eg. neutral gehaltener Lsg. bei 40—50°, so erhält man als einziges Reaktionsprod. 1 g des *Homoveratroxyloxyhomoveratrylamins*, $C_{20}H_{23}NO_6$; arbeitet man unter anderen Bedingungen, so treten Kondensationen sowie Verseifung ein; weiße, verfilzte Nadeln, aus Bzl., F. 124°; mäßig l. in k. W., leichter in h.; ll. in Chlf., Essigäther, Aceton, wl. in PAe., gibt mit k. H_2SO_4 eine rosarote Färbung, die beim Erwärmen blau, dann violett, zuletzt weinrot wird. — Durch 5 Min. langes Kochen des Amins mit 5 Tln. PCl_5 in Xylol am Rückflußkühler erhält man in ca. 30% der theoretischen Menge *Papaverin*, $C_{20}H_{21}NO_4$, dessen Eigenschaften vollständig mit denen des Opiumpapaverins übereinstimmen; sternförmig gruppierte Nadeln, aus Chlf. + PAe., F. 147°; unl. in W. und PAe., wl. in Bzl. und Ä., zll. in k. A., sl. in Chlf.; l. in k., reiner, konz. H_2SO_4 farblos; die Lsg. färbt sich bei 110° zuerst hellrosa, dann immer dunkler, wird bei 200° dunkelviolett; diese Farbe bleibt beim Abkühlen bestehen, verschwindet aber bei Zusatz von W. — Chlorplatinat: F. 196° (unkorr.; aus Opiumpapaverin), 194,5° (aus der synthetischen Base), Mischprobe 195°. Pikrat: gelbe Tafeln, aus A., F. 183° (aus beiden). Pikrolonat: fast weiße, haarfeine Nadeln, aus A. (darin, auch in sd., swl.), F. 220° (aus der natürlichen), 221° (aus der synthetischen Base), Mischprobe 220°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 210—12. [19/7.*]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2943—52. 25/9. [22/7. 26/7.*] Genf. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Thomas S. Osborne und S. H. Clapp, *Hydrolyse des Erbsenlegumins*. (Ztschr. f. analyt. Ch. 48. 692—98. — C. 1907. II. 615.)

BLOCH.

Physiologische Chemie.

Rudolf Höber, *Die Durchlässigkeit der Zellen für Farbstoffe*. Die Unterss. des Vf. (über die Einzelheiten vgl. Original) zeigen, daß es fast durchweg den Tatsachen besser als die OVERTONSche Beziehung zur Lipoidlöslichkeit der Satz entspricht, daß basische Farbstoffe, Vitalfarben und Säurefarbstoffe Nichtvitalfarben sind. Die Nierenepithelien sind weitgehend befähigt, auch Säurefarbstoffe aufzunehmen. Diese Fähigkeit ist aber von gewissen Graden der Kolloidität der Farben abhängig; dies ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: a) Wenn ein Farbstoff wenig, bezw. nicht kolloidal ist, so wird er von den Nierenzellen leicht aufgenommen; b) wenn ein Farbstoff hydrophilkolloidal ist, so wird er ebenfalls leicht aufgenommen; c) wenn ein Farbstoff von den Nierenzellen schwer oder nicht aufgenommen wird, dann ist er suspensionskolloidal. Die Niere von Säugetieren verhält sich anscheinend ebenso wie die Froschniere. Auch sie vermag viele Farbstoffe in die Epithelien ihrer Tubuli contorti aufzunehmen; nur gegenüber einigen suspensionskolloidalen Farbstoffen versagt ihre Importfähigkeit. Die Leber vom

Frosch ist nicht dazu befähigt, besonders die hochkolloidalen Farbstoffe zu eliminieren. Der einzige Farbstoff, dessen Übergang in die Gallenwege mit Sicherheit zu konstatieren ist, ist das Indigearmin. (Biochem. Ztschr. 20. 56—99. 23/8. [1/7.] Kiel. Physiolog. Inst. d. Univ.)
 ROMA.

E. Schulze und Ch. Godet, Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate. Der Zweck der umfangreichen Unters. war, einen möglichst vollständigen Überblick, über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate zu geben. Hier können nur die wichtigsten Ergebnisse wiedergegeben werden. — Was die Kerne der Samen betrifft, so konnten darin Hexosen u. Pentosen in keinem Fall nachgewiesen werden. In großer Verbreitung fand sich dagegen Rohrzucker vor. Von den untersuchten 27 Samenarten gaben nur die Samen der gelben und blauen Lupine ein negatives Resultat. Der Rohrzucker wurde stets von anderen wasserlöslichen Kohlenhydraten begleitet. Meistens lieferten die letzteren bei der Oxydation Schleimsäure, woraus man schließen kann, daß bei ihrer Hydrolyse Galaktose entstand. Die Reindarst. dieser Kohlenhydrate stieß auf Schwierigkeiten; nur der Embryo des Weizenkorns und die Samen der gelben und blauen Lupine lieferten gut charakterisierte Prodd. Bei der Hydrolyse der wasserlöslichen Kohlenhydrate wurden nachgewiesen d-Glucose, Fructose, Galaktose, nicht aber Mannose. Wasserlösliche Pentosane finden sich in den Kernen in sehr kleiner Menge vor u. fehlen zuweilen; wahrscheinlich ist an der Konstitution des in zwei Samenarten (*Lupinus luteus* und *Arachys hypogaea*) nachgewiesenen Vernins eine Pentose beteiligt. — Die Befunde sprechen dafür, daß die erwähnten drei Monosaccharide für die Ernährung der Pflänzchen besonders geeignet sind. — An wasserunlöslichen Kohlenhydraten finden sich in den Kernen vor: Stärkemehl, Cellulose, Hemicellulosen. Es scheint, daß die Hemicellulosen in den Kernen in allgem. Verbreitung auftreten. Bei der Hydrolyse lieferten viele Hemicellulosen Galaktose in bedeutender Menge, andere hingegen Mannose; in vielen Fällen entstand, wenn auch in geringerer Menge Arabinose. Der in h., verd. Mineralsäuren unl. Teil der Zellwandungen der Kerne enthielt in d-Glucose überführbare Cellulose, wenn auch in nicht großer Menge. Neben d-Glucose lieferte diese Cellulose in einigen Fällen Mannose. — An der Zus. der Kerne nehmen Pentosane einen geringen Anteil, weitaus der größte Teil der in den Kernen enthaltenen Kohlenhydrate leitet sich von Hexosen ab. Hexosen haben demnach wohl für die Ernährung der Keimpflanzen weit größere Bedeutung als Pentosen.

Im Gegensatz zu den Kernen sind die Samen- und Fruchtschalen sehr arm an wasserlöslichen Kohlenhydraten; auch Stärkemehl findet sich in ihnen garnicht oder nur in sehr kleiner Menge vor. Zum größten Teil bestehen die Schalen aus N-freien Stoffen, die in Ä., W. und in Malzextrakt sich nicht lösen. Unter diesen Stoffen finden sich Hemicellulosen in bedeutender Quantität; letztere lieferten bei der Hydrolyse Pentosen in bedeutender Menge, und zwar teils Arabinose, teils Xylose, daneben entstand in vielen Fällen Galaktose. Die beim Erhitzen der Schalen mit 3%ig. H₂SO₄ verbliebenen Rückstände schlossen „Holzgummi“ ein, welches durch k., 5%ig. NaOH extrahiert werden konnte; es wurde nachgewiesen, daß dieses Prod. bei der Hydrolyse Xylose gab. Die aus jenen Rückständen nach dem Verf. von E. SCHULZE dargestellte Cellulose schloß ebenfalls Xylan ein; sie lieferte ferner bei der Hydrolyse d-Glucose, nicht jedoch Galaktose oder Mannose. Die Schalen enthielten Lignin in bedeutender Menge, daneben auch braungefärbte Substanzen unbekannter Art. Pentosane nehmen an der Zus. der Schalen einen weit größeren Anteil als an denjenigen der Kerne. Bemerkenswert ist die Mannigfaltigkeit der in den Samen sich vorfindenden Kohlenhydrate. Über viele Einzel-

heiten vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 279—351. 28/8. [26/7.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.

Ciro Ravenna und Mario Zamorani, *Über Änderungen im Gehalt an Blausäure, die durch Beschädigungen bei Sorghum vulgare bedingt waren.* Auf Grund ihrer Unterss. konnten Vf. feststellen, daß der Gehalt an HCN in jungen Pflanzen von *Sorghum vulgare* größer ist, als bei reifen, u. daß derselbe durch Düngung mit NaNO_3 erhöht wird. Auch steigert sich der Gehalt durch Verletzungen der Pflanzen. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 397—407. Bologna. Univ. Agricultur-chem. Lab.) BRAHM.

Friedrich Reinitzer, *Über die Enzyme des Akaziengummis und einiger anderer Gummiarten.* Im Gummi sind mindestens drei verschiedene Enzyme vorhanden, eine Oxydase, eine Peroxydase und eine Diastase. Davon scheint letztere ein Gemenge von mindestens zwei Enzymen zu sein, da durch Sublimat die Zuckerbildung sowohl in der Kälte, wie in der Wärme vollständig verhindert, während die Stärke-*lg.* und die B. von Erythro-dextrin nur herabgesetzt wird. Die Verteilung der oxydierenden und der diastatischen Wrkg. war in den untersuchten Gummisorten ganz verschieden. — Was die Oxydase anlangt, so findet die oxydierende Wrkg. bei saurer Rk. statt; das Kahlbaumgummi enthält dieses Enzym nicht, während das harte Kordofangummi kräftige Guajacbläuung gab. Tyrosinase ist nicht vorhanden. Da das Gummi entweder manganfrei ist oder nur Spuren von Mn enthält, so scheint darin eine wirkliche Oxydase vorhanden zu sein. Durch 1-stdg. Dämpfen und durch 18-stdg. Erhitzen auf 70° wird die Gummilaccase zerstört. Die Peroxydase läßt sich am leichtesten in Gummisorten mit keiner oder nur Spuren von Oxydase auffinden; sie wird durch Erhitzen auf 70° erst nach 48 Stdn. zerstört. Was die Amylase anlangt, so zeigen die Unterss., daß diese aus Kleister nicht bloß Dextrin, sondern außerdem noch Maltose bildet. Unl. Gummiarten und Pflanzenschleime werden von der Gummiamylase weder gel., noch verzuckert; sie wirkt nur auf verkleisterte Stärke ein. Nach den Unterss. kann ein wesentlicher Unterschied zwischen Gummiamylase und Malzdiastase nicht gefunden werden. Durch Filtration durch einen Tonfilter kann der zuckerbildende Anteil der Amylase entweder ganz zurückgehalten werden, oder es gehen Spuren von ihm ins Filtrat über, das dann zwar langsam, aber deutlich Zucker bildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 352—94. 28/8. [26/7.] Graz. Botan. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

Layton Gouldin, *Analyse der Frucht einer Rose.* Die in der Nähe von Mount Vernon in Iowa, U. S. A., von einem 8-jährigen, auf schwarzem Lehmboden mit tonigem Untergrunde wachsenden Rosenstrauch von nicht näher zu bestimmender Art gesammelten, völlig trocknen, dunkelbraunen, fast schwarzen Früchte enthielten 3,84% Asche und darin K_2O 12,81%, Na_2O 7,07%, Fe_2O_3 1,09%, Al_2O_3 24,01%, MgSO_4 5,91%, SiO_2 0,0%, MgCO_3 13,50%, CaCO_3 32,27%, MnO 0,32%, CrO 0,0005%, P_2O_5 2,25%. Bemerkenswert ist der Gehalt der Früchte an Mangan u. Chrom. — Beim Erhitzen der Früchte mit Natronkalk entwickelte sich NH_3 , dem zufolge ließ sich das V. von Eiweiß in ihnen feststellen u. bei einer N-Best. nach KJELDAHL ergaben sich 0,643% N. Ferner war in den Früchten Zucker in Form von Dextrose und zwar in so reichlicher Menge enthalten, daß sie ein gutes Material zur Darst. von A. abgeben würden. Geprüft wurde auch auf das Vorhandensein von Essigsäure, Tannin, Gallus-, Wein-, Oxal-, Äpfel- und Citronensäure, jedoch nur die letztere in geringer Menge gefunden. Die zum Nachweis des Zuckers mit A. ausgezogenen Früchte hinterließen beim Erschöpfen mit Ä. etwas fettes Öl. Der Aschen-

gehalt der völlig erschöpften Früchte wurde zu 5,61% ermittelt. (Chem. News 100. 130—31. 10/9.)

HELLE.

Joseph Barcroft und Mario Camis, *Die Dissoziationskurve des Blutes*. Die *Dissoziationskurve einer Lösung von Hämoglobinkristallen* ist verschieden, je nachdem das Hämoglobin in *dest. W.* (Tabelle I.) oder in *Salzlgg.* (Tabelle II.) gel. ist. Die Daten für eine Lsg. in *dest. W.* stimmen mit den von BOHR (Zentralblatt f. Physiol. 17. 682; C. 1904. I. 902) beinahe überein. Da diese Übereinstimmung mit einer 12—15%ig. Hämoglobinslg. erwiesen wurde (BOHR hatte mit einer 6%ig. Lsg. gearbeitet), zeigt sich im Gegensatz zu BOHRs (l. c.) Ansicht keine *Abhängigkeit der O-Absorption von der Hämoglobinkonzentration*. Die von BOHR, HASSELBALCH und KROGH (Skand. Arch. f. Physiol. 16. 409; C. 1904. I. 962) am Hundeblood festgestellte *Abhängigkeit der O-Sättigung von der CO₂-Tension* des Blutes wurde an Schafblut bestätigt (Tabelle III.). Die adsorptionshemmende Wrkg. der CO₂ zeigt sich sowohl in einer Lsg. der Blutkörperchen (Tabelle VI. und VII.), als auch in einer Lsg. des kristallisierten Hämoglobins in RINGERS Lsg. (Tabelle IV. und V.). — Die Verschiedenheit der *Dissoziationskurven verschiedener Blutarten* (Menschen-, Hundeblood) ist bedingt durch den Salzgehalt der roten Blutkörperchen. Eine Lsg. von Hämoglobin in einer aus den Salzen der roten Blutkörperchen des Menschen dargestellten Salzlg. hat dieselbe O-Dissoziationskurve wie menschliches Blut, während eine Hämoglobinslg., der die Salze der roten Blutkörperchen des Hundes zugefügt wurden, die Dissoziationskurve des Hundebloodes zeigt.

Tabelle I. Dissoziation des kristallisierten Hämoglobins in destilliertem Wasser.

O-Spannung in mm	12,5	15,5	20	26	31	31,5	39	45	72
O-Sättigung (%)	29	40	45	58	60	66	68	77,5	90,5.

Tabelle II. Dissoziation des kristallisierten Hämoglobins in Salzlösungen.

O-Spannung in mm	10	15	20	25	30	35	40	50	60	100
O-Sättigung (%):										
In 0,7% NaCl-Lsg.	27,5	41	60	69,5	75	79,5	83	85,5	91	98,5
In 0,9% KCl-Lsg.	42,5	63	75,5	84,5	91	94		96		99
In 1,01% NaHCO ₃ -Lsg.	52	69,5	79	85	89	91,5	93,5	96		99,5
In 1,6% Na ₂ HPO ₄ -Lsg.	67,5	81	87	90,5	93		95			99,5
RINGERS Lsg.	36	56	70	79	85		91	94		99.

Tabelle III. Dissoziation des Schafblutes bei verschiedener CO₂-Tension.

O-Spannung in mm	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	100
O-Sättigung (%) bei:													
5 mm CO ₂ -Tension	28	35	47	58,5	70	81	89	93	95	96	98	99	99,5
10 " "	11	26	38,5	58	63	74,5	83	88	91,5	94,5	96,5	97,5	98,5
20 " "	0	10	25	49	53,5	65,5	74,5	80,5	84,5	90	93	95	97,5
40 " "	0	0	0	26	42,5	56	65	72	77	83,5	88,5	93	95,5
80 " "	0	0	0	12,5	31	45,5	56,5	64	69,5	77	83	87,5	92,5.

Tabelle IV. Dissoziation einer Lsg. von Hämoglobin mit den Salzen der roten Blutkörperchen des Menschen bei ungefähr 40 mm Druck (= Alveolardruck) der CO₂.

Spannung der CO ₂ in mm	34	41	37	40
Spannung des O ₂ in mm	16	20	40	73
Sättigung (%)	33	44	78,5	94.

Tabelle V. Dissoziation einer Lsg. von Hämoglobin mit den Salzen der roten Blutkörperchen des Hundes bei ca. 40 mm CO₂-Tension.

Spannung der CO ₂ in mm	42	43	42	49
Spannung des O ₂ in mm	21	32	52	68,5
Sättigung (%)	23	35,5	73	87,5.

Tabelle VI. Dissoziation von defibriniertem Menschenblut bei ca. 40 mm CO₂-Tension.

Spannung der CO ₂ in mm	40	45	44	38	29,5	37	43,5	45	40,5	31,5	35,5	
Spannung des O ₂ in mm	5,5	8	13,5	16	27	28,5	41,5	45,5	47	37,5	87	159
Sättigung (%)	1,5	1,5	9,5	33,5	66,5	62	82	85	83	88	92	97.

Tabelle VII. Dissociation von defibriniertem Hundeblood bei ca. 40 mm CO₂-Druck.

Spannung der CO ₂ in mm	37,5	42	40	37	47,5	43,5	39
Spannung des O ₂ in mm	19	36	41	47,5	58	84	105
Sättigung (%)	19,5	43	53	65	76,5	88	91.

Auf Grund dieser Tabellen wurden Dissoziationskurven konstruiert mit den O₂-Tensionen als Abszissen und den Sättigungsprozenten als Ordinaten.

Die Beeinflussung der O-Absorption durch den CO₂-Gehalt des Blutes ist von physiologischer Bedeutung bei der Regulierung der Atemprozesse. Die Regulation erfolgt stets so, daß im Blut ein den Verhältnissen angemessener CO₂-Druck herrscht. In großer Höhe, wo infolge der verminderten O-Tension die O-Aufnahme schwieriger wird, stellt sich das Respirationszentrum auf einen unverhältnismäßig niederen CO₂-Wert ein. Infolge davon sinkt die alveolare CO₂-Tension (z. B. von 37,7 mm in London auf 28,5 mm auf dem Mte. Rosa, WARD, Journ. of Physiol. **34**. 387; C. 1909. I. 391). Durch die Erniedrigung der O-Tension wird die Lungenatmung in doppelter Hinsicht unterstützt: 1. wird der Betrag des alveolaren O vermehrt, u. 2. nimmt die O-Affinität des Alveolarblutes zu. — Die Best. der O-Tensionen nach HALDANE-SMITH (Journ. of Physiol. **22**. 231) werden durch die vorliegenden Befunde nicht unwesentlich beeinflußt. Es wäre nötig, die Werte, namentlich für ihre Verwendung zugunsten der *Bohrschen Sekretionstheorie der Atmung*, noch einmal bei Ggw. von CO₂ zu bestimmen.

Methodisches. Beschreibung eines einfachen *Aerotonometers* (vgl. Original). Die Best. der Blutgase erfolgte nach der früher (Journ. of Physiol. **37**. 12—24; C. 1908. II. 830) beschriebenen Differenzialmethode. (Journ. of Physiol. **39**. 118 bis 142. 26/8. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Joseph Barcroft und Ff. Roberts, *Die Dissoziationskurve des Hämoglobins*. Nach HÜFNER (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN. Physiol. Abt. **1901**. 187) ist die O-Absorption des Hämoglobins (= Hb) eine Gleichgewichtsrk., welche nach der Formel: $Hb + O_2 = HbO_2$ verläuft. Die auf Grund dieser theoretischen Anschauung berechnete Dissoziationskurve fällt mit der von BOHR (Zentralblatt f. Physiol. **17**. 682; C. 1904. I. 902) und von BARCROFT u. CAMIS (vgl. vorsteh. Ref.) experimentell bestimmten Kurve nicht zusammen. Jedoch stimmt die *Dissoziationskurve des durch Dialyse gereinigten Hämoglobins*, dessen Lsg. die elektrische Leitfähigkeit einer 0,004-n. NaCl-Lsg. zeigte, beinahe überein mit der von HÜFNER berechneten hyperbolischen Kurve. Es liegt deshalb kein Grund vor, HÜFNERS Theorie einer auf Massenwirkung beruhenden chemischen Bindung des O durch die Adsorptionstheorie von W. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 294—301; C. 1908. I. 2186) zu ersetzen.

Experimentelles. *Dialyse des kristallisierten Hämoglobins*. Die Dialyse er-

folgte während 2 Tagen bei 0° in mit Formalin desinfizierten und nachher sorgfältig ausgespülten Gefäßen. Die verd. Lsg. wurde im Vakuum bei 40° kondensiert. Das dialysierte Hämoglobin ist geruchlos. (Journ. of Physiol. 39. 143—48. 26/8. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

A. Laveran und A. Pettit, *Über die trypanolytische Wirkung des Blutes einiger kaltblütigen Vertebraten gegenüber Trypanosoma Evansi Steel.* Das Blut einiger niedriger Vertebraten (*Rana*, *Coluber*, *Lacerta*, *Clemmys*, *Testudo*, *Triton*) besitzt ziemlich wirksame *trypanolytische Substanzen*. Die trypanolytischen Fähigkeiten stehen in keiner regelmäßigen Beziehung zur Giftigkeit des Serums. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 500—3. [13/9.*]) GUGGENHEIM.

E. von Knaffl-Lenz, *Über sogenannte künstliche Komplemente.* Die Unterss. des Vf. führen zu folgenden Schlußfolgerungen. 1. Die *Hämolyse*, hervorgerufen durch Ölsäure oder gallensaure Salze oder durch Saponin-substanzen, wird sowohl durch Normal- als auch durch Immunserum gleich stark gehemmt. Es besteht nur ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. 2. Durch Erhitzen der hämolytischen Gemenge auf 56° tritt nur eine äußerst geringe Abschwächung der Hämolyse in den höchsten Verdünnungen, jedoch eine bedeutende Verlangsamung derselben ein. Durch Erhitzen verliert das Immunserum in den höchsten Verdünnungen an Wirksamkeit. 3. Mit spezifischem Serum sensibilisierte Blutkörperchen hämolyseren mit Seifen schneller aber gleich stark wie normale. 4. Gemische von Serum mit Solanin oder Sapotoxin verhalten sich fast ebenso wie die betreffenden Seifengemenge, mit dem Unterschiede, daß durch Erwärmen auf 56° weder eine Abschwächung, noch eine Verlangsamung der Hämolyse eintritt. 5. Die öl- und gallensauren Salze verhalten sich demnach in den wichtigsten Punkten verschieden von den Komplementen und können daher nicht als identisch mit denselben betrachtet werden. (Biochem. Ztschr. 20. 1—9. 23/8. [26/6.] Paris. Inst. PASTEUR.) RONA.

A. Baskoff, *Über Lecithinglucose im Vergleich zum Jecorin der Pferdeleber.* Die Unters. führt hauptsächlich zu folgenden Ergebnissen. Bei der Auflösung des Abdampfrückstandes der vereinigten alkoh. Lsgg. des *Lecithins* und der *Glucose* in Ä. macht nicht nur das *Lecithin* ein Teil der *Glucose* l. in Ä., sondern auch der übrige Teil der *Glykose* macht seinerseits einen Teil des *Lecithins* (bezw. seine Zersetzungsprodd.) unl. in Ä. — Beim Fällen der äth. Lsg. durch A. beobachtet man im Nd. (*Lecithinglucose*, Fällung 1) im Vergleich zum N- und P-Gehalt der äth. Lsg. eine Anreicherung an P und N und eine Verminderung des Gehaltes an Fettsäuren; außerdem findet im Nd. eine bedeutende Anreicherung an *Glykose* statt. — Beim Auflösen der l. *Lecithinglucose* in Ä. bleibt ein gewisser Teil ungelöst. Durch Alkoholfällung der Lsg. in Ä. gewonnene *Lecithinglucose* 2. Fällung weist eine weitere Anreicherung an N und P und besonders *Glykose* auf; der Fettsäuregehalt wird noch kleiner. Die Analysenzahlen der 2. *Lecithinglucose* (mit ca. 46% *Glykose*) weisen darauf hin, daß die *Lecithinglucose* eine Verb. (oder nur Gemisch) der *Glykose* mit den Zersetzungsprodd. (eventuell Bestandteilen) des *Lecithins* ist. Die *Lecithinglucose* darf nicht als eine konstante, ganz bestimmte Verb. angesehen werden, vielmehr erhält man verschiedene „*Lecithinglucosen*“ in Abhängigkeit von der Art und Weise ihrer Darst., Natur der angewandten Lösungsmittel, Temp., Extraktionsdauer etc. Der Vergleich der *Lecithinglucose* mit dem DRECHSEL-*Jecorin* sprechen dafür, daß auch das *Jecorin* seinen Ursprung den Zersetzungsprodd. des *Lecithins* (oder anderer Phosphatide) verdankt. Es kann jedoch als festgestellt gelten, daß man nach mehreren Umfällungen der Ätherlsg. durch A. aus dem rohen *Jecorin* (oder durch Behandeln des rohen *Jecorins* mit h. A.)

ein wenigstens in bezug auf P- und N-Gehalt ziemlich konstante und feste Verb. des DRECHSELSchen Jecorins erhält. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 426—53. 4/9. [29/6.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. Experimentalmedizin.) RONA.

Olof Hammarsten, *Untersuchungen über die Gallen einiger Polarisiere. 3. Mitteilung. Über die Galle des Wallrosses.* (2. Abh. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 109; C. 1904. II. 1663.) Die Vorprüfung der schleimfreien *Galle des Wallrosses* ergab, daß diese zu den taurocholsauren Gallen gehört; ihre Lsg. in W. wird von verd. SS. nicht gefällt, auch Bleizuckerlsg. gibt keine Fällung; hingegen kann fast die ganze Menge der Gallensäuren durch Bleiessig bezw. ammoniakalischen Bleiessig ausgefällt werden. Die quantitative Unters. der Wallroßgalle ergab für die ätherfällbaren Stoffe in zwei Proben: 86,40 und 83,56% Taurocholate, 7,48 und 12,06% Glykocholate u. Seifen, 6,12 u. 4,38% Phosphatide. Die in Ä. l. Fraktion enthält nur Spuren von Schwefel; Gehalt an Phosphor 0,62% (entsprechend einem Gehalte von 15,79% Phosphatiden als Lecithin berechnet). Sie enthielten außerdem Neutralfett, Cholesterin nebst etwas Farbstoff zu 84,21%. Da die im A.-Ä. l. Gallenbestandteile nur 7,74% der Gesamtstoffe ausmachen, enthielten diese 1,22 g Phosphatide, während die ätherl. 92,96 g 4,04 g Phosphatide enthalten. Zus. sämtlicher in absol. A. l. Stoffe ist: Taurocholate 77,09%, Glykocholate und Seifen 11,13%, Phosphatide 5,26%, Cholesterin und Fett 6,52%. Es konnte, wie in der Eisbäregalle auch hier eine jecorinähnliche, reduzierbare Substanz nachgewiesen werden. Die aus der alkoh. Lsg. durch Fällung mit CdCl₂ gewonnene Substanz (näheres über die Darst. vgl. Original) wurde durch Auflösung in Chlf. u. Fällung mit A. gereinigt. Blaßgelbes Pulver, bei 102—3° ohne Veränderung getrocknet, enthielt im Mittel 2,04% N und 2,65% P; demnach müssen in der Wallroßgalle allem Anscheine nach auch Di- oder Triaminophosphatide vorkommen.

Die fraktionierte Fällung der gepaarten Gallensäuren wurde wie folgt ausgeführt. Die aus der alkoh. Lsg. mit Ä. gefällten gallensauren Salze wurden in W. gel. und die Lsg. mit 5%ig. Lsg. von FeCl₃ gefällt; eine neuerliche Fällung entstand bei der fast vollständigen Abstumpfung der sauren Rk. mit NaCO₃ (1. Fraktion). Das Filtrat wurde mit Na₂CO₃ schwach alkal. gemacht, eingeeengt, filtriert, eingeeengt, mit A. extrahiert, das alkoh. Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand in W. gel., die Lsg. mit HCl bis zu 3—5% versetzt, nach 48 Stdn. von dem ausgeschiedenen Krystallbrei von Taurocholsäure abgesaugt, u. aus der Mutterlauge noch weitere Mengen Taurocholsäure dargestellt (2. Fraktion). Das Filtrat wurde (nach Entfernen mit FeCl₃ fällbaren SS.) eingetrocknet, mit A. behandelt, das neue Filtrat eingetrocknet, in W. gel., die Lsg. mit NaCl gesättigt; hierbei schied sich ein zweites Taurocholat als eine ölige, dickflüssige M. aus. Die Bodenschicht wurde in W. gel., mit ClNa wieder gefällt, mit A. behandelt (3. Fraktion). Die Filtrate wurden konz., mit A. gefällt; dies öfters wiederholt; der Rückstand wurde mit A. behandelt (4. Fraktion). Die Fraktion 1 enthielt Seifen. Glychocholsäure, und eine der Taurocholsäure jedenfalls nahestehende S. der Taurocholsäuregruppe; daneben geringe Mengen einer gepaarten S., die gewöhnliche Cholsäure enthielt. Die Fraktion 2 enthielt einen Rest der Taurocholsäure der Fraktion 3 (siehe unten) und außerdem und zwar überwiegend gewöhnliche Taurocholsäure. Gewöhnliche Taurocholsäure kommt aber nur in untergeordneter Menge in der Wallroßgalle vor. Die Fraktion 2 enthielt die α -Phocätaurocholsäure (*Taurooxycholsäure*) und die entsprechende α -Phocächolalsäure. Die krystallisierte Rohsäure der Fraktion wurde in W. mit Hilfe von Barytwasser gel., durch HCl gefällt. Rein weiße, seidenglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse; wird aus h. W. umkrystallisiert. Diese α -Phocätaurocholsäure (die auch bei anderen Phocaceen vorkommt) ist verhältnismäßig wl. in k. W. (1,4 Tle. in 100 Tln. W. bei 15—16°),

wl. in sd. A. Methylalkohol, swl. in k. Ä., Aceton, Chlf., Bzl. Von überwiegend süßem, verhältnismäßig wenig bitterem Geschmack. Farbenreaktion mit HCl siehe Seite 1275. — *Salze* sind in W. l. Das *Na-Salz* ist wl. in k. A., besser l. in h. A.; daraus Drusen von Nadeln; wird von Bleiessig gefällt. Dreht stark nach rechts. $[\alpha]_D^{20} = +41,33^\circ$ (Konzentration 3,98%) ; $+40,55^\circ$ (Konzentration 5,45%) ; $+41,54^\circ$ (Konzentration 5,44%) . — Ferner dargestellt das Cu-Salz u. das Ba-Salz. Die freie S. zers. sich leicht gegen 100°. Zus. des Barytsalzes im Mittel 52,18% C, 7,36% H, 2,36% N, 5,40% S, 11,50% Ba; entsprechend $C_{26}H_{44}BaNSO_8$. Zus. der freien S. $C_{26}H_{46}NSO_8 + 2H_2O$. Zur Darst. der α -*Phocächolalsäure* wurde kristallisierte α -Taurocholsäure in 8%ig. NaOH gel. und etwa 12 Stdn. im PAPINschen Digestor gekocht. Nach dem Erkalten war die Lsg. zu einer fast kleisterähnlichen M. erstarrt, die sich in W. zu einer farblosen Fl. löste.

Die durch HCl-Zusatz gefällte Rohcholsäure wurde in W. unter NaOH-Zusatz gel., mit HCl gefällt und dieses Verf. öfters wiederholt. Die letzte Fällung wurde durch Darst. des Ba-Salzes auf β -*Phocächolalsäure* untersucht, die HCl-Filtrate auf α -Säure verarbeitet. Die gallertig erstarrte M. wurde zerrührt, von Fl. befreit, mit Na_2CO_3 in das Alkalisalz überführt, mit A. behandelt. Aus der abgepreßten HCl-haltigen Fl. wurden noch weitere Mengen der gelatinösen S. gewonnen. Zur Darst. der freien S. wurde die $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. in W. mit Ä. in Überschub, dann mit HCl versetzt; die ausfallende S. fing an bald zu kristallisieren. In A. gel. u. mit etwas Ä. versetzt und soviel W. zugefügt, daß eine Trennung der Fl. erfolgte, so erstarrte die untere Lsg. zu einer aus feinen Nadeln bestehenden, rein weißen M. Sintert bei 133°, F. unscharf bei 152–156° unter Gasentw. Aus A. nach Zusatz von Bzl. oder PAe. 6-seitige, dünne Blättchen; sintert gegen 138°, schmilzt bei 152–153–154° ohne Gasentw. Fast unl. in k. W., in h. W. sintert sie zu einem zähen Klumpen; beim Erkalten erstarrt die Lsg. zu einer glashellen, festen Gallerte und ein Teil der S. war also vom w. W. gel. worden. — Das *Na-Salz* ist il. in W., weniger l. in A.; daraus Krystallbüschel $[\alpha]_D^{20} = +36,48^\circ$ (Konzentration 4,29%) ; $+35,63^\circ$ (Konzentration 3,62%) ; $+35,21^\circ$ (Konzentration 3,72%) . — Daß eine Cholsäure eine niedrigere $[\alpha]$ hat als die entsprechende gepaarte S., widerspricht aller bisherigen Erfahrung. Zus. der α -Phocächolalsäure im Mittel 69,28% C, 9,78% H, 20,95% O, entsprechend $C_{22}H_{36}O_8$ (oder $C_{22}H_{37}O_8$); *Ba-Salz*, Krystallnadeln, mit 14,14% Ba, entsprechend $C_{22}H_{36}BaO_8 + 2H_2O$. Die Analysen sprechen dafür, daß die ursprüngliche Cholsäure bei der Darst. einen teilweisen Abbau erfahren hat. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß die α -Phocätaurocholsäure wirklich die Formel $C_{26}H_{46}NSO_8$ hat u. als die eine Komponente eine Oxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_8$, enthält, die bei der Cholsäuredarst. zu einer S. $C_{22}H_{36}O_8$ abgebaut wird. Jedenfalls liegt hier eine bisher unbekannte Cholsäure vor. Sie gibt schön die PETTENKOFERSche Rk., und mit HCl eine ähnliche Farbenrk. wie die Cholsäure; Krystallform, F. anders, ferner negative Jodprobe u. größere Schwerlöslichkeit des Ba-Salzes. Die Fraktion 3 enthält die β -*Phocätaurocholsäure* (Tauroisocholsäure?) und die entsprechende β -*Phocächolalsäure* (Isocholsäure). — Die durch Aussalzen mit NaCl gewonnene M. wird nach der Reinigung und A.-Behandlung zu einem trockenen, weißen Pulver verwandelt. S 5,89%. Die freie Taurocholsäure konnte nicht kristallisiert erhalten werden. *Ba-Salz*, il. in W., in A.; nicht kristallisiert. $[\alpha]_D^{20} = +25,27^\circ$. Nach Kochen mit NaOH (8%), 12 Stdn., wurde die Rohcholsäure mit HCl gefällt, in W. unter NH_3 -Zusatz gel. und mit $BaCl_2$ gefällt. (Aus dem Filtrat wurden noch geringe Mengen gewöhnlicher Cholsäure gewonnen.) Das Ba-Salz der β -Cholsäure kristallisiert aus h. W. Gute Reinigung durch Zusammenmischen einer sd., 0,25%ig. Lsg. des Natriumcholats mit dem halben Volumen einer sd. Lsg. von $BaCl_2$ (0,5%); nach dem Erkalten Nadeln oder feine Prismen. Daraus die freie S. durch HCl in Krystallen; aus dem Na-Salz amorph.

Die freie S. ist ll. in A., Methylalkohol; daraus nie Krystalle. — In Ä., Bzl., PAe. unl.; in h. Ä. etwas l.; aus Aceton Nadeln oder Prismen. Sintert bei ca. 150°, schm. bei 220—222°. Gibt nicht die Jodcholsäurerk., auch nicht die Farbenrk. mit HCl; ist rein bitter. $[\alpha]_{D^{20}}$ des Na-Salzes +29,10° (Konzentration 3,23%); +29,34° (Konzentration 3,80%); +27,32° (Konzentration 6,46%). Zus. der freien S. $C_{24}H_{40}O_6$, die des Ba-Salzes $C_{24}H_{38}BaO_6 + H_2O$. Da diese neue Cholsäure, bei gleicher Zus. mit keiner anderen bekannten Cholsäure identisch ist, könnte man als eine Isocholsäure und die 2. beschriebene Taurocholsäure als Tauroisocholsäure bezeichnen. Nächst der α -Taurocholsäure ist auch die β -Taurocholsäure die in der Wallroßgalle in der größten Menge vorkommende gepaarte Gallensäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 454—94. 4/9. [2/8.])

RONA.

G. Dörner, *Über den Inhalt einer Pankreascyste*. Die Fl. (2500 ccm) war gegen Lackmus neutral, gegen Phenolphthalein sauer. D. (bei 15°) 1,0113; sie enthielt kein Trypsin, auch kein Protrypsin. Diastatisches Ferment vorhanden; Labferment, Maltase, Invertase nicht gefunden; fettspaltendes Ferment vorhanden; die hämolytische Fähigkeit ist recht gering. In 100 Tln. Fl. wurde gefunden: W. 98,121, Trockenrückstand 1,879, koagulierendes Eiweiß 0,6132, Globulin 0,304, Albumin 0,2508, N 0,1582, Cholesterin, Fett, Fettsäuren 0,0666, alkohollösliche Substanzen 1,119, alkoholunl. Substanzen 0,7, Gesamtsäure 0,82, unl. Asche 0,0345, CO_2 0,0082, P_2O_5 0,018, H_2SO_4 0,0388, Cl 0,2225, Mg 0,0022, kein Fe, Ca 0,0147, K 0,0126, Na 0,284. Das *Fistelsekret*, das 18 Tage nach der Operation entleert wurde, enthielt kein Trypsin, kein Protrypsin; diastatisches Ferment kräftig, fettspaltendes Ferment stärker als im Cysteninhalte, N 0,4564%, koagulable Eiweißstoffe 2,41%, Zucker 0,07%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 244—55. 19/8. [14/7.] Freiburg i. B. Lab. d. mediz. Klinik.)

RONA.

Xavier Rocques, *Über die Veränderung einiger Diastasen während der Metamorphose einer Trichoptere (Limnophilus flavicornis)*. Je 60 mg der fein zerriebenen Eingeweide des in verschiedenen Entwicklungsstadien stehenden Limnophilus wurden nach Zugabe von 1 ccm 2%ig. NaF-Lsg. 12 Stunden der Maceration überlassen, filtriert und auf 2%ig. Stärke- oder Saccharoselsg. (0,5 ccm Extrakt, 1 ccm Lsg.) u. 5%ig. METTische Röhren einwirken gelassen. Es konnte eine Amylase, eine Invertase u. ein peptolytisches Ferment nachgewiesen werden. Die digestiven Fähigkeiten erreichen bei der Larve ihr Maximum bei der der Verpuppung vorausgehenden Periode. Beim Beginn der Verpuppung nehmen sie ab. Die Invertase-tätigkeit zeigt eine mit der Entwicklung fortschreitende Zunahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 319—21. [26/8.*])

GUGGENHEIM.

Marie M. Harlow und Percy G. Stiles, *Mitteilung über den Einfluß des Schüttelns auf die Aktivität des Ptyalins*. Bei ihren Verss. über die Einw. des Schüttelns auf das Ptyalin des tierischen Speichels und dessen Aktivität konnten Vf. feststellen, daß unverdünnter Speichel kaum verändert wird. In Verdünnungen 1:10 besonders beim Schütteln mit Glasperlen ließ sich eine deutliche Abnahme der Aktivität nachweisen. Vf. nehmen an, daß das Ptyalin durch Adsorption auf den Glasperlen zurückgehalten wird. (Journ. of Biol. Chem. 6. 359—62. Aug. [17/6.]. SIMMONS College. Biolog. Dep.)

BRAHM.

M. Camis, *Physiologische und histologische Beobachtungen an Muskeln mit besonderer Berücksichtigung der Guanidinwirkung*. Die an Froschmuskeln (Gastrocnemius, Sartorius) studierten Wrkgg. des Guanidins werden durch die Theorie der direkten Muskelwrkg. von LANGLEY (Journ. of Physiol. 37. 285—300; C. 1908. II.

1451) erklärt. Die Befunde lassen sich nicht in Übereinstimmung bringen mit der Theorie von FÜHNER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 1—42; C. 1908. I. 750), die eine Wrkg. auf die Nervenendigungen annimmt. Die Guanidinwrkg. zeigt sich in einer Beeinflussung der Kontraktibilität der Muskeln und in der Erzeugung spontaner Zuckungen. Die beiden Wrkgg. sind unabhängig voneinander. Die Fähigkeit, spontane Zuckungen zu erzeugen, vermindert sich mit der Konzentration von 1,1—0,003%, die Beeinflussung der Kontraktionsfähigkeit nimmt ab von 0,1—0,03% und zu von 0,03—0,0011%. Die spontanen Zuckungen können am überlebenden nervhaltigen und entnervten Muskel und durch Injektionen hervorgerufen werden; sie sind eine unregelmäßige Erscheinung, und es muß Sorge getragen werden, daß die Zuckungen nicht schon durch die verwendete RINGERSche Lsg. (Vf. nimmt pro l 6,3 g NaCl, 0,25 g KCl, 0,25 g CaCl₂, 0,15 g NaHCO₃) erzeugt werden. Die Beeinflussung der elektrischen Reizbarkeit ist in derselben Weise von der Konzentration der Guanidinlsg. abhängig wie die spontanen Zuckungen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß sie beide eine Äußerung derselben Muskelwrkg. sind. Die Wrkg. der Guanidinlsg. auf die Kontraktibilität ist dieselbe wie bei normalen Muskeln und bei Muskeln mit vollständig degenerierten Nervenendigungen. Guanidinlsg. gemischt mit Muskelextrakt verliert ihren normalen Effekt auf die Kontraktionsfähigkeit des Muskels. Die Vorstellung, daß diese Tatsache auf einer Vereinigung des Guanidins mit einem Muskelbestandteil beruht, wird gestützt durch die beobachteten quantitativen Verhältnisse zwischen Muskelextrakt u. Guanidin. (Journ. of Physiol. 39. 73—97. 26/8. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Hans Hinselmann, *Glykogenabbau und Zuckerbildung in der Leber normaler und pankreasdiabetischer Hunde*. Die Verss. zeigen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit an dem ersten Ansteigen des *Blutzuckergehaltes* nach der Pankreasextirpation eine vermehrte Zuckerbildung in der Leber, ein erhöhter Glykogenabbau beteiligt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 265—75. 19/8. [20/7.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) RONA.

Ludwig Hirschfeld, *Ein Versuch, einige Lebenserscheinungen der Amöben physikalisch-chemisch zu erklären*. Die Amöbe läßt sich auffassen als ein mit der Eigenschaft des Stoffwechsels begabtes, eiweißhaltiges Substanzgemenge. Die durch den Stoffwechsel ausgeschiedene Kohlensäure aktiviert das Gemenge, indem sie ihm eine Ladung erteilt und es dadurch befähigt, auf Ionen und elektrische Teilchen mit Oberflächenspannungsveränderungen zu reagieren. (Ztschr. f. allg. Physiol. 9. 529—34. Heidelberg. Inst. f. Krebsforschung.) HENLE.

Arthur Scheunert und Ernst Lötsch, *Vermag der Hund Cellulose oder Rohfaser zu verdauen?* Nach den Unterss. der Vff. muß die im Titel aufgeworfene Frage verneint werden. (Biochem. Ztschr. 20. 10—21. 23/8. [19/6.] Dresden. Physiolog. Inst. der tierärztl. Hochschule.) RONA.

Otto Cohnheim und F. Makita, *Zur Frage der Eiweißresorption*. Unters. über die Resorption von *Glykokoll* und *Tyrosin* durch isolierte überlebende Därme von *Labrus festivus* und *Crenilabrus pavo* wie auch von *Sargus annularis* ergab folgendes. Bei der Resorption von *Glykokoll* geht Ammoniak, oder richtiger gesagt, eine flüchtige Base in die Außenflüssigkeit über, aber relativ wenig. *Glyoxylsäure* wird nicht gebildet. Die Natur der das NH₂ neutralisierenden Säure konnte wegen der geringen Menge nicht festgestellt werden. Auch das *Tyrosin* wird beim Durchtritt durch die resorbierende Darmwand von Fischen desamidiert; die Desamidierung ist eine vollständige. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 189—93. 19/8. [7/7.] Heidelberg.) RONA.

Aders Plimmer, Maxwell Dick und Charles C. Lieb, *Ein Stoffwechselversuch mit spezieller Hinsicht auf die Harnsäurebildung*. Bei einer Versuchsperson wurden mit einer Standardkost von 110 g Protein, 240 g Kohlenhydrate und 100 g Fett pro Tag während längerer Zeit folgende Diätformen eingehalten: 1. Eine Fleischdiät, 2. eine purinfreie Diät und 3. eine purinreiche Diät mit Beefsteak, Eiweiß und Häringsrogen als bezw. N-Quellen. Die Kohlenhydrat- und Fettzulagen bestanden in allen 3 Fällen aus Kartoffeln und Butter. Die Best. sämtlicher wichtigerer Ausscheidungsprodd. (anorganischer und organischer P, Harnstoff, NH_3 , Kreatin, Kreatinin, Purinbasen, Harnsäure) gaben nur in den Harnsäurewerten deutliche Schwankungen unter den verschiedenen Diätbedingungen. Die daraus in bezug auf die Harnsäurebildung sich ergebenden Schlüsse sind nicht im Einklang mit der Ansicht, daß alle endogene und exogene Purine vollständig in Harnsäure umgewandelt werden, daß die Hälfte dieser Harnsäure oxydiert, die andere Hälfte als solche ausgeschieden werde. Der Widerspruch mit dieser Theorie zeigte sich in folgenden Tatsachen. Eingabe von Guanin (2,5 g) und Xanthin (1,9 g) hatte beinahe keine Harnsäurevermehrung zur Folge. Große Mengen von Purinbasen (Häringsrogen) vermehrte die Harnsäure nur um $\frac{1}{10}$ der eingenommenen Purine. LIEBIG'S Fleischextrakt verursachte eine Harnsäurezunahme, die mehr als 50% der eingeführten Purine entsprach. Es zeigte sich ein deutlicher Parallelismus zwischen der Harnsäureausscheidung und der Leukocytenzahl. Dies erklärt sich, wenn man in der Harnsäureausscheidung einen Ausdruck des Leukocytenstoffwechsels erblickt. Dieser ist bei einer Leukocytosis der Leukocytenzahl entsprechend größer. Bei der Fleischextrakt ernährung besteht eine solche Leukocytosis, die wahrscheinlich durch ein im Extrakt enthaltenes Gift verursacht wird. Nach der Einnahme von Häringsrogen besteht eine Harnsäurezunahme, die nicht mit einer Leukocytosis parallel geht; hier wäre, nach der Ansicht der Vf., eine Leukocytosis in den Geweben der Eingeweide anzunehmen. (Journ. of Physiol. 39. 98—117. 26/8. London. Physiol. Lab. Univ. Coll.)

GUGGENHEIM.

S. Tuveri, *Über die Einwirkung des Thoriums auf das normale Herz und bei fettiger Degeneration*. Bei Verss. am ausgeschnittenen Froschherzen mit Thoriumchloridlgg. konnte Vf. nachweisen, daß sowohl beim normalen, als dem fettig degenerierten Herzen die Thoriumsalze sich genau so wie die Caesiumsalze verhalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 297—306. Juli. Neapel. Univ. Pathol. Inst.)

BRAHM.

F. L. Kohlrausch und Erich Plate, *Über die Aufnahme und Ausscheidung von Radiumemanation seitens des menschlichen Organismus*. Der Nachweis der Emanation im Urin gelingt nicht, wenn der Patient 100 000 Einheiten getrunken hat, und zwischen Trinken und Messen $\frac{1}{2}$ Stde. und mehr vergangen ist, wie auch nach emanationshaltigen Bädern bis zu 700 000 Einheiten. Alle Voraussetzungen, die dem Befunde im Urin eine grundlegende Bedeutung für die Therapie zulegen, sind nicht zugänglich. Die Unterss. lassen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß eine Aufnahme der Emanation nicht durch die Haut, sondern nur durch die Lunge erfolgt. (Biochem. Ztschr. 20. 22—38. 23/8. [22/6.] Hamburg. Allg. Krankenhaus St. GEORG.)

RONA.

Ottfried O. Fellner, *Über intravasale Gerinnungen nach Injektion von Uterus-extrakten beim Kaninchen*. Uterusextrakte erzeugen an Kaninchen nach intravenöser Injektion tödliche Wrkgg., die durch plötzliche intravasale Blutgerinnung verursacht wird. Bei Hunden wird das Blut nach Injektion des Extraktes des Kaninchenuterus mehrere Stunden ungerinnbar, eine für das Kaninchen tödliche Dosis wird jedoch sehr gut vertragen. Eine der Uterusextraktinjektion voraus-

gehende intravenöse Eingabe von Hirudin hemmt dessen Wrkg. nicht. Injiziert man aber Hirudin und Uterusextrakt gleichzeitig, so bleiben die Tiere am Leben und zeigen nur eine sehr starke Atembeschleunigung. Die Schutzwrgk. bleibt auch für nachträglich injizierte Uterusextrakte bestehen, ist aber nach 24 Stunden verschwunden. In gleicher Weise bleiben die Tiere am Leben, denen sonst sofort tödliche Dosen von Thymus- oder Gehirnextrakt gleichzeitig mit Hirudin eingespritzt wurde. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 347—49. 21/8. [27/7.] Wien. Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.)

GUGGENHEIM.

Manfredi Albanese, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens des Morphins bei Tieren, die an dessen Wirkung gewöhnt waren. Der Einfluß der inneren Organe auf das Gift.* Auf Grund seiner Unterss. konnte Vf. feststellen, daß die Leber von Hunden, die an Morphin gewöhnt waren, sich ähnlich gegen Morphin verhielt wie die Leber von normalen Hunden. Erst 2—3 Tage nach dem Aussetzen der Morphinjektionen zeigte sich bei einer Temp. von 38° in Thermostaten eine deutliche morphinzersetzende Wrkg. Die Menge Morphin, die durch die Leber zers. werden kann, ist der Giftmenge, welche das Tier verträgt, proportional. Wird der Leberbrei mit dem 5—6-fachen Volumen physiologischer NaCl-Lsg. 1 Std. lang im Thermostaten geschüttelt, so zeigt die abgepreßte Fl. dieselbe morphinzersetzende Wrkg., nur in etwas schwächerem Maße. Andere Organe oder Gewebe wie Nieren u. Muskeln von morphinbehandelten Tieren zeigen eine ähnliche, wenn auch schwächere Wrkg. wie die Leber. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 307—15. Juli. [Juni] Pavia. Univ. Parmacol. Inst.)

BRAHM.

St. Mostowski, *Über das Verhalten von Glucosophenetidid und Tetracetylglucosophenetidid im tierischen Organismus.* *Glucophenin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{CH}(\text{CHOH})_4 \cdot \text{COOH}$, verhält sich im Tierorganismus durchaus passiv. Es besitzt selbst im großen Dosen (5 g pro kg) keine toxischen Eigenschaften. Nach experimentell erzeugten Fieber bewirkt es eine nur unmerkliche Temperatursenkung. Im Harn scheidet sich die Hälfte des eingegebenen Glucophenins krystallinisch aus. Weder Glucuronsäure, noch p-Amidophenol, noch eine beträchtliche Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren konnten nachgewiesen werden. — *Tetracetylglucosophenetidid* wird nur zum Teil resorbiert. $\frac{2}{5}$ des Prod. werden in den Faeces ausgeschieden. Der resorbierte Anteil ist wahrscheinlich zuerst im Darmtraktus gespalten worden. Das so entstandene Phenetidid erzeugt eine geringe Temperatursenkung und eine bedeutende Steigerung der Ätherschwefelsäuren im Harn. Unverändertes Tetracetylglucosophenetidid konnte nur in ganz geringer Menge aus dem Harn isoliert werden. Die Indophenolreaktion des Harns war negativ.

Tetracetylglucosophenetidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot (\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}$.

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, entsteht aus Glucose- β -bromtetracetat (KOENIGS, KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 956; C. 1901. I. 1095) (50—70 g) u. Phenetidid (2 Mol.) durch 12-stünd. Stehen in absol. äth. Lsg. Das Filtrat vom HBr-sauren Phenetidid hinterließ das Tetracetylglucosophenetidid, das aus Ä. umkrystallisiert wurde. Ausbeute 8—10 g. Weiße Nadeln. Unl. in k. W., wl. in A., unl. in PAe., ll. in Ä.; F. 132°. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 641—51. April.)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Adam Dzierzwicki, *Einige Beobachtungen über den Einfluß der Humusstoffe auf die Entwicklung der Hefe und auf Alkoholgärung.* Auf Grund seiner Unterss.

84*

konnte Vf. nachweisen, daß die *Humusstoffe der Ackererde* imstande sind, einen sehr günstigen *Einfluß auf die Entwicklung der Hefe* und auf Alkoholgärung in einer aus W., Glucose, Asparagin und Mineralstoffen bestehenden Lsg. auszuüben. Dieser günstige Einfluß äußert sich insbesondere sehr deutlich dann, wenn es sich um die Entwicklung der Hefe aus einer sehr kleinen Aussaatmenge handelt, bei einer reicheren Hefeaussaat entwickelt sich die Hefe auch in humusfreier Lsg. gut, so daß dann die Wrkg. der Humusstoffe zwar nicht unterbleibt, aber weniger deutlich hervortritt. Der günstige Einfluß der Humusstoffe auf Hefeentwicklung und alkoh. Gärung ist nicht auf den unmittelbaren Nährwert der Humusstoffe zurückzuführen, sondern muß wahrscheinlich der zurzeit noch rätselhaften Wrkg. dieser Stoffe auf die Entw. des Azotobakt. u. N-Stickstoffbindung an die Seite gestellt werden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 651—60. April. Krakau. JAGELLONISCHE Univ. Agrikultur-chem. Lab.)

BRAHM.

G. Paris, *Über einige Produkte der Bakterientätigkeit der Mannitfermente*. Vf. hatte Gelegenheit *Weine* zu untersuchen, die auf Zusatz von Wasser einen reichlichen gelatinösen Nd. gaben. Die Zus. dieser Weine war anormal, die D. u. der Zuckergehalt, ebenso der Extraktgehalt waren erhöht. Sie enthielten Milchsäure, Mannit und größere Mengen Essigsäure. Auch die Zus. der ursprünglichen Moste war anormal und die Tätigkeit der Hefe bei der Gärung durch Bakterien, welche den Mannitbakterien von GAXON und DUBOWY ähneln, aufgehoben. Die in dem Weine suspendierten schleimartigen Substanzen, die beim Verdünnen mit W. sich ausscheiden, leiten sich nicht von der Cellulose ab. Dieselben reduzieren FEHLINGSCHE Lsg. nicht. Durch Kochen mit H_2SO_4 wird die Substanz in *Mannose* und *Glucose* in wechselndem Verhältnis gespalten. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 437 bis 457.)

BRAHM.

Gerda Trolli-Petersson, *Studien über in Käse gefundene glycerinvergärende und lactatvergärende Bakterien*. Aerobe Stäbchen, die Glycerin unter Gasbildung vergären, sind im schwedischen Güterkäse häufig; es wurden von diesen Bakterien drei einander nahestehende Arten gefunden. Im genannten Käse kommen ferner, ebenso im Emmentaler Käse, Bakterien vor, welche die Propionsäure- und Essigsäuregärung von Calciumlactat hervorrufen. Wahrscheinlich sind einige von den letzteren mit *Bact. acidi propionici a* von FREUDENREICH und JENSEN identisch, andere stehen diesem Bakterium nahe, unterscheiden sich aber durch verschiedene Merkmale u. gehören zu der Gruppe, zu welchen auch das vom Vf. isolierte neue *Bact. acidi propionici c* zu rechnen ist. — Lactatvergärende Bakterien wurden bei n. älteren Käsen in größerer Zahl angetroffen als in jüngeren. Bei übertrieben gelochten Käsen waren sie zahlreicher als bei solchen mit n. Lochung.

Sehr eigentümlich verhält sich *Bact. acidi propionici c* gegenüber Sauerstoff; es wächst nämlich nur bei Luftabschluß unter bestimmten Bedingungen, unter Variation der letzteren aber auch an der Oberfläche des Nährbodens. Das Bakterium bildet bei höherer Temp. kurze Stäbchen, bei niedriger gestreckte u. ballt sich in fl. Nährböden zu Knäueln zusammen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 333—42. 8/9. Hyg. Inst. Stockholm u. Molkerei-Lab. Åtvidaberg.)

PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Über die Einwirkung verschiedener Antiseptika auf die Entwicklung von Schizo-, Aktino-, Blasto- und Hyphomyceten*. Vf. zog 40 Antiseptika anorganischer und organischer Natur für seine Verss. heran, zu denen 60 Mikroorganismenarten verwendet wurden. Von den Antiseptics wurde das Tachiol (Silberfluorid) durch Eiweiß am meisten abgeschwächt; diesem folgten das Argonin, Amyljodid u. Collargol. Am wenigsten wurde durch Eiweiß geschwächt die Wrkg.

von Asaprol und Lysoform, Protargol, Jodalbacid, Antigermin und Antinosin. Das Quecksilberasparagin verlor bei Ggw. von Eiweiß doppelt so viel an Wirksamkeit als das amidobernsteinsäure Quecksilber, Amyljodid sechsmal so viel als Jodalbacid. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Eiweißverb. des Ag, Hg und J viel weniger unwirksam werden, als die eiweißfreien Verb. Der Verlust an Wirksamkeit war fast immer proportional der Konzentration der Eiweißlag. — Vf. berücksichtigte bei seinen Unters. auch die Frage, welche Antiseptika sich zur Differenzierung oder Isolierung verschiedener Bakterien aus Gemischen am besten eignen. (Desinfektion 2. 361—82. Juli. [15/3.] Sassari. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Georg Schmidt, *Über abgeteilte Desinfektionsmittel, insbesondere Carbonsäuretablettchen, für Feldsanitätsverhältnisse.* Im Anschluß an die Arbeit von KALÄHNE (S. 783) stellte Vf. Verss. über die Einw. des Phenostals auf Metalle an. Stahl, Nickel, Messinginstrumente werden durch Phenostallagg. angegriffen; auf Ag wirkt Phenostal nicht ein. Die Wrkg. des letzteren auf die Metalle steigt mit der Dauer der Einw. u. hängt von dem Luftgehalte der Lsg. ab. Seide wird durch Phenostallagg. nicht beeinträchtigt, Katgut in seiner Festigkeit vermindert, Drains u. Luftkissengummi bleiben unverändert; Luftkissen- u. Eisbeutelgummi, die Kreide enthalten, bedecken sich an ihrer Oberfläche mit Bläschen von CO_2 . (Dtsch. Militärärztl. Ztschr. 38. 705—10. 5/9. Berlin.) PROSKAUER.

Gerda Troili Petersson, *Experimentelle Versuche über die Reifung und Lochung des schwedischen Güterkäses.* Die Sterilisierung der Milch mit H_2O_2 läßt sich für bakteriologische Käseverss. vorteilhaft verwerten; aus solcher Milch lassen sich nur Käse bereiten, die völlig unreif bleiben. Zusatz von gewissen Milchsäurebildnern übt einen reifenden Einfluß auf die Käsemasse aus. Normale Lochung wurde bei Käsen erzielt, die mit Milchsäurebakterien, verflüssigenden Kokken (*Oidium lactis*) u. *Bact. glycerini* geimpft wurden; auch Propionsäurebildner zusammen mit Milchsäurebildnern und verflüssigenden Kokken riefen Lochung hervor. Die mit Milchsäurebildnern, verflüssigenden Kokken u. Glycerinvergärrern erhaltenen Käse zeigten gute Reifung u. ausgeprägten Käsegeschmack. Wurden die Glycerinvergärrer aber durch Propionsäurebildner ersetzt, so fand zwar Reifung statt, der Käsegeschmack war jedoch im allgemeinen weniger ausgeprägt. — KNO_3 wirkte hemmend auf die Gasbildung des *Bact. glycerini* in Glycerinagar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 343—60. 8/9. Hyg. Inst. Stockholm u. Molkereilab. Åtvidaberg.) PROSKAUER.

L. Vandam, *Fluor in Wein.* Die Verwendung von Fluorsalzen zur Konservierung von Wein ist aus hygienischen Gründen zu verwerfen. Da ein quantitatives Verf. zum Nachweis von F in Wein bisher nicht bekannt ist, da andererseits minimale Mengen F natürlich im Wein vorkommen können, so empfiehlt es sich zwecks Nachweises von künstlich zugesetztem F, 100 ccm Wein in bekannter Weise qualitativ auf F zu untersuchen; fällt die Probe positiv aus, so kann man mit Sicherheit behaupten, daß Fluorsalze zugesetzt wurden. (Ann. des Falsifications 2. 160—69. April.) HENLE.

A. C. Chauvin, *Studie über die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf die verschiedenen Alkohole und Spirituosen.* Einwirkung auf den Rum. Je 300 ccm Rum wurden mit 1, 2, 3, 4 und 5 Raum-% H_2O_2 (chemisch reines H_2O_2 des Handels, enthaltend 0,2 g Phosphorsäure im l) versetzt und in Flaschen von 340 ccm Inhalt

luftdicht verschlossen aufbewahrt, und zwar eine Reihe Proben 10 Tage, die anderen 30 Tage. Die Veränderungen der Proben hinsichtlich ihrer D., Alkohol- und Extraktgehalt, Grade SAVALLE, Säuregrad, Gehalt an Aldehyden, Furfurol, Äthern und höheren Alkoholen nach diesen Zeiten und unter Berücksichtigung der Menge des vorhandenen H_2O_2 , sind festgestellt worden. Danach nimmt die D. zu; der Alkoholgehalt vermindert sich, aber nicht im Verhältnis zur zugefügten Menge H_2O_2 ; der Extraktgehalt vermindert sich (die Färbung wird allmählich heller); die Grade SAVALLE nehmen bis zu 10 Tagen zu; die Gesamtsäure nimmt zu, ebenso die flüchtigen SS.; die Aldehyde nehmen bis zu einem Maximum stark zu, dann tritt eine teilweise Zerstörung ein; der Gehalt an Furfurol nimmt dauernd ab; die Äther nehmen zu, aber nicht im Verhältnis des zugefügten H_2O_2 ; an höheren Alkoholen findet man bei demselben Gehalte an H_2O_2 nach 30 Tagen stets mehr als nach 10 Tagen, doch ist sowohl nach 10, als auch nach 30 Tagen mit Zunahme des Zusatzes von H_2O_2 eine Verminderung an höheren Alkoholen eingetreten. Wegen der Einzelheiten vgl. das Original! (Moniteur scient. [4] 23. II. 567—70. September. [Mai-Juni].) RÜHLE.

F. Rothenbach, *Gärungssessig und Essigessenz mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Forschungen*. Vf. schildert den Kampf der Vertreter des Gärungssessigs mit denen der Essigessenz und charakterisiert die Verschiedenheit dieser beiden Stoffe. Weiterhin berichtet er über Verss., die er, zum Teil gemeinsam mit **Roßmann**, angestellt hat, um darzutun, daß die verd. Essigessenz keine Vorzüge vor dem Gärungssessig besitzt, der letztere aber nicht minderwertig ist. So beruht die **PABOWSCHE** Rk. auf Gärungssessig (Trübung auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. u. konz. H_2SO_4) nicht, wie **KRASZEWSKY** und **SCHMIDT** behaupten, auf der Ggw. von Toxinen, sondern auf derjenigen von Enzymen. Essigbakterien werden zwar in ihrem Wachstum durch verd. Essigessenz — im Gegensatz von Gärungssessig — ungünstig beeinflusst; Nahrungsmittel halten sich in verd. Essigessenz daher länger als in Gärungssessig. Doch ist diese größere konservierende Wrkg. kein Vorzug der Essigessenz, da sie auf der Ggw. geringer Mengen von fremden, antifermentativen Stoffen (SO_2 , HCl , Aldehyden, Ketonen etc.) beruht. Als Beweis hierfür dient, daß eine große Anzahl von Essigessenzen die im Arzneibuch für Eissessig vorgeschriebene Probe mit $KMnO_4$, zum Teil auch die mit $SnCl_2$, nicht aushielt, und manche Verdampfungsrückstände zeigen. Vf. wünscht daher amtliche Vorschriften betreffs der Reinheit der Essigessenz des Handels. (Dtsch. Essigind. 13. 293—98. 3/9. [27/6.*] Vortr. Gen.-Vers. Verb. Dtsch. Essigfabr. in Dresden. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) **HAHN**.

F. Rothenbach, *Untersuchungen über die im Gärungssessig enthaltenen Enzyme und über die in der Essigessenz enthaltenen Beimischungen*. Genaue Beschreibung der zum Teil gemeinsam mit **Roßmann** und mit **Wilke** ausgeführten Verss., deren Ergebnisse im vorstehenden Referat wiedergegeben sind. (Dtsch. Essigind. 13. 305 bis 309. 10/9. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) **HAHN**.

Jerome Alexander, *Über die Wirkung von Gelatine im Sahneneis*. (Vgl. S. 738.) Teilt man eine Lsg. von $AgNO_3$ in zwei gleiche Teile, fügt zu der einen etwas Gelatinelsg. und säuert beide mit HCl an, so beobachtet man in der Lsg. ohne Gelatine sofort einen dicken Nd., wogegen die Lsg. mit Gelatine nur wolkig erscheint. In ähnlicher Weise wirkt ein Zusatz von Gelatine beim Sahneneis. Er verhütet die Koagulation des Caseins der Milch u. macht aus diesem Grunde das Sahneneis leichter verdaulich und somit der Gesundheit zuträglicher. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 101—3. August. New York.) **HENLE**.

Pharmazeutische Chemie.

B. Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie und pharmazeutische Chemie*. Bericht über Arbeiten in derselben im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. **33**. 909—11. 28/8. 918—20. 31/8.)
BUSCH.

Em. Perrot und A. Goris, *Die Sterilisierung der Arzneipflanzen in bezug auf deren therapeutische Wirksamkeit*. (Vgl. A. GORIS, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 902; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 345; C. **1903**. I. 1149; **1908**. II. 1109.) Die verschiedenartige Wrkg. der frischen und getrockneten Arzneipflanzen, der galenischen Präparate und der aus den Pflanzen isolierten kristallinen und amorphen Bestandteile läßt sich durch folgende Hypothesen erklären: 1. Die aus den Pflanzen isolierten einheitlichen Substanzen bilden nur einen Teil der physiologisch wirksamen Bestandteile; bei der Darst. der ersteren wären demnach in den Rückständen andere, ebenfalls wichtige, aber noch unbekannte Körper zurückgeblieben. 2. Die wirksamen Bestandteile sind in der Pflanze mit anderen chemischen Körpern zu einer komplexen Verb. von häufig verschiedener physiologischer Wrkg. vereinigt. Die von den Vff. seit 6 Jahren gesammelten Beobachtungen bilden eine Stütze für die letzte der beiden Hypothesen. Der beste Weg, der getrockneten Pflanze die volle Wrkg. der frischen Droge zu erhalten, ist die vorherige Sterilisierung der letzteren. Mit bestem Erfolg wurde dieses Verf. bei der Colanuß und den Digitalisblättern angewandt. Die aus diesen sterilisierten Drogen durch Extraktion mit A. gewonnenen, im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. eingetrockneten, *physiologischen Extrakte* enthalten die wirksamen Bestandteile der frischen Pflanze in der ursprünglichen Form. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 381—90. Juli.)
DÜSTERBEHN.

J. Chevallier, *Betrachtungen über die Ursachen, welche den Gehalt der Arzneipflanzen an wirksamen Bestandteilen beeinflussen können*. Allgemeine Bemerkungen über den Einfluß der chemischen Zus. des Bodens, des Klimas, der atmosphärischen Verhältnisse, des Düngers etc. auf den Gehalt der Arzneipflanzen an wirksamen Bestandteilen u. über die Art der Wertbestimmung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 390—92. Juli.)
DÜSTERBEHN.

Peter Mac Ewan und George P. Forrester, *Verschiedenheiten in der Wirksamkeit gewisser narkotischer Drogen. Mit Vorschlägen für eine internationale Prüfung*. Die Vff. weisen auf die bestehenden Abweichungen in der Best. gewisser Drogen europäischen Ursprunges hin, insbesondere auf Aconit, Belladonna, Digitalis und Hyocyamus. Diese Drogen bilden die Grundlage der Mitteilung, und die Vff. sind der Ansicht, daß eine nähere Prüfung derselben am Platze sei. 3 Punkte werden für die zu unternehmenden Arbeiten in Vorschlag gebracht: 1. Erforschung des Klimas, der Bodenbeschaffenheit etc. der Gegenden, in denen die betreffenden Pflanzen vorkommen, bzgl. zu Handelszwecken angebaut werden. 2. Periodische chemische Unters. der in Frage kommenden Pflanzenteile, um festzustellen, zu welcher Zeit die Ernte der Droge angezeigt ist. 3. Eine Vereinbarung in bezug auf die anzuwendende chemische oder andere Untersuchungsmethode, um den medizinischen Wert der Droge zu bestimmen. — Die galenischen Präparate dieser Drogen werden auch einem Vergleich unterzogen und kommentiert. Zum Schluß folgen noch einige Angaben verschiedener von den Vff. befragter Autoritäten über die oben erwähnten Drogen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **47**. 313—15. 10/7. Vortrag v. d. 7. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in London.)
HEIDUSCHKA.

Otto B. May, *Der Nutzen der Magnesia bei der Zubereitung von Ölen in Pulverform*. Das Castoröl-(Ricinusöl)-MgO-Pulver enthält etwa 50% Öl, das in keiner Weise durch MgO chemisch verändert ist; MgO neutralisiert lediglich die freien Fettsäuren des Öles. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 826—27. 16/8. [21/5.*])

RÜHLE.

F. Zernik, *Chinosol*. Das Chinosol von FR. FRITZSCHE & Co. ist in Übereinstimmung mit den Angaben des DRP. 187943 (C. 1907. II. 2001) nunmehr neutrales *o*-Oxychinolinsulfat. (Apoth.-Ztg. 24. 568. 7/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Selbstdarstellung und Wertbestimmung galenischer Präparate*. Vf. polemisiert gegen DISTERICH (S. 646) u. kommt zu folgendem Schluß: Es soll nicht bestritten werden, daß es eine ganze Reihe von ziemlich einfachen Verf. gibt, durch die eine Minderwertigkeit eines galenischen Präparates festgestellt werden kann, wenn nämlich die gefundenen Werte von den bisher für vollwertige Präparate festgestellten erheblich nach unten abweichen. Aber niemand wird behaupten wollen, daß ein galenisches Präparat, dessen Analysenwerte innerhalb der sogenannten Grenzzahlen gefunden werden, nun auch unter allen Umständen vorschriftsmäßig aus vorschriftsmäßigen Rohstoffen dargestellt sei. (Apoth.-Ztg. 24. 600—2. 21/8. Bonn.)

HEIDUSCHKA.

Hermann Matthes und Hermann Serger, *Über Rainfarn und die Wertbestimmung seines Extraktes*. Nach Anführung einer Reihe von Literaturangaben über den Rainfarn teilen Vf. Näheres über die Wertbest. des Extraktes, der aus den Blüten von Tanacetum vulgare gewonnen wird, mit. Als Bestandteile desselben fanden sie: Harze, Fette, Gerbstoffe, Bitterstoffe, alkaloidartige Stoffe. Letztere beiden Bestandteile konnten quantitativ nicht bestimmt werden. Zur Best. der Harze und Fette, sowie des durch Bleiessig fällbaren Anteiles wurde folgende Methode, die sich auf andere ähnliche Extrakte auch anwenden läßt, ausgearbeitet: 10 g Extrakt werden mit 200 g h. W. behandelt, dann wird filtriert, Filter mit Rückstand 3-mal mit 30 ccm W. nachgewaschen u. bei 105° getrocknet. Es ergibt sich so der wasserunl. Teil. Durch Ausschütteln des Filtrates und Waschwassers 2-mal mit 150 ccm, 1-mal mit 100 ccm Ä. und Abdestillieren des Ä. erhält man die wasser- und ätherlöslichen Harze. Die braune Fl. wird nun vom Ä. befreit und mit Bleiessig in geringem Überschuß versetzt, der Nd. dekantierend mit 1000 ccm W. gewaschen, dann durch H₂S zers. und das Filtrat abgedunstet; es bleiben die durch Bleiessig fällbaren Stoffe zurück. Durch 3-maliges Ausschütteln der in W. unl. Bestandteile mit Ä., Abdunsten der filtrierten Ä.-Auszüge und Trocknen des Rückstandes bei 100° resultiert das Fett. Das Fett verseift man mit 25 ccm 4%ig. alkoh. KOH, löst die Seife in 100 ccm W. und schüttelt 3-mal mit je 100 ccm Ä. aus. Der Ä. wird dann 3-mal mit je 100 ccm W. geschüttelt, abgedunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet, es bleiben die unverseifbaren Anteile zurück. Die vom Unverseifbaren befreite Seife zers. man durch verd. H₂SO₄ und schüttelt dann wieder 3-mal mit je 100 ccm Ä. aus. Die äth. Auszüge werden einmal mit 100 ccm W. gewaschen, filtriert, abgedunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet; es bleiben die Fettsäuren zurück. Aus dem wasserunl., vom Fett befreiten Teile wird der Ä. verjagt, die M. dann mit 100 ccm absol. A. 1/2 Stde. am Rückfußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, der Auszug abgossen und der Rückstand noch 2-mal mit je 100 ccm absol. A. ausgezogen. Die filtrierten Auszüge werden verdunstet und der Rückstand bei 105° getrocknet; es verbleibt das alkohollösliche Harz.

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse des Extraktes waren folgende: Wasser-

unl. Stoffe 34,17—35,28%, alkohollösliches Harz 11,85—12,51%, ätherlösliches Harz 1,717—1,84%, Fett 6,615—6,934%, Fettsäuren 2,603—2,93%, unverseifbare Anteile 1,535—1,826%, durch Bleiessig fällbare Stoffe 20,07—21,11%, W. 7,25%, Asche 13,61%, Gerbstoffe 11,528%, SZ. 3,9. (Apoth.-Ztg. 24. 575—77. 11/8. Jena. Inst. f. Pharmaz. u. Nahrungsm.-Chem. d. Univ.)

HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

P. Ehrenberg, *Einige Ergänzungen über Probleme der Kolloidchemie in der Bodenkunde*. Vf. weist darauf hin, daß sowohl die Färbbarkeit, wie die Wichtigkeit der Kolloide dem Agrikulturchemiker bekannt und von ihm anerkannt sind (Arbeiten von SJOLLEMA, ROHLAND, SCHLOESING dem Älteren). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 100—1. August. Breslau.)

ETZOLD.

C. W. Stoddart, *Die Beziehungen zwischen der Acidität des Bodens und dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten*. II. Mitteilung. (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 757; C. 1907. II. 726.) Um festzustellen, ob zwischen Acidität des Bodens und dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten ein Kausalzusammenhang besteht, wurden eine Reihe saurer und nichtsaurer Böden auf ihren Gehalt an Fe-Phosphat, Al-Phosphat und Ca-Phosphat in der Weise untersucht, daß man sie auf dem Wasserbade mit 1%ig. NaOH und bei 40° mit $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ extrahierte, nachdem festgestellt worden war, daß 1%ig. NaOH im wesentlichen nur Fe- und Al-Phosphat, $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ dagegen in der Hauptsache das Ca-Phosphat aus dem Boden herausnimmt. Auch der Gehalt der Böden an Humus wurde durch Behandlung derselben mit HCl und Extraktion mit NH₃ ermittelt und die an Humus gebundene Phosphorsäure ebenfalls bestimmt. Die Resultate der Analysen zeigen, daß saure Böden einen größeren Prozentsatz ihrer *Gesamtphosphorsäure* in Form von Fe- und Al-Phosphat enthalten als nichtsaure Böden, und daß demgemäß bei ihnen auch das Verhältnis des Fe- und Al-Phosphats zum Ca-Phosphat erheblich größer ist als bei nichtsauren Böden. Nichtsaure Böden enthalten mehr Ca-Phosphat als saure Böden. Man kann demnach annehmen, daß Acidität des Bodens dadurch einen Mangel an ausnutzbaren Phosphaten erzeugt, daß die SS. auf die ausnutzbaren Phosphate, wie Ca-Phosphat, zu rasch lösend einwirken, so daß diese alsdann entweder durch Regen ausgewaschen oder durch Al- und Fe-Verbb. gebunden und so für die Pflanzen wertlos werden. — An Humus gebundene Phosphorsäure scheint gleichfalls nicht ausnutzbar zu sein. — Extraktion mit $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ bei 40° hat sich als vorzügliches Mittel erwiesen, um zu erkennen, ob ein Boden genug Ca-Phosphat besitzt, oder ob er Phosphatdüngung benötigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 69—74. Febr. Madison, Wisconsin. Univ.)

HENLE.

F. J. Alway und C. E. Vail, *Bemerkenswerte Anhäufung von Stickstoff, Kohlenstoff und Humus in einem Prärieboden*. Es wurde eine größere Anzahl einzelner Bodenmuster von einer Strecke jungfräulichen Präriebodens in der Umgebung von Indian Head, Saskatchewan, analysiert, und zwar wurde der Gehalt an Humus, Humusasche, Humus-N, Gesamt-N und organischem C bestimmt. Der Boden war dadurch ausgezeichnet, daß die lehmigsten Teile desselben kleine spitze Hügel bildeten. Es zeigten sich nun bemerkenswerte Unterschiede zwischen der Zus. der Bodenmuster, welche den Spalten an den Rändern dieser Hügel entnommen waren, und der der übrigen Proben. Erstere enthielten mehr als 2-mal soviel Humus, Humus-N, Gesamt-N und C wie letztere. Die Erklärung hierfür dürfte folgende sein: Die feuchte Jahreszeit in Indian Head ist nur kurz; während des trockenen

Wetters birst der Lehm, und die Winde des Spätsommers, Herbstes und Frühjahrs füllen die Spalten mit Pflanzenresten. Bei Wiedereintritt der feuchten Witterung dehnt sich der Lehm aus, die Spalten schließen sich, und das auf diese Weise vor langsamer Verbrennung geschützte organische Material erleidet eine partielle Humifizierung. Gegen Ende des Sommers veranlaßt das trockene Wetter die Spalten, sich wieder zu öffnen, und sie beginnen von neuem, Pflanzenreste aufzunehmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 74—76. Febr. Lincoln, Nebraska. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) HENLE.

H. Stremme, *Die sogenannten Humussäuren*. Vf. erörtert an der Hand von BAUMANN'S „Geschichte der Humussäuren“ (Mitteilungen der K. Bayr. Moorkultur-anstalt 1909. Heft 3. 52—123) die chemische Natur dieser Körper. Besonders beweisend für deren Säurecharakter galt bisher die Rotfärbung von Lackmuspapier, doch ist zu bedenken, daß es Stoffe gibt, die rotes Lackmuspapier blau u. blaues rot färben. Ferner zeichnen sich alle echten SS. in ihrer wss. Lsg. durch gutes Leitvermögen für den elektrischen Strom aus. Die sogenannten freien Humussäuren des Hochmoores sind nun zwar in W. wl., doch zeigen ihre wss. Auszüge die saure Rk. gegen Lackmus, und durch Titration lassen sich ca. 5% der nach TACKES Methode bestimmten freien S. in der Lsg. nachweisen, eine Menge, die zur Best. der Leitfähigkeit unbedingt genügen müßte. An stark saurem Hochmoortorf wurde jedoch im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München keine Leitfähigkeit beobachtet. Bestätigt sich das insgesamt für die Humusstoffe, dann ist endgültig der Nachweis erbracht, daß sie keine SS. sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 353—55. August.) ETZOLD.

Ciro Ravenna und Mario Zamorani, *Die Ausnutzung des Tricalciumphosphates durch die Cruciferen*. Durch vergleichende Verss. konnten Vf. den Nachweis erbringen, daß die Cruciferen das Tricalciumphosphat viel höher ausnutzen als Gramineen und Leguminosen. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 389—96. Bologna. Univ. Agrikulturchem. Lab.) BRAHM.

Analytische Chemie.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse. VIII. Die unlöslichen Substanzen*. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 665—78. — C. 1908. I. 1421.) BLOCH.

W. A. Syme, *Die colorimetrische Bestimmung von Nitraten in Bodenlösungen, die organische Substanz enthalten*. Zwecks Entfernung von organischer Substanz aus Bodenlsg., die auf Nitrate untersucht werden sollen, empfiehlt es sich, dieselben mit KMnO_4 zu oxydieren, und zwar verfährt man wie folgt: Man erhitzt 50 ccm der Lsg. auf 60—70°, fügt 1 ccm H_2SO_4 (1:5) hinzu und läßt aus einer Bürette eine verd. KMnO_4 -Lsg. (5—10 g im l) im Überschuß zufließen. Man erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbad, setzt erforderlichenfalls von Zeit zu Zeit noch KMnO_4 -Lsg. hinzu, filtriert, macht mit Na_2CO_3 schwach alkal., dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt mit W. auf, filtriert, füllt auf 50 ccm auf und bestimmt nun die anwesenden Nitrate colorimetrisch in der gebräuchlichen Weise. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 188—89. März. West Raleigh, North Carolina.) HENLE.

Nicoló Gallo, *Die Nitrate im Wein und Most*. Vf. kommt auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Schluß, daß die Methoden zum Nachweis der Nitrate im Wein nicht anwendbar sind zum Nachweis der Nitrate im Most. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 458—64. Asti. Staz. enologica.) BRAHM.

P. B. Dallimore, *Die maßanalytische Bestimmung von Ammoniumphosphat*. Zur Best. der H_3PO_4 in $(NH_4)_2HPO_4$ wurden z. B. 0,173 g in 20 ccm W. gel., mit 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, bis alles NH_3 verjagt war, gekocht u. dann mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , neutrale Methylorangelslg. als Indicator, titriert. Verbraucht wurden 26,25 ccm H_2SO_4 (40—26,25) $\times 2 = 27,5$ ccm NaOH = 0,1338 g H_3PO_4 . Vf. fand bei den meisten Proben über 100% $(NH_4)_2HPO_4$, was darauf zurückzuführen ist, daß bei der Herst. durch Eindampfen der Lsgg. NH_3 verloren geht. Die zu den Verss. verwendete Probe zeigte folgende Zus.: NH_3 17,31%, H_3PO_4 77,34%, Feuchtigkeit 5,25%. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 69—70. 17/7.) HEIDUSCHKA.

William C. Bray, *Ein System der qualitativen Analyse für die gewöhnlichen Elemente*. IV. Teil. *Analyse der Erdalkali- und Alkaligruppe*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 481; C. 1908. I. 2203.) Das Mg wird zusammen mit Ba, Sr und Ca aus konz. Lsg. durch viel $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4OH in der Kälte gefällt. Zusatz von A. bewirkt, daß die Fällung in einer halben Stunde beendet ist. Der Nd. wird in Essigsäure gel., Ba und Sr als Chromat gefällt, ersteres in essigsaurer, letzteres in alkal. Lsg., Ca aus ziemlich verd. Lsg. als Oxalat und das Mg aus dem stark ammoniakalisch gemachten Filtrat mit Natriumphosphat und A. Das erste, die Alkalien enthaltende Filtrat wird zur Trockne eingedampft, die NH_4 -Salze verjagt, der Rückstand in wenig W. aufgenommen. Zu einem kleineren Teil wird auf Li u. K geprüft, u. zwar auf Li in einer schwach alkal. u. mit etwas A. versetzten Lsg. mit Phosphat, auf K nach Vertreiben des A. mit Natriumkobaltnitrit. Im größeren Teil der Lsg. wird nach dem Einengen mit alkal. Kaliumpyroantimoniatlg. auf Na geprüft. Ist viel K zugegen, so wird es als K_2SO_4 entfernt, Li als LiF. Für die meisten Elemente wird noch eine Identitätsreaktion ausgearbeitet (Verwandeln des Ca-Oxalats in Sulfat, das mit A. ausgefällt wird, Verwandlung des $SrCrO_4$ in $SrCO_3$ durch eine Na-Carbonat und Oxalat enthaltende Lsg. bei 100°, Lösen des Nd. in Essigsäure u. Füllen mit h. NH_4OH u. $(NH_4)_2CO_3$). Die Verwendung eines Taschenspektroskops wird dringend empfohlen.

Bei der angegebenen Art der ersten Fällung bleiben nur Bruchteile eines mg der 4 Erdalkalielemente in Lsg. Jede einzelne Manipulation, jede Konzentration der verwendeten Lsg. wird genau angegeben, ebenso die Grenzwerte, bis zu denen eine Trennung und ein Nachweis möglich ist. Auf die an analytischen Daten, Löslichkeiten etc. reichen Anmerkungen u. die zahlreichen Kontrollanalysen kann nur hingewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 611—37. Juni. [17/4.] Research Lab. of Phys. Chem. Mass. Inst. of Techn.) W. A. ROZE-Greifswald.

Olof Hammarsten, *Über die Farbenreaktion der Cholsäure mit verdünnter Salzsäure*. Trägt man fein gepulverte Cholsäure in HCl von 25% bei Zimmertemp. in eine mit Glasstöpsel verschließbare Flasche hinein, schüttelt, läßt stehen, so ändert das Gemenge nach einiger Zeit seine Farbe: sie wird zuerst gelb oder gelblichgrün, nach 4—6—8 Stdn. ist sie mehr oder weniger blauviolett, nach 24 Stdn. ist sie regelmäßig schön blauviolett. Filtriert man nun, so erhält man ein prachtvoll blauviolett (bisweilen fast indigblaues) Filtrat, das bald eine flockige, gelblichweiße Fällung absetzt. Beim wiederholten Filtrieren, kann man wiederholt neue Ndd. erhalten; gleichzeitig geht die Farbe in Bläulichgrün mit einem roten Farbentone (im durchfallenden Licht) über, dann wird sie immer mehr grünlich, gelbgrün, zuletzt gelb. Die blauviolette Fl. zeigt spektroskopisch einen starken Absorptionsstreifen um die Linie D herum. Für das Zustandekommen der Rk. ist die Relation zwischen HCl und Cholsäure von wesentlicher Bedeutung. Schön wird die Rk. z. B. bei Anwendung von 25 ccm 25%ig. HCl und 0,1 g Cholsäure. Ein Erwärmen der Probe bringt keine besonderen Vorteile. Die Rkk. geben nicht alle Cholal-

säuren. Außer der gewöhnlichen Cholsäure, geben sie auch die α -Phocächolsäure der Wallroßgalle, die α -Scymnolschwefelsäure der Haifischgalle u. das entsprechende α -Scymnol. Hingegen gibt die β -Phocächolsäure, die LATSCHINOFFSche Choleinsäure oder die MYLIUSSche Desoxycholsäure nicht. Eine untersuchte Choleinsäure (F. 186—187°) gab nicht die Rk. wie auch Desoxycholsäure (F. 153—155°) nicht. Die erwähnte Fällung gibt die PETTENKOFERSche Rk., nicht die MYLIUSSche Jodcholsäureverb. Sie ist ll. in W. mit Hilfe von wenig Alkali oder NH_3 , gibt ein Ba-Salz, das in W. viel schwerer löslich ist als das der Cholsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 495—98. 4/9. [2/8.])

RONA.

Ernst Deussen, *Über die quantitative Bestimmung des Camphers im officinellen Campherspiritus*. Die Prüfungsvorschriften des D. A. B. IV. enthalten keine Unterscheidungsmerkmale für den zur Lsg. benutzten Campher. Durch eine polarimetrische Best. läßt sich sowohl der Gehalt an Campher, als die Camphersorte (d-Japancampher oder künstlicher i-Campher) ermitteln. Der Drehungswinkel α eines 10% Japancampher enthaltenden Campherspiritus beträgt im Mittel im 200 mm-Rohr $+ 6^\circ 54'$, im 100 mm-Rohr $+ 3^\circ 27'$. — Die Vorschriften des D. A. B. IV., daß aus 10 g Campherspiritus die dauernde Ausscheidung des Camphers durch 4,6 bis 5,3 ccm W. erfolgen soll, hat zur Voraussetzung, daß der verwendete A. den Gehalt von 90—91,2 Vol.-% besitzt, und daß zur Campherlsg. genau die vorgeschriebene Menge W. gegeben wird. Um den im Campherspiritus enthaltenen Campher direkt zur Wägung bringen zu können, hat Vf. folgendes Verf. ausgearbeitet. Man wägt 5 g des fraglichen Campherspiritus auf 0,01 g genau ab, gibt 20 g einer k. gesättigten wss. Ammoniumsulfatlsg. und 30 g W. hinzu, läßt ca. 12 Stdn. im Eischrank stehen, bringt den ausgeschiedenen Campher quantitativ auf ein glattes Filter und wäscht ihn mit 70—90 g W. nach, bis die Waschlüssigkeit nur noch schwach die Sulfatreaktion gibt. Hierauf streicht man den Campher auf Ton, läßt ihn dort eine Minute, schabt ihn dann quantitativ ab und wägt. Die Genauigkeit der Methode beträgt 4—6%. Der aus dem Campherspiritus abgeschiedene Campher kann weiter auf Reinheit untersucht werden. — Beim Fehlen eines Polarisationsapp. ist die Natur des verwendeten Camphers durch Oxydation mittels HNO_3 (d-Camphersäure vom F. 187° oder i-Camphersäure vom F. 204—205°) festzustellen. — Die vom Vf. erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Arch. der Pharm. 247. 307—13. 31/7. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Der Einfluß der Klärung auf die Bewertung von Invertzucker enthaltenden Rohzuckern und Melassen*. Obwohl Bleiessig einen Teil der optisch-aktiven Substanzen aus Lsgg. von rohem Rohrzucker u. Melasse niederschlägt, so ist doch in Ermanglung eines besseren Klärmittels die Weiterverwendung desselben für die Klärung dieser Lsgg. zwecks polarimetrischer Best. zu empfehlen; doch soll nur die zum genauen Ablesen erforderliche geringste Menge verwandt werden. Lsgg. von Zuckern und Melassen, in denen Invertzucker (Glucose oder reduzierende Zucker) bestimmt werden soll, sollen mit Essigsäure neutralisiert und die neutrale oder saure Lsg. mit neutralem Bleiacetat geklärt werden, wobei der Überschuß des Bleisalzes aus dem Filtrat durch Zufügen von Na_2CO_3 , Na_2SO_4 oder eines anderen Fällungsmittels zu entfernen ist. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 769—75. Sept.)

HENLE.

Fr. Sachs, *Vorschläge zur Vereinheitlichung der Klärungsmethoden in der Zuckeranalyse*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Auch bei der Unters. von invertzuckerhaltigem Rübenzucker gibt die polarimetrische Best. nach der Klärung mit Bleiessig häufig zu niedrige Resultate. Die Bleiessigklärung sollte daher bei der Invertzuckerbest.

ganz vermieden und statt dessen eine Lsg. von neutralem Bleiacetat verwandt werden. — Rohrzucker sollte ausschließlich nach der von HERZFELD modifizierten CLERGETSchen Methode und nicht mit Hilfe der einfachen Polarisation bestimmt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 775—78. Sept.) HENLE.

Franz Herles, *Über basisches Bleinitrat als Klärmittel für Zuckeranalysen.* Die Vorteile dieses Klärmittels sind folgende: 1. Farbige Lsgg. werden fast vollständig entfärbt. 2. Eine teilweise Lsg. des entstandenen Nd. durch überschüssig zugesetztes Klärmittel kann nicht eintreten, und es kann auch das Polarisationsresultat durch die Ggw. des Klärmittels nicht beeinflusst werden. 3. Das bei der Klärung sich bildende Alkalinitrat ist ohne Einw. auf den gebildeten Nd. u. stört die Polarisation nur in geringem Maße. 4. Die geklärten Lsgg. können direkt zur Inversion verwandt werden. 5. Die geklärten Lsgg. filtrieren klar und rasch und werden selbst nach längerer Zeit nicht trübe. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 782—83. Sept.) HENLE.

Hugh Main, *Die Bestimmung der Asche in Zuckern und Sirupen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.* Durch Messung der Leitfähigkeit von Zuckerlsgg. nach der bekannten Methode von KOHLRAUSCH unter Anwendung eines Wechselstromes zwischen zwei Pt-Elektroden und eines Telephones als Nullinstrument läßt sich der Aschengehalt der Lsgg. leicht und sicher ermitteln. Die zu untersuchenden Proben müssen nahezu die gleiche D. besitzen, beispielsweise eine solche von 40° Brix; man bestimmt zweckmäßigerweise die Beziehung zwischen dem Widerstand und dem Aschengehalt in einer begrenzten Anzahl von Proben u. benutzt den so erhaltenen Faktor für die Berechnung der Asche in weiteren Proben von annähernd derselben Zus. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 783—89. Sept.) HENLE.

Kurt Oppenheim, *Die Bestimmung des Milchezuckerhaltes der Milch mit der „Eisenmethode“ von Michaelis und Rona.* Es werden 10 cem Milch mit 13 cem destilliertem W. verd. und tropfenweise unter Umschütteln 7 cem kolloidales Eisenhydroxyd nach MICHAELIS und RONA (Biochem. Ztschr. 7. 329; C. 1908. I. 1295) zugefügt, vom Nd. wird abfiltriert und die klare Lsg. polarisiert. Vergleichsverss. nach diesem und dem gewichtsanalytischen Verf. ergeben, daß das Verf. als zuverlässig und bequem auszuführen zu empfehlen ist. (Chem.-Ztg. 33. 927—28. 2/9.) RÜHLE.

Emil Abderhalden und Alfred Schittenhelm, *Über den Nachweis peptolytischer Enzyme.* Einen exakten Einblick in das Vorhandensein und die Wirkungsweise bestimmter Enzyme gibt die Verfolgung der Änderung des Drehungsvermögens eines bestimmten Polypeptids. Auch ohne Polarisation läßt sich eine klare Entscheidung über das Vorhandensein der Gruppe der peptolytischen Fermente herbeiführen, wenn man in W. II. Polypeptide anwendet, die eine swl. Aminosäure in größerer Menge enthalten, z. B. Glycyl-l-tyrosin. In positiven Fällen sieht man oft schon nach wenigen Stunden ein Auskrystallisieren des Tyrosins. — An Stelle des nicht so leicht darstellbaren Glycyl-l-tyrosins haben Vff. ein durch partielle Hydrolyse aus Seide gewonnenes Pepton, das „*Pepton-Roche*“ (im Handel käuflich), das in W. III. ist und sehr viel Tyrosin enthält. Das Pepton wird in 10 bis 50%ig. Lsg. angewandt; ist die Lsg. schwach sauer, so wird sie mit NaHCO₃ schwach alkal. gemacht. Falls die Lsg. nicht ganz klar ist, wird filtriert. Nun gibt man die zu prüfende Fermentlsg., wie etwas Toluol zu und bringt die Probe in den Brutschrank. Sind peptolytische Fermente vorhanden, so beobachtet man nach kurzer Zeit Ausscheidung von Tyrosin. Durch Abfiltrieren und Wägen des ausgeschiedenen Tyrosins kann die Fermentspaltung auch quantitativ verfolgt

werden. Natürlich kann das Pepton auch zu optischen Unterss. Verwendung finden. — Unterss. mit der angegebenen Methode führten zu folgenden Ergebnissen. Verschiedene Organpreßsäfte (aus Leber, Niere, Muskeln) spalteten Tyrosin ab; auch Plasma von Kaninchenblut wirkt hydrolysierend. Normaler Magensaft spaltet kein Tyrosin ab. Ferner wurde der Mageninhalt nach einem gewöhnlichen Probebrüstück, dann nach Öleingabe (in letzterem Falle mit positivem Resultat), wie auch Faeces auf peptolytische Fermente untersucht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 421—25. 4/9. [1/8.] Berlin. Physiolog. Inst. der Tierärztl. Hochschule, u. Erlangen. Lab. der Mediz. Klinik.)

RONA.

H. C. Branderhorst, *Untersuchung von Walrat*. Mit Rücksicht darauf, daß die in der Literatur sich vorfindenden Angaben über *Walrat* weit auseinandergehen, wurden die physikalischen und chemischen Konstanten dieses Fettes neu bestimmt. Es wurde ermittelt: F. 44°, E. 49—43,5°, D.¹⁵ 0,946, SZ. 1—2, VZ. 128, Jodzahl nach WIJS 6,7, Gehalt an unverseifbaren Substanzen 49%; 1 Tl. löste sich in 50 Tln. sd. 90%ig. A. — Zum Nachweis einer Verfälschung mit Paraffin kocht man 0,25 g Walrat 1 Min. lang mit 5 ccm alkoh. Kalis und fügt sofort 2—3 ccm W. hinzu, wobei keine Trübung eintreten darf. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1043—51. 18/9. Utrecht. Pharm. Univ.-Lab.)

HENLE.

Franz Zetzsche, *Über den Nachweis von Fett oder fettem Öl neben Mineralöl oder Harzöl*. Nach einer kritischen Besprechung der in Ziffer 45, Abschnitt A 2, der Anleitung für die Zollabfertigung angeführten Anweisung gibt Vf. folgendes Verf. als sicher und gut an: 1. ca. 20 g NaOH werden in 25 ccm W. gel., 75 ccm 95%ig. A. zugesetzt, kräftig geschüttelt u. absetzen gelassen. 2. 4 ccm der klaren Lauge werden mit 10 ccm der zu prüfenden Probe in einem weiten Reagensglas kräftig geschüttelt und über freier Flamme ca. 5 Min. sehr vorsichtig erhitzt. Danach läßt man abkühlen, um eine etwaige Erstarrung festzustellen. 3. Die M. wird wieder geschmolzen und in einen 50 ccm-Schüttelzylinder übergeführt, das Probierrohr mit w. A. ausgespült u. dieser in den Zylinder gegeben, so daß die M. 20 ccm beträgt, umgeschüttelt und 10 ccm W. zugesetzt. Dann wird so lange mit PAe. ausgeschüttelt, bis dieser nichts mehr aus der Seifenlg. aufnimmt. 4. Die zurückbleibende Seifenlg. wird durch tropfenweisen Zusatz von HCl (1,124) unter Phenolphthaleinzusatz neutralisiert, mit 2—3 Tropfen NaOH (1,3) schwach alkal. gemacht, auf dem Wasserbade erwärmt, bis die PAe.-Reste entfernt sind, durch ein mit 50%ig. A. angefeuchtetes Filter filtriert, auf 30 ccm gebracht und mit 3 ccm neutraler CaCl₂-Lsg. versetzt. — Zum Schluß bemerkt Vf., daß sämtliche fetthaltigen Proben, selbst bei Fettzusätzen von 3—5%, nach kräftigem, mehrmaligem Schütteln mit der alkoh. NaOH auch ohne Erwärmung innerhalb 2—3 Stdn. gallertartig erstarrten, während die fettfreien Harzöle selbst nach 24 Stdn. noch nicht fest geworden waren. Man kann vielleicht auf diese Weise das schwierige Erhitzen umgehen und die Unterscheidung der fetthaltigen Schmiermittel von den fettfreien Harzölen ohne die umständliche Fällung der Kalkseifen bewerkstelligen. (Pharm. Zentralhalle 50. 681—84. 19/8. Dreden.)

HEIDUSCHKA.

P. Guarnieri, *Erkennung und Bestimmung von Erdnußöl in einem Ölgemisch*. An Stelle der colorimetrischen Methoden zum Nachweis von Erdnußöl empfiehlt Vf. nachstehendes Verfahren, das auf der Trennung u. Isolierung der Fettsäuren über die Bleisalze beruht. Nachstehende Lsgg. werden benötigt: 1. Glycerinkalilauge. 20 ccm 50%ig. KOH-Lauge werden mit 110 g Glycerin erhitzt, bis alles W. verdampft ist. Die Lsg. ist in kleinen Flaschen aufzubewahren. 2. Glycerinbleilsg. 50,0 neutrales essigsäures Pb werden in der Wärme in 110 g Glycerin gelöst;

ebenfalls gutverschlossen in kleinen Flaschen aufzubewahren. 3. 90%ig. A., der bei 15° D. 0.83415 hat. 4. A. von 90%, der pro Liter 1,0 Fettsäure aus Arachisöl, bei 15° aufgelöst, enthält. Die Ausführung der Methode geschieht in nachstehender Weise:

5,0 g des zu untersuchenden Öles werden mit 10 oder 11 g der Glycerinkalilauge in einer Porzellanschale über freier Flamme verseift. Zeit 3—4 Minuten. Dann werden 15,0 der Glycerinbleisg. zugegeben und wieder erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 200 cem 70—80° w. W. hinzugegeben, die Schale umgeschwenkt, wodurch die Seife völlig der Schalenwandung adhärirt. Das Auswaschen mit w. W. wird noch zweimal wiederholt. Das W. wird dann möglichst entfernt, die Seife mit 50 cem Ä. behandelt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Man läßt 5 Minuten absetzen und filtriert die äth. Lsg. rasch ab. Der Vorgang wird mit 50 cem Ä. wiederholt. Den ungel. Rückstand bringt man in einen 500 cem-Scheidetrichter, fügt 50 cem 20%ig. HCl und etwa 150 cem Ä. hinzu und schüttelt gut durch. Die äth. Lsg. wird mit w. säurefrei gewaschen, der Ä. wird in einem CO₂-Strom abdestilliert, zu dem Rückstand 20 cem von dem Fettsäurealkohol hinzugefügt, auf dem Wasserbade schwach erwärmt und die entstandene Lsg. in ein großes Reagensglas gebracht. Beim Abkühlen scheiden sich in feinen, silberglänzenden Nadeln die *Lignocerin säure* und in perlmutterglänzenden Blättchen die *Arachinsäure* ab. Bei reinem Arachisöl beginnt die Ausscheidung bei 37,5°, bei einem Öl mit 20% Arachisölzusatz beginnt die Ausscheidung bei 30°, bei 25% Arachisölzusatz ungefähr bei 23°. Zur quantitativen Best. wird das Fettsäuregemisch abfiltriert, in h. A. gelöst, in einem gewogenen Glase im CO₂-Strom zur Trockne verdampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Multiplizieren mit dem Faktor 430 erhält man den Prozentgehalt an Arachisöl in der Ölmischung. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 408—14.)

BRAHM.

P. Rabet, *Einige Bemerkungen zur Analyse des Safrans*. Vf. hat den Wasser-, Aschen- und Extraktgehalt, sowie das Färbevermögen von 6 Safransorten nach der Vorschrift der 1893er Pharmakopöe bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten folgert Vf., daß der erlaubte Wassergehalt auf 15% erhöht werden sollte, daß der Aschengehalt zwischen 4 und 8% und der Extraktgehalt zwischen 60 und 70% schwanken kann, u. daß das Färbevermögen auch bei gewöhnlichen Handelssorten 1:50000 übersteigt, d. h. daß die aus 1 g Safran gewonnene Extraktmenge mehr als 50000 g W. deutlich gelb färbt. Bei dem besten, nur aus dem roten Teil der Narbe bestehenden Safran kann der Extraktgehalt 75% erreichen. Das Färbevermögen des Gätinai-Safran ist größer als dasjenige des spanischen Prod. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 401—2. Juli.)

DÜSTERBEHN.

H. Malfatti, *Die Formoltitration der Aminosäuren im Harn*. Vorläufige Mitteilung. Mit der vom Vf. angegebenen Methode der NH₃-Best. mittels der Formoltitrierung (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 47. 273; C. 1908. I. 2114) war es Vf. gelungen, in pathologischen Harnen eine auf Ggw. von Aminosäuren zurückzuführende Differenz zwischen Formoltitration u. sonstiger NH₃-Best. festzustellen. — Verss. mit Lsgg. von Aminosäuren ergaben, daß stärkere Lsgg. von Aminosäuren sich mit Formol leicht und gut titrieren lassen, ebenso verd. Lsgg. nach Zusatz des gleichen Volumens A. — Verdünnung der Stammlsg. mit W. (10:60) hatte bei Glykokoll keinen namhaften Einfluß auf das Endresultat, nur muß viel Formol, bis kein weiterer Farbumschlag eintrat, zugegeben werden. 10 mg Glykokoll (= 1,7—1,8 N) können in 60 cem Reaktionsfl. nicht übersehen werden. (Ein verzögertes Auftreten der Endreaktion kann geradezu als Probe auf die Ggw. von Aminosäuren in größerer Menge in Harnen benutzt werden.) Bei Alanin

wurden nur halbwegs befriedigende Werte erhalten, bei Valin, Leucin, Tyrosin und einem Aminosäuregemisch aus Eiweiß waren die Resultate nicht befriedigend. — Wurden Harnen nach SCHLÖSING oder im Vakuum von NH_3 befreit und der filtrierte Rückstand mit Formol titriert, so zeigte es sich, daß in allen „normalen“ Harnen diese Rückstände etwas formoltitrierbare Substanz enthielten (entsprechend 2–6 mg N für 100 Harn) in pathologischen Harnen bedeutend mehr. Die Resultate sind jedoch ganz unsicher. Nach diesen Verss. kommen vielleicht in den untersuchten normalen Harnen Aminosäuren, besonders Glykokoll vor, aber jedenfalls nur in recht geringen Mengen. — Die von HENRIQUES angewandte Methode ist nicht einwandfrei, da die Laugenmenge von der Neutralität auf Lackmus bis zu der auf Phenolphthalein fälschlich den Ergebnissen der Formoltitration zugemessen wird. Es ist auch mißlich, daß die Aminosäuren aus der Differenz der Formoltitration u. einer NH_3 -Best. berechnet werden müssen. Vf. versuchte daher, die Aminosäuren im Harn direkt mit Formol zu titrieren, nachdem das NH_3 durch Fällung mit Quecksilberchlorid entfernt wurde. In ca. 50 ccm Harn wurden 2–4 g Quecksilberchlorid gelöst, dann in kleinen Portionen gepulvertes Na_2CO_3 bis zur eben merklich alkal. Rk. auf Lackmus, eingetragen. Die Fällung wird abfiltriert, das Filtrat rasch mit einigen Tropfen Eg. versetzt, das Hg mit H_2S entfernt, filtriert, die CO_2 und H_2S durch Erwärmen entfernt und mit Formol titriert. Die Methode liefert, auf den Harn angewandt, nicht absolute, aber recht gute Vergleichswerte; ihre Empfindlichkeit kann auf 3–4 mg Glykokoll-N geschätzt werden. — Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß der Harn beim Aufbewahren eine formoltitrierbare und durch Quecksilber nicht fällbare Substanz bildet; ob diese Glykokoll ist, muß dahingestellt bleiben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 499–507. 4/9. [8/8.].) RONA.

H. Bottu, *Klinisches Verfahren zum Nachweis der Glucose im Harn durch die o-Nitrophenylpropionsäure*. Vf. gibt der nachstehend beschriebenen Arbeitsweise den Vorzug vor der kürzlich von WEITBRECHT (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 766; C. 1909. I. 225) empfohlenen. Zur Darst. des Reagenses löst man 3,5 g reine, pulverisierte o-Nitrophenylpropionsäure in 50 ccm frisch bereiteter, 10%ig. was. Natronlauge u. füllt die Lsg. sofort mit k. W. auf 1000 ccm auf. Etwa 8 ccm dieses Reagenses mischt man in einem Reagenzrohr mit 20–25 Tropfen Harn, erhitzt nur den oberen Teil der Fl. zum Sieden, entfernt die Flamme und setzt von neuem tropfenweise etwa 1 ccm Harn hinzu. Bei Ggw. von Glucose erscheint in der Fl. mehr oder weniger rasch von oben nach unten eine deutlich blaue Färbung u. eine mehr oder minder starke Fällung von Indigo. Die Rk. ist noch bei einem Gehalt von 1‰ Glucose erkennbar. Tritt die Reduktion der Nitrophenylpropionsäure spontan vor dem zweiten Harnzusatz ein, so kann man auf einen Glucosegehalt von mehr als 1‰ schließen. Die Rk. ist scharf und eindeutig. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 399–401. Juli. Reims. Ecole de Med. et de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

A. Binz und Th. Marx, *Über gebromte Indigotine*. Die Unters. betrifft die Analyse von bromierten Indigotinen. Durch Oxydation zu Bromisatin oder Abbau zu Bromanthranilsäure lassen sich in einem Gemisch von Indigo, Mono- u. Dibromindigo die Komponenten nur unvollkommen erkennen. Die Anwesenheit von Indigo verrät sich durch die B. von Monosulfat (vgl. BINZ, KUFFERATH, LIEBIGS Ann. 325. 196; C. 1903. I. 467), während Mono- und Dibromindigo kaum basische Eigenschaften haben. Indessen gibt diese Prüfung auf Indigo keine exakten Resultate, weil die bromierten Indigotine mechanisch wechselnde Säuremengen binden. — Die Analyse gelingt durch Extraktion: *Tribromindigo* läßt sich von Indigo, Mono- und Dibromindigo durch h. Chlf., worin es beträchtlich l. ist, trennen. Durch Schütteln

des Rückstandes mit einem k. Gemisch von 80 Vol. Eg. und 20 Vol. konz. H_2SO_4 gehen *Indigo* u. *Monobromindigo* in Lsg.; ihre relative Menge ergibt sich aus dem Bromgehalt der Mischung. *Dibromindigo* bleibt fast ungel. zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1757—59. 3/9. [17/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Handelshochschule.)

HÖHN.

C. van Zijp, *Die polarimetrische Bestimmung von Chinin*. Besprechung der bekannten Methoden zur Best. von Chinin und Cinchonidin in Chinarinde. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1018—27. 11/9. Malang.)

HENLE.

P. Heermann, *Zur Reform im Rohseidenhandel*. Vf. stellt die Forderung auf, alle Seiden auf den Bastgehalt zu untersuchen und den Wert der Seide mit Berücksichtigung desselben einzuschätzen, bezw. die Rohseide nach dem Gehalt an trockenem Fibroin zu handeln. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 232—38.)

HÖHN.

Technische Chemie.

W. Daude, *Zentrifugen zum Decken von Zucker*. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung von Zentrifugen zum Decken von Zucker u. einiger Verff., die beim Decken von Zucker zur Anwendung kommen u. an die Benutzung von Zentrifugen gebunden sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 789—809. Sept.)

HENLE.

Rinaldo Binaghi, *Verfahren zur Herstellung von Natriumnitrat für den landwirtschaftlichen Verbrauch mit Hilfe des Stickstoffs der Luft und des Chlornatriums des Meerwassers*. Nach einer Schilderung der N-haltigen Düngemittel u. der Verff. zur Bindung des Luft-N beschreibt Vf. ein Verf. zur *Darst. von $NaNO_3$* , das darin besteht, daß in einem HOFFMANN'schen Voltmeter Seewasser durch den elektrischen Strom unter B. von NaOH zerlegt wird. Als Nebenprod. wird HCl gewonnen. Durch diese NaOH-Lsg. wird Luft geleitet, die verschiedene elektrische Lichtbögen passiert hat. Das Verf. ist erst im kleinen Versuchsapp. ausgeführt und unter Nr. 92840 in Italien patentiert. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 415—36. Cagliari. [Dez. 1908].)

BRAHM.

Rudolf Taussig, *Über technische Chloralkalielektrolyse*. Der Vf. bespricht die verschiedenen Typen der technischen Chloralkalielektrolyse mit Quecksilberkathoden, nämlich die alte CASTNER-KELLNER'sche Zelle (Schaukelapp), den KELLNER'schen App. (Druckgefäß), den KELLNER-SOLVAY'schen App. (Schöpfrad) und den neuen CASTNER-KELLNER'schen App. (archimedische Schraube). Eine Reihe neuerer Vorschläge sind im Großbetrieb noch nicht eingeführt und daher nicht spruchreif. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 658—80. 1/9. [12/7.]

SACKUR.

Ernst Stern, *Beiträge zur Kenntnis des Kleingefüges des Portlandzements*. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 7; C. 1909. I. 1949.) Weitere den tatsächlichen praktischen Verhältnissen sich nähernde Verss. über das *Abbinden und Erhärten von Zement* bestätigten die früheren Beobachtungen. Die Erhärtung läßt sich durch die Annahme einer sich innerhalb von Kolloiden vollziehenden Krystallbildung, die entweder gleichzeitig oder später als die Entstehung der Kolloide erfolgt, erklären; Vf. glaubt, daß die die einzelnen Zementkörner verbindende kolloide M. eine feste Lsg. von Kalk in Kieselsäure darstellt, welche unter Ausscheidung von Kalk, bezw. bei Ggw. von Tonerde Aluminat in Form feiner Nadeln zerfällt. — Zum Anfärben der Zementschliffe (cf. HUNDESHAGEN,

Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2405; C. 1909. I. 463) eignen sich Croceinscharlach, Brillantgrün, sowie besonders die Farbstoffe der Eosinreihe (Lsgg. von 0,1—0,2 g in 100 ccm W.). Frischer Zement wird rascher angefärbt als alter. Ätzt man den Schliff vor dem Anfärben, so bleiben Alit und Belit grauweiß, während die Umgebung angefärbt wird. Da Rhodamin nur Kieselsäure, nicht Tonerde oder Calciumsilicat anfärbt, die B. freier Kieselsäure beim Abbinden des Zements aber unwahrscheinlich ist, liegt wohl „Pseudofärbung“ (infolge der starken Oberflächenentw. bei dem Angriff des Zements durch W.) vor. Das flockige Zersetzungsprod. des Zements konnte Vf. durch Schütteln mit wss. Rhodaminlg. nicht anfärben.

Weiter suchte Vf., sich an synthetisch hergestellten Mischungen über die Lage des Zementgebietes und des Zerrieselungsgebietes im Dreikomponentensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu orientieren. Die Angabe von TÖRNEBOHN (Über die Petrographie des Portlandzements, Stockholm 1897), daß die Menge des Belits gegenüber dem Alit mit abnehmendem Kalkgehalt zunimmt, wird vom Vf. bestätigt; der Belit tritt erst in der Nähe des Zerrieselungsgebietes auf. Im eigentlichen Zementgebiet treten anscheinend nur Mischkristalle von Silicat und Aluminat (Alit) auf. Vf. schlägt vor, den Alit (nach Analogie des Martensits in den Fe-C-Legierungen) *Heynit* zu nennen. Die Bedingungen des Zerrieselns scheinen gegeben, wenn sich primär ein Calciumsilicat (wahrscheinlich $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) und sekundär das Eutektikum (Aluminat + Silicat) ausscheidet. Das Zerrieseln hängt außer von der Zus. der Schmelzen auch von der Erhitzungsart ab (bleibt bei raschem Erhitzen und Abkühlen aus). — Dem Original sind zahlreiche Gefügebilder beigegeben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 160—67. 23/7. [22/5.] Groß-Lichterfelde W. Metallograph. Abt. d. Materialprüfungs.-Amtes.)

GROSCHUFF.

Robert H. Bradford, *Die Temperatur des Bleiknopfes beim Abtreiben*. Temperaturmessungen mit Hilfe des LE CHATELIERSchen thermoelektrischen Pyrometers haben folgendes ergeben: Wenn das Blei sich einmal rasch zu oxydieren beginnt, und die geschmolzene Bleiglätte in die Kapelle fließt, so steigt infolge der Verbrennungswärme des sich oxydierenden Bleis die Temp. des Bleiknopfes sofort, u. die Hitze reicht hin, um die Bleiglätte geschmolzen zu erhalten, so daß sie herabfließt und größtenteils von der Kapelle absorbiert wird, selbst wenn die Kapelle u. ihr Inhalt einer niedrigeren Temp. ausgesetzt sind. Mit gelindem Zug durch die Muffel kann die Temp. 6 mm oberhalb u. nahe der Front der Kapelle bei 625 bis 650° gehalten und das Abtreiben fortgesetzt werden, wengleich die Gefahr des Frierens sich wesentlich verringert, wenn man die Temp. zwischen 650 und 750° hält. Solange die Verbrennungswärme des Bleiknopfes imstande ist, die Temp. des Bleis bei der der schmelzenden Bleiglätte zu erhalten, schreitet der Prozeß des Abtreibens fort. Wenn die Kapelle so nahe an die Mündung der Muffel gebracht wird, daß die Übertragung der Hitze vom Bleiknopf rasch genug erfolgt, um die Heizwrkg. des verbrennenden Bleis zu überwinden, so kühlt der Knopf ab, u. wenn die Temp. unter den Gefrierpunkt der geschmolzenen Bleiglätte herabsinkt, so gefriert er, d. h. feste Bleiglätte bedeckt das geschmolzene Blei, und das Abtreiben hört auf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 181—84. März. Salt Lake City, Utah. Univ.)

HENLE.

F. Strohmeyer, *Festsetzung einer einheitlichen Nomenklatur für die Produkte der Zuckerfabrikation besonders im Hinblick auf die Nahrungsmittelgesetzgebung*. Eine an sämtliche Konsumzuckerfabriken in Österreich-Ungarn gerichtete Rundfrage hat über die folgenden Punkte Übereinstimmung ergeben: Es erscheint wünschenswert, in der Bezeichnung der verschiedenen Konsumzuckersorten zum Ausdruck zu bringen, ob das Prod. als wirkliche Raffinade zu betrachten ist oder nicht.

Zwischen Sandzucker, Krystallzucker und Granuliert soll eine feststehende Unterscheidung getroffen, und die Begriffe „Melis“ und „Farin“ sollen klargestellt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 778—82. Septbr.) HENLE.

Fritz Emslander, *Das Wasser in der Brauerei*. Der Einfluß des Wassers auf die Bierbereitung ist nach Ansicht des Vf. durch die darin enthaltenen *Erdalkalien* bedingt. Vf. konnte nachweisen, daß das Betriebswasser die Ausbeute, besonders bei längerer Einw. (Stehenlassen der Maische über Nacht) erhöht. Die Maltose- u. Proteinmengen werden erniedrigt, die Dextrine werden mit Rücksicht auf die Ausbeutezahl erhöht. Die Dauer des Verzuckerungsprozesses wird durch das Betriebswasser verlängert u. die Farbentiefe der Würze erhöht. Das Betriebswasser erzeugt beim Ablütern Opaleszenz, resp. Trübung, erhöht die Viscosität der Würzen, erhöht den Vergärungsgrad und verringert die Koagulierbarkeit der Eiweißkörper bei der Gärung. Nach Ansicht des Vf. wirken die Alkalien in erster Linie dispergierend (lösend) u. üben auf die vorhandenen Kolloide einen stabilisierenden Einfluß aus. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 25—30. Juli.) BRAHM.

Carlo Mensio, *Untersuchungen über Moscato spumante*. Vf. schildert die Herat. des *Asti spumante*. Ferner finden sich Analysen desselben in verschiedenen Stadien der Reife. Besonders sind die *N*-haltigen Prodd. berücksichtigt und die Einw. der Gärung auf die Zus. derselben. Auch finden sich Angaben über den Einfluß der *N*-haltigen Prodd. auf die Gärung. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 465—86. Mai. Asti. Staz. enologica.) BRAHM.

Carl G. Schwalbe, *Teerfarbenfabrikation und Farbenchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 958—59. 11/9. 967—68. 14/9. Darmstadt.) BLOCH.

Léo Vignon, *Theorie der Färbung*. Vf. rekapituliert kurz die Resultate seiner Unters. über diesen Gegenstand (vgl. S. 75, 156 und früher). Färbung kann sowohl durch chemische Wrkg., wie durch physikalische, molekulare Anziehung zustande kommen; in vielen Fällen dürften beide Umstände zusammen wirken. (Moniteur scient. [4] 23. II. 442—44. Juli. Vortrag vor dem Internat. Kongreß f. angew. Chem. London 1909.) HÖHN.

G. Horner, *Wollenechtfärberei*. Besprechung der in der Wollenechtfärberei früher und jetzt verwandten Methoden und Farbstoffe. (Färber-Ztg. 20. 282—86. 15/9.) HENLE.

P. Heermann, *Das Blauholz und seine Nebenwirkungen*. Bei der *Färbung mit Blauholz* werden auch Gewicht, Dicke, Länge, Glanz, Härte etc. der Faser einflußt. Diese Nebenwirkungen spielen speziell in der *Seidenfärberei* eine Rolle; die übrigen Fasern, wie Wolle und Baumwolle, verhalten sich mehr oder weniger träge. Zu den Verss. wurde *Seide* in allen Stufen der Behandlung, beginnend mit der Rohseide, verwendet. Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse s. Original. Die Hauptresultate sind folgende: Unbehandelte (rohe u. abgekochte) Seide zeigt bereits eine ausgesprochene Verwandtschaft (primäre Affinität) zu Blauholz, welche derjenigen zu Gerbstoffen fast gleichkommt. Die Aufnahmefähigkeit der vorbehandelten Seide für Blauholz hängt sehr wesentlich von der Art der Vorbehandlung ab. Die Gewichtszunahme kann unter Umständen, z. B. bei Zinnphosphatgrund, über 100% des Seide-Eigengewichtes erreichen. Dabei spielen einige Zusätze eine noch unaufgeklärte Rolle; z. B. befördert Seifenzusatz die Gewichtszunahme ganz wesentlich. Die mit Gerbstoffen beladene Seidenfaser äußert eine

geringere Verwandtschaft zum Blauholz als die gerbstofffreie Faser; umgekehrt besitzt aber die mit Blauholz beladene Seidenfaser ungeschwächte Verwandtschaft zu Gerbstoffen. Die Oxydation des Blauholzes kommt nicht überall bei der Gewichtsaufnahme zur Geltung, spielt aber bei zinnphosphatgrundierter Seide eine ausschlaggebende Rolle. Das Volumen der Seide wird bei der Blauholzbehandlung gleichzeitig ganz beträchtlich erweitert.

Die Aufdeckung dieser Verhältnisse eröffnet der Technik der Seidenschwarzfärberei ein weites Feld. Der Gang bei der Erzeugung eines Blauholz-Schwerschwarzes auf Seide, bei dem auf möglichst geringe mineralische und möglichst hohe pflanzliche Beschwerung, nebst möglichst großer Körpervermehrung, Gewicht gelegt wird, würde sich demnach in seinen Grundzügen (im Gegensatz zu der üblichen Arbeitsmethode) wie folgt gestalten: a) Grundierung mit Zinnphosphat; b) Aufsatz von Blauholz in unoxydierter Form; c) Nachbehandlung mit Gerbstoff; d) Fertigstellung des verlangten Farbtons. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 228—32. [29/5.*] Vortrag vor dem 7. Internat. Kongr. f. angew. Chemie. London 1909.)

HÖHN.

Fr. Limmer, *Die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen*. Vf. berichtet zunächst über Verss. von v. Hübl über die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen. Mit reinen Farbstoffen angefarbte Gelatineschichten zeigen eine verhältnismäßig hohe Lichtechtheit und erleiden durch mehrstündige Einw. von direktem Sonnenlicht keine bemerkenswerte Veränderung. Gibt man aber diesen Schichten einen Zusatz von *Glycerin*, so wird dadurch die Lichtechtheit der betr. Farbstoffe so sehr herabgesetzt, daß man von leichtempfindlichen Schichten reden kann. Besonders deutlich zeigte sich dies bei Methylenblau, Phenosafranin und Scharlach; Krystallviolett und Rose bengale werden durch Glycerin nur mäßig, Patentblau, Echrot und Tartrazin gar nicht „sensibilisiert“. Die Lichtempfindlichkeit von *Methylenblau* wird durch Glycerin ca. um das 500—1000-fache erhöht. Durch Zusatz von *arsensauren Salzen* läßt sie sich noch weiter derart steigern, daß eine Belichtung von wenigen Minuten völliges Ausbleichen bewirkt. Kupfersalze verhindern das Ausbleichen glycerinhaltiger Farbstoffschichten; auch Nickel- und Kobaltsalze wirken der sensibilisierenden Wrkg. des Glycerins entgegen oder heben sie vollkommen auf.

Nach den Beobachtungen des Vf. scheint auch Arsentrioxyd sensibilisierend zu wirken. Die „*Sensibilisation*“ ist wahrscheinlich in den meisten Fällen auf die Fähigkeit gewisser Farbstoffe, mit bestimmten Verb. mehr oder weniger stabile Verb. einzugehen, zurückzuführen. Die B. dieser Verb. wird in einer Anzahl von Fällen durch die Ggw. von Licht begünstigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1715 bis 1716. 27/8. [22/6.] Braunschweig.)

HÖHN.

Julius Hübner und F. Teltcher, *Die Einwirkung von Natronlauge auf Baumwolle*. Zunächst wurde festgestellt, daß man mit NaOH behandelte Baumwolle durch Extraktion mit h. A. (im Soxhlet) praktisch das gesamte Natron wieder entziehen kann, daß also Natroncellulose durch h. A. zers. wird; dagegen erhält man durch öfteres Auswaschen mit k. A. bis zur neutralen Rk. konstante u. vergleichbare Werte. 90%ig. A. bewirkt bereits Zers. u. liefert zu niedrige Resultate. Setzt man mit NaOH behandelte und dann mit k. absol. A. bis zur Neutralität gewaschene Baumwolle kurze Zeit der Luft aus, so zers. sich durch Einw. der Luftfeuchtigkeit etwas „Natroncellulose“, und es tritt wieder kräftige Rk. mit Phenolphthalein auf. — Die weiteren Verss. der Vff. bezweckten, festzustellen, in welcher Weise die Stärke der beim Mercerisieren angewandten Natronlauge den Grad der B. von sogenannter Natroncellulose beeinflußt. Die Resultate sprechen nicht für die Existenz einer *Natroncellulose* als best. chemische Verb. Die Absorption von

NaOH durch Baumwolle steigt von 23—26° Tw. rapid und erreicht bei 40° Tw. ihr Maximum; zwischen 30—80° Tw. ist sie praktisch gleich. Aus Laugen, deren Stärke 40° Tw. übersteigt, ist die Absorption wieder etwas geringer. — Mit NaOH von 50° Tw. mercerisierte und dann mit h. A. im Soxhlet extrahierte Baumwolle färbt sich mit substantiven Farbstoffen (Benzopurpurin 4 B) praktisch nicht intensiver an als unmercerisierte Baumwolle. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 641—44. 30/6. [7/5.*]) HÖHN.

Oscar Guttman, *Über die Nitration von Baumwolle*. Bestätigung der Resultate von PIEST (S. 1090). Je stärker Baumwolle gebleicht ist, d. h. je mehr Oxy-cellulose sie enthält, desto schwieriger ist es, die daraus hergestellte Nitrocellulose beständig zu machen, desto löslicher ist diese in Ä.-A., und desto geringer ist ihre Viscosität. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1717. 27/8. [19/7.] London.) HÖHN.

Prenger, *Über die Lagerung von Gaskohlen*. Es werden die verschiedenen Methoden der Lagerung von Gaskohle besprochen, beispielsweise werden behandelt die Fragen, ob die Lagerung im Freien oder unter verdeckten Schuppen richtiger ist, ob die Errichtung großer Kohlenhallen sich wirtschaftlich rechtfertigen läßt, welches die höchstzulässige Schütthöhe ist, und wodurch einer Selbstentzündung der Kohle am sichersten vorgebeugt wird. Da die Ansichten über diese Fragen noch weit auseinander gehen, so lassen sich zurzeit keine allgemein gültige Regeln aufstellen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 793—99. 11/9. Köln.) HENLE.

H. Strache, *Beleuchtungswesen*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 977—78. 16/9. 987—88. 18/9. 993—95. 21/9. Wien.) BLOCH.

Ewald Pyhälä, *Verbrennungsvorgänge bei der Rohölheizung*. Der Wärmeeffekt des fl. Rohöls, des Masut, beträgt rund 10 600 W. E., die nutzbare Wärmemenge von 1 kg Masut 9428 W. E., bei Dampfzerstäubung 9390—9400 W. E., beim gebräuchlichen Luftüberschuß 8900 W. E. entsprechend 84% des theoretischen Wertes, bei Preßluftzerstäubung rund 9100 W. E., also beachtenswert mehr als bei Dampfzerstäubung. Bei der Eintropffuehrung fehlen noch Analysen des intermediär erzeugten Gases. (Petroleum 4. 1229—31. 4/8. Baku.) BLOCH.

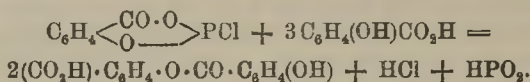
Patente.

Kl. 12q. Nr. 214 044 vom 9/4. 1908. [20/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211 403 vom 24/5. 1907; C. 1909. II. 319.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung einer kristallisierten Salicylosalicylsäure*. Die Abänderung des durch Patent 211 403 geschützten Verf. zur Darst. einer kristallisierten Salicylosalicylsäure besteht darin, daß man hier auf die in bekannter Weise durch Einw. eines sauren Kondensationsmittels, wie Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorperoxyd oder Thionylchlorid, auf Salicylsäure oder ihre Salze erhältlichen Kondensationsprod. weitere Mengen von Salicylsäure einwirken läßt. Selbst wenn die Zwischenprod. gegenüber der Salicylsäure stark in Überschuß sind, erleidet man doch keine Einbuße durch die unerwünschte B. von höhermolekularen Anhydriden, wie Salicylid oder Polysalicylsäure, sondern man erhält beim Anarbeiten der Reaktionsmasse unter Zusatz von W. außer der Salicylosalicylsäure nur Salicyl-

säure, die aus dem überschüssigen Anteil ihrer Verb. mit dem Kondensationsmittel zurückgebildet wird. Bei Anwendung des durch Einw. von Phosphortrichlorid entstehenden *Salicylphosphorsäurechlorid* findet folgende Rk. statt:



Kl. 12q. Nr. 214045 vom 21/8. 1907. [23/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194883 vom 4/8. 1906; vgl. C. 1908. I. 1005.)

Richard Wolfenstein, Berlin, und **Oskar Boeters**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten Nitroverbindungen der aromatischen Reihe*. Die Abänderung des durch Patent 194883 geschützten Verf. zur Darst. von hydroxylierten Nitroverb. der aromatischen Reihe besteht darin, daß man hier an Stelle der Salpetersäure andere Stickstoffsauerstoffverb. oder deren Hydrate, bezw. Gemische von Stickstoffsauerstoffverb. oder deren Hydraten bei Ggw. von *Quecksilber* oder *Quecksilberverb.* auf aromatische KW-stoffe, deren Derivate und Substitutionsprodd., sowie solche heterocyclische Verb., die mindestens einen Benzolkern enthalten, einwirken läßt. Es sind in dieser Weise salpetrige S., Stickstoffdioxid, Stickstofftetroxyd u. Salpetersäureanhydrid zur Verwendung geeignet. Aus *Benzol* und *Stickstoffdioxid* in Ggw. von Quecksilber erhält man *2,4-Dinitrophenol*; mit rauchender Salpetersäure bei höherer Temp. entsteht *Pikrinsäure*.

Kl. 21b. Nr. 214270 vom 29/12. 1908. [25/9. 1909].

Wilhelm Schleenbäcker, Berlin, *Galvanisches Zweiflüssigkeitselement mit Kohlendiaphragma*. Der das Zink umgebende Elektrolyt besteht aus Salzen oxydierender, das Zink wenig angreifender SS., wie Bichromate, Permanganate, Chlorate u. dgl., mit oder ohne andere neutrale Leitsalze, während als Depolarisationsflüssigkeit in dem durch das Kohlendiaphragma abgetrennten Raum zur Verdrängung der SS. dieser Salze geeignete SS., wie Schwefel-, Salz-, Salpetersäure oder deren Gemische, verwendet werden.

Kl. 21f. Nr. 212962 vom 12/12. 1905. [22/9. 1909].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen*. Gemäß Pat. 210325 (C. 1909. I. 1787) werden zur Herst. von *Wolfram-* oder *Molybdänfäden* die Trioxyde dieser Metalle mit Ammoniakflüssigkeit verrieben und liefern dann eine plastische M., die sich leicht zu Fäden verarbeiten läßt. Weitere Verss. haben ergeben, daß die Trioxyde oder Säurehydrate des *Wolframs* und *Molybdäns* nicht nur mit Ammoniak, sondern mit allen Mono- und Polyaminen, z. B. *Butylamin* oder *Methyläthylamin*, in Rk. treten.

Kl. 22b. Nr. 213960 vom 5/8. 1908. [22/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoff- und schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen*. Läßt man Mercaptane der Anthrachinonreihe auf die Chloracetylverb. der Aminoanthrachinone einwirken, so erhält man *Thioglykolsäurederivate* vom Typus: A·S·CH₂·CO·NH·A (A = Anthrachinon, bezw. ein Derivat desselben). Diese zeigen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in der Küpe in kräftigen gelben, roten bis blauen Tönen anzufärben. Zur Darst. der *Chloracetylaminoanthrachinone* erwärmt man z. B. das betreffende Aminoanthrachinon in Nitrobenzollsg. mit Chloracetylchlorid oder mit Chloressigsäure unter Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Phosphorchloriden, Thionylchlorid etc. — *Chloracetyl-1-aminoanthrachinon*, grünlichgelbe Nadeln; Lsg. in Pyridin und in

konz. Schwefelsäure gelb. — *Chloracetyl-1-amino-4-oxyanthrachinon*, orangerote Nadeln; Lsg. in Pyridin u. in konz. Schwefelsäure orange. — *Chloracetyl-1,4-diaminoanthrachinon*, gelbbraune Prismen; Lsg. in Pyridin und in konz. Schwefelsäure gelb. — *Chloracetyl-1,5-diamino-4,8-dioxyanthrachinon*, kantharidengrüne Prismen; Lsg. in Pyridin violettrot, in konz. Schwefelsäure bräunlichorange.

Die als zweite Komponente verwendeten Anthrachinonmercaptane sind in den Patentschriften 204772, 206536 u. 212857 (C. 1909. I. 601 u. 1059; 1909. II. 774) beschrieben. Prod. aus *Chloracetyl-1-aminoanthrachinon* u. *Anthrachinon-1-mercaptan*, gelb; Lsg. in konz. Schwefelsäure orange. — Prod. aus *Chloracetyl-1-aminoanthrachinon* u. *Anthrachinon-2-mercaptan*, grünlichgelb; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotbraun. — Prod. aus *Chloracetyl-1-amino-4-oxyanthrachinon* u. *Anthrachinon-1-mercaptan*, orange; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbbraun. — Prod. aus *Chloracetyl-1-amino-4-oxyanthrachinon* u. *Anthrachinon-1,5-dimercaptan*, braun; Lsg. in konz. Schwefelsäure braun. — Prod. aus *Chloracetyl-1,4-diaminoanthrachinon* und *Anthrachinon-1-mercaptan*, ziegelrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotbraun. — *Chloracetyl-5-diamino-4,8-dioxyanthrachinon* und *Anthrachinon-1-mercaptan*, stumpfviolett; Lsg. in konz. Schwefelsäure braun. — Die erwähnten Prodd. färben ungebeizte Baumwolle gelb, bezw. grünlichgelb, bezw. orange, bezw. orangebraun, bezw. gelbbraun, bezw. violett.

Kl. 22c. Nr. 214063 vom 14/5. 1908. [24/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Galloxyaninreihe*. Es wurde gefunden, daß man Galloxyaninfarbstoffe, bei denen die Carboxylgruppe durch die Sulfogruppe ersetzt ist, die also genaue Analoga der Galloxyanine sind, erhalten kann, wenn man die durch Verschmelzen von *2,6-Dihalogen-1-phenol-4-sulfosäure* erhaltliche *1,2,3-Pyrogallol-5-sulfosäure* (vgl. französ. Pat. 387170) mit *Nitrosoverb.* sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine kondensiert. Der Farbstoff aus salzsaurem *Nitrosodimethylanilin* und dem Kaliumsalz der Pyrogallol-5-sulfosäure ist in Sodalsg. violett l.; Lsg. in konz. Schwefelsäure blau. Der Chromlack ist röter und klarer als der des Galloxyanins.

Kl. 30h. Nr. 214071 vom 17/9. 1908. [22/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212830 vom 17/5. 1908; vgl. C. 1909. II. 779.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung wirksamer eiweißartiger Substanzen aus den Leibern der Milzbrandbacillen*. In dem Pat. 212831 C. 1909. II. 779) ist ein Verf. zur Gewinnung wirksamer eiweißartiger Substanzen aus den Leibern der Milzbrandbacillen beschrieben. Das Verf. besteht darin, daß man mit salpetriger S. aufgeschlossene Milzbrandbacillen mit Dimethylamin behandelt. Es wurde nun gefunden, daß man ein gleiches Ergebnis erzielt, wenn man die vorbehandelten *Milzbrandbacillen* anstatt mit Dimethylamin mit verd. Alkalien allein behandelt und die Reaktionsmasse, gegebenenfalls nach dem Filtrieren, ansäuert.

Kl. 48a. Nr. 213332 vom 4/8. 1908. [10/9. 1909].

Quentin Marino und Edwin Joseph Richardson, London, *Verfahren zur Metallisierung einer aufgerauhten Oberfläche von Porzellan, Glas, Töpferwaren u. dgl. behufs deren galvanostegischen Metallbelegung*. Auf die Oberfläche wird eine Lsg. zur Einw. gebracht, die durch Auflösen des bei Einführung von Kupferoxydul oder Kupferhydrat in eine Silbernitratlsg. entstehenden Nd. in Flußsäure gebildet wird, worauf nach der Einw. dieser Lsg. die feuchte Oberfläche mit einer Mischung von Metallen oder mit einem Metall allein in fein zerteiltem Zustande eingestäubt

wird, um das Silber und das Kupfer des Fluorids auf den metallischen Zustand zu reduzieren.

Kl. 571. Nr. 213775 vom 11/10. 1908. [25/9. 1909].

Robert Freund in Hamburg, *Verfahren zur Entwicklung belichteter photographischer Bromsilberschichten bei Tageslicht*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Umwandlung des latenten Bromsilberbildes in ein Jodsilberbild mittels Alkalijodidlösung und Entwicklung mittels konzentrierter ätzkalihaltiger Entwickler, insbesondere Hydrochinon.

Bibliographie.

- Coops, G. H.**, Übersichtliche Darstellung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und der daraus herzuleitenden Folgen. Groningen 1909. 8. 30 SS. Mark 0,75.
- Dannemann, F.**, Leitfaden für den Unterricht im chemischen Laboratorium. 4., vermehrte Auflage. Hannover 1909. 8. 94 SS. Mark 1,40.
- Ferrari, D.**, *Trattamento naturale ed artificiale delle Acque di fogna secondo i moderni sistemi di epurazione biologica*. Bologna 1909. 8. c. tavole. Mark 21.
- Geerlichs, H. C. Prinsen**, *Cane Sugar and its Manufacture*. Altrincham (Manchester) 1909. roy. 8. 377 pg. cloth. Mark 12,50.
- Hall, A. D.**, *Fertilizers and Manures*. London 1909. 8. 400 pg. with 7 plates. cloth. Mark 5,20.
- Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden**. Bearbeitet von **M. DENNSTEDT**, **O. HAMMARSTEN**, **J. LOEB** u. a., herausgegeben von **E. Abderhalden**. (3 Bände.) Band II. Spezieller Teil. 1. Hälfte. Wien 1909. gr. 8. mit 42 Figuren. Mark 18.
- Die **Methoden der organischen Chemie**. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von **K. ARNDT**, **BUCHERER**, **DENNSTEDT** u. a., herausgegeben von **T. Weyl**. (2 Bände.) Lieferung 6 (Band II., Liefg. 3). Leipzig 1909. gr. 8. SS. 257—379 mit 2 Figuren. Mark 3,40.
- Inhalt: **Krauß, B.**, Zerlegung optisch-aktiver Körper in ihre aktiven Komponenten. — **Franke, A.**, Poly- u. Depolymerisation. — **Szelinski, B.**, Katalyse. — **Meisenheimer, J.**, Darstellung u. Anwendung der wichtigsten Enzyme. — **Kempf, B.**, Kondensation.
- Band I. (Allgemeiner Teil) (Liefg. 1—3). 374 SS. mit 257 Figuren. Mark 10. — Liefg. 4 u. 5 (Bd. II., Liefg. 1 u. 2). Mark 7.
- Mohr, E.**, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemischen präparativen Arbeiten. Braunschweig 1909. 8. 25 SS. Mark 0,75.
- Partheil, A.**, Lehrbuch der Chemie. Organischer Teil. Abteilung I: Chemie der Fettkörper. Bonn 1909. gr. 8. Mark 8.
- Anorganischer Teil. 1903. 588 SS. mit Figuren. Mark 10.
- da Ponte, M.**, *Distillazione delle Vinacce, del Vino, delle Frutta fermentate e di altri prodotti agrari*. 3. edizione, rifatta. Milano 1909. 12. 846 pg. c. figure. Mark 7.
- Zschimmer, E.**, *Die Glasindustrie in Jena*. Ein Werk von **SCHOTT** u. **ABBE**. Jena 1909. Lex. 8. 160 SS. mit Abbildungen. Mark 6.