

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 16.

20. Oktober.

Apparate.

O. Schrefeld, *Die Anwendung des elektrischen Starkstroms in chemischen Laboratorien*. Besprochen werden: *Elektromotoren* zum Betrieb von Schüttelapparaten etc., zur Erzeugung von Preßluft und Luftleere, Einrichtungen zur automatischen Konstanterhaltung von Normaltemp., *elektrische Öfen*, *Heizung nach dem Kryptolverfahren* etc. (Landw. Jahrb. 38. V. Erg.-Bd. THIEL-Festschrift. 427—32.) BUGGE.

M. Le Blanc, *Widerstandsöfen mit elektrisch geheiztem Nickeldraht*. Um die kostspieligen Platinwiderstandsöfen durch billigere zu ersetzen, hat der Vf. Verss. mit Nickeldraht als Widerstandsmaterial ausgeführt und befriedigende Resultate erzielt. Es gelang ihm, Temp. bis 1300° zu erhalten u. die Öfen mehrere hundert Stunden zu heizen, ehe sie durchbrannten. Auch die Reparatur u. der Ersatz des Ni-Drahtes gestalten sich so einfach, daß sie in jedem Laboratorium vorgenommen werden können. Der längere Zeit auf hohe Temp. gehaltene Ni-Draht wird brüchig, da, wie CARPENTER gefunden hat (Metallurgie 6. 94), die im Metall enthaltenen Gaseinschlüsse heraustreten. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 683—85. 15/9. [25/5.]* Aachen. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Leipzig.) SACKUR.

C. Doelter, *Heizmikroskop mit elektrischer Heizung*. Das Instrument soll dienen zu: 1. Unters. von Krystallplatten und Schlifren bei höheren Temp., insbesondere unter Anwendung von polarisiertem Licht; 2. Unterss. von Schmelz- und Krystallisationsvorgängen. Für ersteren Zweck wird mit Vorteil ein niedriger, für letzteren ein höherer Ofen von HERAEUS verwendet. Ersterer gibt Temp. bis ca. 1200° , wobei für Unterss. im polarisierten Licht von 700° an der Einfluß des Eigenlichtes bemerkbar wird, bis 1280° sich aber noch Interferenzfarben nachweisen lassen. Der höhere Ofen liefert Temp. bis gegen 1600° , dabei ist aber die Vergrößerung nicht weit zu steigern. Zur Kühlung der Linse dient ein vom W. der Wasserleitung durchströmter Ring, in dem das W. 10° hat, wenn im Ofen eine Temp. von 1200° herrscht. Durch die Verbindung mit einer horizontal gestellten Balgkamera wird es möglich, von 50 zu 50° photographische Aufnahmen zu machen, für die ein rotes Filter und rote Platten benutzt werden. Endlich wird durch Nickelröhrchen der Zu- und Abfluß von Gasen der verschiedensten Art ermöglicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 567—71. 15/9. Wien.) ETZOLD.

W. Böttger, *Trockenschrank für Netzelektroden*. Bei der *elektrolytischen Best. des Bleis* als PbO_2 erhält man öfter zu hohe Werte. Das hat offenbar darin seine Ursache, daß das beim Verbrennen von Leuchtgas aus dessen Schwefelverb. entstehende SO_2 mit dem PbO_2 an der Elektrode $PbSO_4$ bildet, was bei einem Unterschied in den Formelgewichten von 238,9:330,99 schon recht merkliche Fehler veranlaßt. Bei dem Trockenschrank des Vfs. ist der Übelstand dadurch vermieden, daß die Flammgase von der Elektrode ferngehalten werden. Ein topfartiges

Gefäß aus Cu-Blech (1,5 mm Stärke) von 12 cm Durchmesser und 21 cm Höhe trägt einen gut aufliegenden Deckel (1 cm ausgeschweift), von welchem die eine Hälfte über die andere übergreift. Ein etwa 3 cm hoher Aufsatz in der Mitte des Deckels, auch aus 2 Hälften bestehend, hat einen Ausschnitt zum Einhängen der Elektrode. Der App. ist mit Asbestpappe und 0,5 mm starkem Al-Blech umkleidet. Bei dem von FRITZ KÖHLER, Leipzig, zu beziehenden App. können gleichzeitig zwei Elektroden mittels Röhrenfedern befestigt eingehängt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1548—49. 30/7. [26/5.])
BLOCH.

Philippe Malvezin, *Über einen neuen Apparat zur fraktionierten Destillation.* Vf. versuchte zunächst vergebens, durch ein geeignetes Vakuum, verbunden mit genügender Kühlung, eine alkoh. Fl. unter Benutzung eines einfachen Kondensators zu rektifizieren. Weiterhin erzielte Vf. dann mit folgender Anordnung brauchbare Resultate. Benutzt wurde ein LE BELScher Kugelaufsatz, der sich indessen von den gewöhnlichen App. dieser Art dadurch unterschied, daß jede Kugel von der vorhergehenden durch eine durchbohrte, gläserne Scheibe getrennt war, deren Durchbohrung eine umgebogene, fein ausgezogene Röhre trug, welche die alkoh. Dämpfe zwang, die auf den Scheiben kondensierte Fl. zu durchstreichen. So erhielt Vf. mit einem von J. DUJARDIN konstruierten App. aus 1655 ccm eines 54,2%ig. A. 825 ccm Gesamtdestillat mit 90,7% Alkoholgehalt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 835—38. 5/8.)
DÜSTERBEHN.

J. Bredt und A. Van der Maaren-Jansen, *Vakuumdestillierapparat mit elektrisch heizbarer Abflußvorrichtung für feste, hoch- oder niedrigschmelzende Stoffe.* Der in Fig. 46 abgebildete einfache und handliche App. gestattet, das ganze Ab-

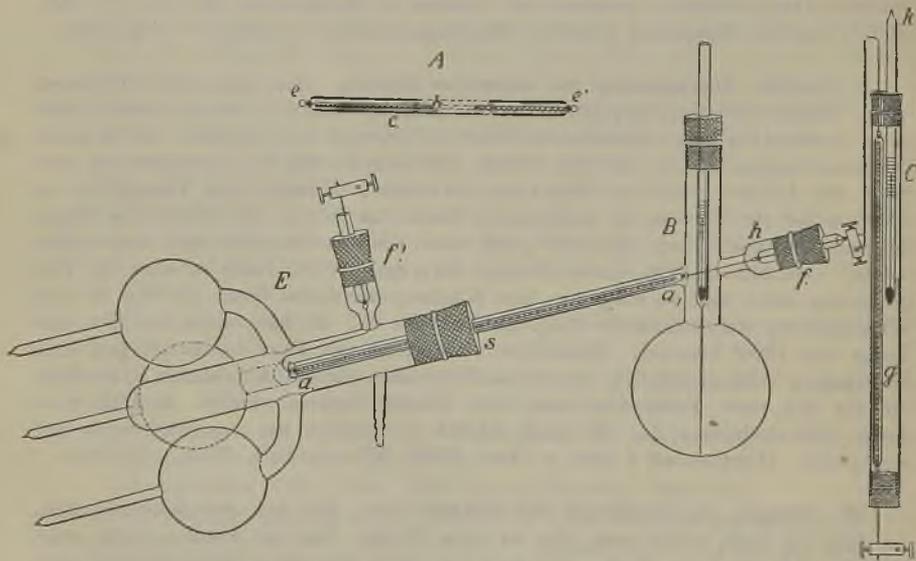


Fig. 46.

flußrohr auf genau regulierbare Temp. bis zu 300° und höher zu erhitzen. Der Heizkörper A besteht aus einem 1,75 m langen, 0,2 mm dicken Nickeldraht, welcher

auf ein 2 mm dickes Glasstäbchen b aufgewickelt und einseitig in ein beiderseitig geschlossenes Glasrohr c von ca. 4,5 mm äußerem Durchmesser eingeschmolzen ist. Die Länge ee' des Heizkörpers richtet sich nach der Länge aa , des am Kolben B befindlichen Abflußrohres. Die Kontakteinrichtungen f^1 und f sind ohne weiteres verständlich. Die freiliegenden Drähte a_1 h und $a f^1$ sind ca. 0,4 mm starke Platindrähte. Sie müssen so stark sein, daß der benutzte Strom sie nur wenig erhitzt. Das Stück sa_1 des Abflußrohres erhält zweckmäßig einen gläsernen Wärmeschutzmantel. Zur Temperaturmessung dient der App. C , der einen gleichen Heizkörper und ein Thermometer K in einem Schutzmantel g enthält. Zur Einstellung dienen Lampenwiderstände und ein genauer Widerstandsmesser. Die Vorlage E ist ein veränderter BREDTscher Stern. Zur Befestigung dienen gute Korkstopfen. Die an jeder Kugel vorhandenen Glasröhren haben den Zweck, aus jeder einzelnen Kugel nach dem Abschneiden der Spitze die vorhandene Substanz mit der Flamme herauszuschmelzen zu können. Nach dem Reinigen werden die Röhren wieder zugeschmolzen. Die gleiche Vorlage kann unter Fortlassung des seitlichen Ansatzstückes f^1 auch zur gewöhnlichen Vakuumfraktionierung von Fl. dienen und hat hierfür den Vorteil, nur eines Stopfens zu bedürfen. (LIEBIGS Ann. 367. 354–58. 10/7. [22/6.] Aachen. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.)
POSNER.

W. P. Fitzgerald, *Reservoir zur Erhaltung eines konstanten Niveaus*. Der in Fig. 47 abgebildete App. dient dazu, bei Filtrationen ein selbsttätiges Nachfüllen zu bewirken. Um den App. in Betrieb zu setzen, stellt man ihn in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise so auf, daß die Ausflußöffnung sich ca. 5 mm unter dem oberen Ende des Papierfilters befindet. Der Glasstab, der durch einen durchbohrten Stopfen von oben eingeführt ist, endet unten in einem Glasstopfen. Diesen senkt man, bis er den App. verschließt, entfernt den Kautschukstopfen vom Seitentubus und füllt die zu filtrierende Fl. ein. Dann hebt man den Glasstopfen vorsichtig, bis genügend Fl. in das Filter eingetreten ist, um die untere Öffnung des App. zu schließen, verschließt den Seitentubus mit dem Stopfen und hebt den Glasstab um 2–5 cm. In dem Maße, wie die Filtration fortschreitet, findet dann ein selbsttätiges Nachfüllen der Fl. statt. Man kann den gleichen App. dazu benutzen, um den abfiltrierten Nd. auszuwaschen. Zum Auswaschen kann man aber auch einen zweiten ebensolchen App. benutzen, der mit dest. W. gefüllt u. dicht neben dem ersten App. so aufgestellt ist, daß die Ausflußöffnung ein wenig tiefer liegt, als bei dem App., der die zu filtrierende Fl. enthält. Dieser zweite App. tritt dann von selbst in Tätigkeit, sobald die zu filtrierende Fl. ausgelaufen ist. Der vom Vf. benutzte Apparat hat ein Fassungsvermögen von 300 ccm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 839–40. Juli. Easton Pa.)

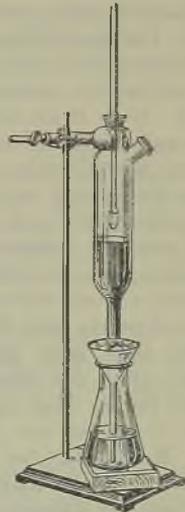


Fig. 47.

ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustave D. Hinrichs, *Mittelalterliche Züge der heutigen Chemie*. Polemik gegen CROOKES u. RAMSAY, deren Anschauungen und Forschungen über die Umwand-

lung der *Elemente* kritisiert werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 214—18. 13/6.)
BUGGE.

F. H. Loring, *Beziehungen zwischen den inaktiven Gasen und den radioaktiven Elementen*. Einordnung der radioaktiven *Elemente* in das vom Vf. früher (Chem. News 99. 148; C. 1909. I. 1447) aufgestellte System der *Elemente*, sowie Folgerungen hieraus in bezug auf die *At.-Gew.* der *Emanationen*. (Chem. News 100. 37—39. 23/7. [Juli] London, W. C., Doughty Street 7.)
BUGGE.

Jean Perrin und Dabrowski, *Brownsche Bewegung und molekulare Konstanten*. Aus den Beobachtungen über *Mastic* und *Gummigutt* finden Vf. den Mittelwert $N \times 10^{-23} = 70,75$, wobei N die Anzahl der in einem Mol enthaltenen Moleküle bedeutet. Der wahrscheinlichste Wert der Elektronenladung ist 4.1×10^{-10} elektrostatische Einheiten. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Formel von EINSTEIN. Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 967; 147. 594; C. 1908. II. 3. 1711; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 269; C. 1909. I. 1843. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 477—79. [6/9.*])
LÖB.

W. Nernst, *Demonstrationsversuch über chemische Reaktionsgeschwindigkeit*. Die in der Acidi- u. Alkalimetrie verwendeten Indicatoren geben den Farbumschlag bei einer bestimmten Konzentration von H-, bzw. OH-Ionen; man kann diese Eigenschaft benutzen, um den Fortschritt des chemischen Umsatzes sichtbar zu machen. — Versetzt man eine Esterlösung mit etwas Alkali, so verschwindet der Alkalititer bald, und es tritt nach einiger Zeit ein immer zunehmender Säuretiter auf. Der Neutralitätspunkt wird in der Regel rasch erreicht, doch ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Esters sehr klein, wenn die stark verseifende Wrkg. der OH-Ionen und die schwach katalytische Kraft der H-Ionen auf ein Minimum reduziert sind. Nach Beobachtungen von HANDA durchläuft jedoch *Methylformiat* auch das Neutralitätsgebiet hinreichend rasch. — Bringt man zu 50 ccm ca. 0,001 n.-Ba(OH)₂ 1 ccm *Methylformiat*, so tritt nach Zusatz einer Spur *Phenolphthalein* fast momentane Entfärbung ein; bei *Lackmus*, *Cyanin*, *p-Nitrophenol*, *Methylorange* erfolgt der Umschlag (18°) nach ca. 1, 15, 30, 120 Min. — Zur Demonstration stellt man auf eine mit 3 Stufen versehene Etagère oben 5 Kölbchen, die keinen Esterzusatz erhalten, unten 5 Kölbchen mit den schwach angesäuerten Indicatoren; die auf der mittleren Stufe stehenden Kölbchen enthalten W., Alkali und Indicator u. werden gleichzeitig mit Ester beschickt. Die Farben der mittleren Kölbchen gehen dann mehr oder weniger rasch von der Nuance der oberen in die der unteren über. (Vgl. das folgende Referat.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3178—79. 25/9. [7/8.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
JOST.

M. Handa, *Zur Charakterisierung von Indicatoren*. (Vgl. das vorstehende Referat.) Um die Empfindlichkeit eines Indicators zu prüfen, muß man feststellen, bei welcher Konzentration an H- u. OH-Ionen der Farbumschlag erfolgt. Je näher die erforderliche H-Konzentration dem Werte 10^{-7} Mol./Liter liegt, desto mehr nähert sich der untersuchte Indicator einem „idealen“, dessen Umschlag beim wahren Neutralitätspunkte ($H' = OH' = 10^{-7}$) erfolgen würde. (Vgl. FELS, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 208; C. 1904. I. 1171.) Für die Verss. eignete sich *Methylformiat* am besten; *Methylacetat* verseift sich im alkal. Gebiete zwar sehr rasch, jenseits des Neutralpunktes aber zu langsam, ebenso *Chloraceton*, *Dichlorhydrin*, *Epichlorhydrin* und *Natriummethylsulfat*. Bei Verwendung von *Bernsteinsäure-* u. *Essigsäureanhydrid* verläuft die Hydrolyse auch im sauren Gebiete zu rasch. — Die Resultate eines Verss., der, wie im vorigen Ref. beschrieben, angesetzt wurde, sind

in einer Tabelle und einer Kurve veranschaulicht. Bei 14° verstreichen bis zur Erreichung der Umschlagsfarbe bei *Phenolphthalein* 0,133, *Lackmus* 1,25, *Methylrot* 4 (bezw. für die Mischfarbe 10,2), *Cyanin* 13, *p-Nitrophenol* 31,2 Min. und bei *Methylorange* mehrere Stdn. Somit wird die von FELS gefundene Reihenfolge der Indicatoren bestätigt; *Methylrot* folgt in seiner Empfindlichkeit unmittelbar dem Lackmus; *Cyanin* ist nur wenig unempfindlicher und liegt dem idealen Neutralpunkt noch weit näher als *p-Nitrophenol* oder *Methylorange*. — Ein zweiter, ähnlich angesetzter Vers. lieferte analoge Werte. — Etwas weniger genau verliefen die Verss. mit *Tropäolin*. Die FELSsche Charakterisierung wurde qualitativ bestätigt; eine quantitative Einordnung konnte nicht erzielt werden, weil einerseits die Umschlagszeiten von *Tropäolin* und *Phenolphthalein* einander zu nahe liegen, und weil andererseits *Tropäolin* ein nicht momentan ansprechender Indicator ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3179—82. 25/9. [7/8.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

E. Biron, *Über die Wechselwirkung der Stoffe in Lösungen*. Vorläufige Mitteilung. Vf. stellt sich die Aufgabe, die nicht chemischen Wechselwirkungen, welche zwischen den Komponenten einer Lsg. stattfinden, näher zu untersuchen. Dabei geht er von der Annahme aus, daß es derartige ideale Fl. gibt, deren Molekeln in Gemischen keine Wrkgg. aufeinander ausüben, und demnach die Eigenschaften ihrer gegenseitigen Lsgg. ein streng additives Verhalten aufweisen (*isofluide Fl.*). Zwischen den Lsgg. solcher isofluider Fl. und denen, deren Komponenten aufeinander chemisch einwirken, gibt es eine ununterbrochene Reihe von Übergangslsgg., deren Eigenschaften kleinere oder größere Abweichungen von der Additivitätsregel zeigen. Bei geringen Abweichungen der Eigenschaften von streng additivem Verhalten werden diese Abweichungen bestimmten einfachen Gesetzen unterworfen sein, deren Kenntnis gewisses Licht auf die Erscheinungen des reinen Isofluidismus werfen konnte.

Zur Ermittlung jener Abweichungsgesetze untersucht Vf. die physikalischen Eigenschaften der Gemische nicht assoziierter Fl., insbesondere solcher, welche dem Gesetze der korrespondierenden Zustände folgen. In vorliegender erster Mitteilung werden die dahinzielenden Dichtemessungen einer Reihe binärer Gemische organischer Fl. mitgeteilt und besprochen. Diese Messungen wurden sämtlich bei 20° nach der pyknometrischen Methode ausgeführt und die erhaltenen Zahlenwerte auf die D. des W. und auf Vakuum reduziert.

Bezeichnet man mit x u. $(1-x)$ die Gewichtsbeiträge der beiden Komponenten einer Lsg., mit v , v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Lsg., resp. ihrer beiden Bestandteile, so muß nach der Additivitätsregel $v = v_1 x + v_2 (1-x)$ sein, und da $v = \frac{1}{D}$ ist, wird $D = \frac{D_1 \cdot D_2}{D_2 x + D_1 (1-x)}$ sein. Die $D.D.$ von Gemischen nicht vollkommen isofluider Fl. werden mehr oder weniger von obiger Formel abweichen, wobei aber die beobachteten Abweichungen Δ , entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, in einer einfachen Beziehung zu dem Mischungsverhältnis der Komponenten stehen müssen. Vf. findet, daß wenn m_1 und m_2 die Molenzahlen dieser Komponenten bedeuten, so ist $\Delta = k m_1 m_2$, also:

$$D = \frac{D_1 D_2}{D_2 x + D_1 (1-x)} \pm k m_1 m_2.$$

Die Gültigkeit obiger Regel wurde bei folgenden binären Flüssigkeitsgemischen bestätigt gefunden, für die Vf. nachstehende Zahlenwerte von $D.D.$ und k -Werten anführt:

Gemische von:	Dichten der Komponenten bei 20°		k
	D ₁	D ₂	
1. Äthyljodid + Äthylacetat	1,9365	0,9006	- 0,0305
2. Benzol + Äthylchlorid	0,8787	1,2548	- 0,0097
3. Chlorbenzol + Brombenzol	1,1065	1,4960	- 0,0005
4. Benzol + Chlorbenzol	0,8790	1,1065	- 0,0010
5. Benzol + Brombenzol	0,8790	1,4960	+ 0,0003
6. Benzol + Toluol	0,8790	0,8661	- 0,0038
7. Toluol + Chlorbenzol	0,8661	1,1065	+ 0,0042
8. Toluol + Brombenzol	0,8661	1,4960	+ 0,0054
9. Benzol + Tetrachlorkohlenstoff	0,8790	1,5937	+ 0,0001
10. Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff	1,4867	1,5937	- 0,0065
11. Äthylchlorid + Äthylbromid	1,2551	2,1804	- 0,0024
12. Tetrachlorkohlenstoff + Chlorbenzol	1,5937	1,1065	+ 0,0065
13. Tetrachlorkohlenstoff + Brombenzol	1,5937	1,4960	+ 0,0086
14. Äthylacetat + Äthylformiat	0,9001	0,9175	- 0,0012
15. Äthylacetat + Methylacetat	0,9001	0,9346	- 0,0013
16. Methylacetat + Äthylformiat	0,9346	0,9175	+ 0,0001

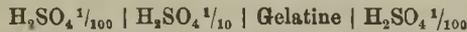
Dieselbe einfache Gesetzmäßigkeit der Abweichungen der *D.D.* binärer Flüssigkeitsgemische von der Additivitätsregel findet Vf. für weitere 11 Flüssigkeitspaare, deren *D.D.* von BROWN (Journ. Chem. Soc. London 39. 202) u. LINEBARGER (Amer. Chem. Journ. 18. 429) bestimmt waren. Sie scheint also für Gemische normaler Fl. allgemein gültig zu sein. Dementsprechend läßt sich die Abhängigkeit der Molekulare volumina v_{12} binärer Gemische normaler Fl. von deren Zus. x durch die allgemeine Formel $v_{12} = A + Bx + Cx^2$ ausdrücken, aus welcher folgt, daß der Differentialkoeffizient des Molekularvolumens nach der Zus. $\left(\frac{dv_{12}}{dx}\right)$ eine lineare Funktion der Zus. darstellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 569—86. 21/6. Petersburg. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

M. Padoa und L. Mervini, *Einfluß von Verunreinigungen auf die untere Grenze der Krystallisation.* Manche Substanzen besitzen ein „Krystallisationsfeld“, d. h. ein nach oben durch den F., nach unten durch die Temp. des Glasigamorphwerdens begrenztes Gebiet, in dem allein Krystallisation möglich ist, wobei natürlich vorausgesetzt ist, daß man vom fl. Zustande ausgeht. Zusatz eines Fremdkörpers erniedrigt den F. und die Krystallisationsgeschwindigkeit, während über die Verschiebung der unteren Krystallisationsgrenze von vornherein nichts ausgesagt werden kann. Die Vff. untersuchen das *Triphenylmethan*, das *Diacetylcotoin* und das *Salipyrim*. Das Triphenylmethan wird mit Benzophenon, Amylalkohol, Anilin, Apiol u. α -Naphthylamin gemischt, das Diacetylcotoin mit Benzophenon, Bromnitrobenzol, Apiol und Amylalkohol, das Salipyrim mit Benzophenon u. Bromnitrobenzol. In allen Fällen wird eine Erniedrigung der unteren Krystallisationsgrenze beobachtet. Die untere Grenze bleibt in den meisten Fällen für ein größeres Mischungsgebiet konstant; mitunter wird die Grenze proportional dem Zusatz immer weiter erniedrigt. Über den Einfluß der Eigenschaften des Zusatzes läßt sich noch nichts aussagen. Es scheint hauptsächlich auf die innere Reibung des entstehenden glasigen Gemisches anzukommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 58—63. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

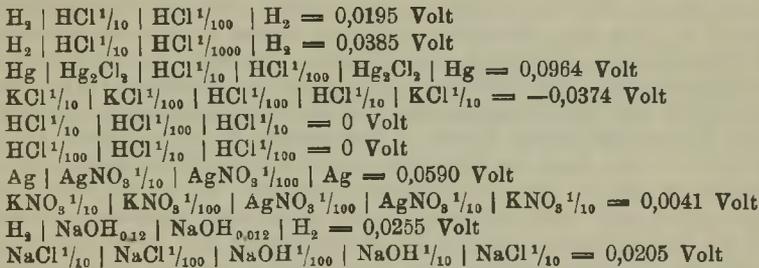
J. D. Van der Waals jr., *Das Gesetz der Anziehung elektrischer Ladungspaare.* (Vgl. REINGANUM, Physikal. Ztschr. 2. 241; Ann. der Physik [4] 10. 334;

SUTHERLAND, Philos. Magazine [6] 4. 625; C. 1903. I. 119.) Faßt man die *Moleküle als elektrische Ladungspaare* auf, u. wendet man die Theorie von BOLTZMANN u. GIBBS an, so muß die Kraft, mit der die Moleküle sich wechselseitig anziehen, mit der Entfernung r schneller variieren, als einer Proportionalität mit $1/r^7$ entspricht. Bezüglich der Ableitung und der Folgerungen müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 347 bis 353.) GROSCHUFF.

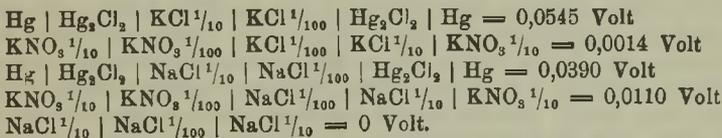
Nap. Cybulski und J. Dunin-Borkowski, *Einfluß von Membranen und Diaphragmen auf elektromotorische Kräfte*. Die Unters. der Kette:



führte CYBULSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1903. 622) zu der Meinung, daß der Strom, welcher in dieser Kette nach Einfügung der Gelatine eintritt, durch die herabgesetzte Wanderungsgeschwindigkeit des Kations verursacht wird. Derartige Ketten besitzen für die *Theorie der elektrischen Erscheinungen in tierischen Geweben* besondere Bedeutung, da man diese als Ströme auffassen kann, welche von den elektromotorischen Eigenschaften der in den lebenden Geweben vorhandenen oder unter gewissen Umständen erzeugten Lsgg. abhängen. Vf. untersuchten nun folgende Ketten bei 22°:



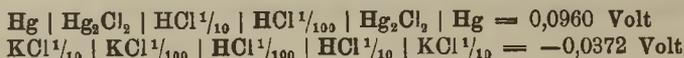
und fanden, daß durch Einschalten von Diaphragmen (*Fischblase, Eiweiß, Gelatine, Ton*) in diese Ketten die Überföhrungszahl des Anions fast immer (Ausnahme bildet nur *Pergamentpapier*) zunimmt. Vf. untersuchten ferner den Einfluß dieser Diaphragmen, sowie lebender und gekochter *Muskeln* (Bauchwand, Oberschenkel, *Musc. sartorius* vom Frosch) auf folgende Ketten bei 24°:



Die Meinungsverschiedenheiten zwischen HITTORF einerseits, BEIN, RIESENFELD und NEBST andererseits klären Vf. dahin auf, daß *Gelatine* die Überföhrungszahlen der Salze kaum beeinflusst, andere Kolloide und Membrane diese dagegen bestimmt beeinflussen (in analogen Ketten mit S. oder NaOH verändert *Gelatine* die EMK. sehr stark). Lebende Muskeln verhielten sich wie *Pergamentpapier* (Zunahme der EMK.), wenn der Strom die Muskelfaser in der Querrichtung durchströmte, dagegen wie *Gelatine* (Abnahme der EMK.), wenn er den Muskel in der Längsrichtung durchströmte. Bei Anwendung von NaCl werden die Veränderungen der Überföhrungszahlen nicht ausschließlich von dem als Diaphragma eingeschalteten Muskel, sondern auch von der EMK. des Muskelstromes bedingt;

je größer der Eigenstrom des Muskels, desto größer war der Unterschied der EMK. ein und derselben Kette bei entgegengesetzter Lagerung des Muskels. Bei Anwendung von KCl waren diese Unterschiede dagegen gering. Gekochte Muskeln zeigen keinen Eigenstrom.

Die Einschaltung von Muskeldiaphragmen in die folgenden Ketten:



ergab, daß der Muskel sich SS. gegenüber ähnlich wie Gelatine verhält und die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations herabsetzt; in der Flüssigkeitskette wird dabei die Stromrichtung umgekehrt. Daraus folgern die Vf. (im Gegensatz zu der bisher allgemein angenommenen Theorie von HERMANN), daß die EMK. des Muskels an einer anderen Stelle, als am Querschnitt oder am Orte der Gewebläsion zu suchen ist. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 660—89. April.) GROSCHUFF.

W. J. Müller, *Zur Passivität der Metalle. Thallium* geht als Anode in 0,1-n. NaOH bis zu Stromdichten von 0,35 Amp./qcm bei einem Potential von —0,75 Volt gegen die Dezinormalelektrode einwertig in Lsg. In 1-n. NaOH dagegen steigt das Potential bei 0,15 Amp./qcm auf ca. 0 Volt, die Stromstärke geht zurück, und das Thallium geht zweiwertig in Lsg. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke bedeckt sich die Elektrode vollständig mit braunem Oxyd, und es tritt Entw. von Sauerstoff u. Ozon ein. Ähnliche Verhältnisse wurden in verd. Schwefelsäure und in Natriumsulfatlsg. beobachtet. Das Thallium durchläuft also zwei verschiedene Passivitätszustände. Ihre Erklärung gelingt nach der Theorie des Vfs., nach der die Passivität aus dem Übergang einer niedrigerwertigen metallischen Modifikation in eine höherwertige besteht (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 755; C. 1906. I. 17). Die Passivität tritt ein, wenn die Stromdichte einen gewissen Wert erreicht hat. Durch Sättigung der Lsg. an dem sich bildenden Metallsalz, das an der Elektrodenoberfläche ausfällt, wird diese verringert und die Stromdichte vergrößert. Deshalb besteht ein Zusammenhang zwischen der *Passivierbarkeit und der Natur des Anions*. Es tritt um so eher Passivität ein, je schwerer l. das sich bildende Metallsalz ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 696—701. 15/9. [25/5.*] Aachen. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft — Mülhausen i. E.) SACKUR.

F. Haber und P. Krassa, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Eisenangriffs in der Erde durch vagabundierende Gleichströme von Straßenbahnen*. (Vgl. HABER und GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 49; C. 1906. I. 641 u. HABER und LIESE, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 829; C. 1907. I. 83.) Durch eine Reihe weiterer Beobachtungen und Verss. werden die in den ersten Abhandlungen entwickelten Anschauungen bestätigt und weitergeführt. Entgegen manchen irrthümlichen Auffassungen wird betont, daß ein Angriff von Eisenrohren in der Erde auch dann eintreten kann, falls die Potentialdifferenz, die zwischen dem Rohr u. der Straßenbahnschiene besteht, kleiner als 1 Volt ist, vorausgesetzt, daß die Leitfähigkeit des Erdreichs hinreichend groß ist. Auf die zahlreichen Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 705—12. 15/9. [8/8.] Karlsruhe. Inst. f. Physik. Chemie u. Elektrochem., Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Bergius und P. Krassa, *Die Angreifbarkeit von Eisen durch Wechselstrom und durch mehrfach umgepolten Gleichstrom*. (Vgl. vorst. Referat.) Da elektrische Straßenbahnen häufig mit Wechselstrom betrieben werden u. auch bei Gleichstrom bei Verwendung eines Mehrleitersystems Umpolungen stattfinden können, so wurde der Angriff von gußeisernen Röhren durch Wechselstrom und umgepolten Gleich-

strom untersucht. Die als Anoden dienenden Gasrohre wurden mit Leitungswasser als Elektrolyt beschickt, als Kathoden dienten eingehängte Platinspitzen. Durch Wechselstrom von 15—50 Polwechseln pro Sekunde wurde das Gußeisen so gut wie gar nicht angegriffen, Umpolungen von Gleichstrom bewirkten jedoch keine Schutzwirkg. gegenüber konstant gerichtetem Gleichstrom, falls die Stromwechsel nach längeren Zeitschnitten erfolgten. Es wurde weit mehr Eisen gel., als sich nach dem FARADAYschen Gesetz berechnen ließ, weil ein chemischer Angriff neben dem elektrolytischen einhergeht. Im stromlosen Zustand ist der rein chemische Angriff gering, die anodische Polarisation übt gewissermaßen eine Reizwirkg. aus, wahrscheinlich, weil dauernd neue Oberflächen gebildet werden. Unbearbeitete Rohre, die noch ganz oder teilweise mit einer Gußhaut bedeckt sind, werden weit weniger angegriffen als solche mit gereinigter Oberfläche, doch wird diese schützende Schicht allmählich durchfressen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 712—17. 15/9. [8/8.] Karlsruhe. Inst. f. Physik. Chemie u. Elektrochem., Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. Larguier des Bancel, *Untersuchungen über die elektrische Ladung der in Wasser oder elektrolytische Lösungen gehängten Gewebe*. Vf. bestimmte mit Hilfe des App. von PERRIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1388; C. 1903. II. 175) Vorzeichen und Größe der elektrischen Ladung, welche die Gewebe in Berührung mit W. oder elektrolytischen Lsgg. annehmen. Die Resultate waren folgende. Die gebräuchlichen Gewebe, wie Baumwolle, Wolle und Seide, werden in Berührung mit W. negativ geladen. In alkal. Fl. steigt die Stärke der Ladung, ohne daß das Vorzeichen sich ändert, dagegen nimmt die Stärke der Ladung in saurer Fl. ab, wobei selbst das Vorzeichen wechseln kann. Die Ggw. mehrwertiger Ionen beeinflusst die elektrische Ladung der Gewebe; insbesondere nimmt die in rein wss. oder alkal. Fl. negative Ladung in Ggw. positiver Ionen (Ca, Ba, Zn) ab und steigt andererseits unter dem Einfluß negativer Ionen (Sulfate, Ferrocyanate). Das Beizen der Baumwolle mit Tannin und dasjenige der Wolle mit $K_2Cr_2O_7$ übt auf die elektrische Ladung dieser Gewebe in W. keinen merklichen Einfluß aus. Das Färben ruft dagegen in gewissen Fällen eine Änderung der Ladung hervor. So nimmt die elektrische Ladung der Wolle beim Färben mit Methyleneblau bedeutend ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 316—19. [26/7.*]) DÜSTERBEHN.

P. Pascal, *Magnetische Eigenschaften des Kohlenstoffs und der organischen Verbindungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1290; 148. 413; C. 1909. I. 333. 1076.) Zuckerkohle, frei von Fe und H, erwies sich als diamagnetisch; die spezifische Empfindlichkeit betrug $-5,2 \cdot 10^{-7}$; sechsständiges Erhitzen im Vakuum auf helle Rotglut beeinflusste diese Eigenschaften nicht merklich. — Eine Prüfung der Frage, ob die diamagnetischen Elemente in ihren Verbb. ihre ursprünglichen magnetischen Eigenschaften behalten, ergab, soweit es sich um organische Verbb. handelt, eine Bestätigung des bereits von HENRICHSEN gemeldeten additiven Charakters dieser Eigenschaften, andererseits aber in gewissen Fällen auch eine nicht unbedeutliche Abänderung der HENRICHSENSchen Werte. In Übereinstimmung mit dem Gesetz der Additivität besitzen die Isomeren, soweit sich die Anzahl und Natur der Bindungen im Mol. nicht geändert hat, dieselbe spezifische Empfindlichkeit: *Isobutylaldehyd* $-6,59 \cdot 10^{-7}$, *Methyläthylketon* $-6,63 \cdot 10^{-7}$; *Phenylacetat* $-6,12 \cdot 10^{-7}$, *Methylbenzoat* $-6,08 \cdot 10^{-7}$; *Äthylanilin* $-7,38 \cdot 10^{-7}$, *Dimethylanilin* $-7,41 \cdot 10^{-7}$. Beim Übergang von einem primären zum sekundären und tertiären Derivat scheint der Diamagnetismus jedoch schwach zu steigen: *Äthylbutylketon* $-7,10 \cdot 10^{-7}$, *Äthylisobutylketon* $-7,17 \cdot 10^{-7}$, *tertiäres Äthylbutylketon* $-7,20 \cdot 10^{-7}$; *Äthylanilin* $-7,38 \cdot 10^{-7}$, *Dimethylanilin* $-7,41 \cdot 10^{-7}$.

Bezeichnet man mit Molekular- und Atomempfindlichkeit das Prod. aus der

spezifischen Empfindlichkeit und dem Mol.-Gew., bzw. At.-Gew., so ist die Molekularempfindlichkeit durch die Summe der Atomempfindlichkeiten gegeben. Für die aus diamagnetischen Elementen gebildeten organischen Verb. lassen sich die Molekularempfindlichkeiten unter Zugrundelegung folgender Werte berechnen: C = $-62,5 \cdot 10^{-7}$, Cl = $-209,5 \cdot 10^{-7}$, Br = $-319 \cdot 10^{-7}$, J = $-465 \cdot 10^{-7}$, H = $-30,5 \cdot 10^{-7}$, N = $-53 \cdot 10^{-7}$. Doppelbindungen in einer offenen Kohlenstoffkette verringern den Diamagnetismus beträchtlich, indessen äußern, wenn mehrere Doppelbindungen im Mol. vorhanden sind, nur die beiden ersten einen merklichen Einfluß. Analog verhalten sich die Polymethylenreihen. *Octylen*, gefunden: $-932 \cdot 10^{-7}$, berechnet ohne Doppelbindungen: -988 , *Dimethyl-2,4-hexadien-2,4*, gefunden: $-814 \cdot 10^{-7}$, berechnet: -927 , *Dimethyl-2,6-nonatrien-2,6,8*, gefunden: $-1233 \cdot 10^{-7}$, berechnet: -1336 . Die *Benzolverb.* verhalten sich in dieser Beziehung im Sinne der CLAUSSENSchen Formel, als ob sie keine Doppelbindungen, sondern tertiäre Kohlenstoffatome enthielten; man muß für jeden Benzolkern zum berechneten Wert 15 Einheiten hinzurechnen.

Der Eintritt einer Sauerstoffgruppe in das Mol. ruft eine beträchtliche Verschiebung hervor. Gibt man jedoch dem O eine mit seiner Funktion wechselnde Atomempfindlichkeit, so gilt auch hier das Gesetz der Additivität noch vollständig. Eine Anhäufung von Halogen an dem gleichen oder v. Kohlenstoffatom ruft, vor allem in den ersten Gliedern der homologen Reihen der aliphatischen Verb., eine teilweise Maskierung des Diamagnetismus des Halogens hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 342—45. [2/8.*].) DÜSTERBEHN.

B. Osgood Peirce, *Über die magnetischen Eigenschaften einer auffallend reinen Probe weichen norwegischen Eisens bei hohen Erregungen*. Ein aus weichem norwegischen Eisen hergestellter Elektromagnet zeigte eine weit unter dem erwarteten Wert liegende Wirksamkeit. Die chemische Zus. gab keine Erklärung dieser Tatsache, da sich das Fe als außerordentlich rein erwies. Die magnetische Permeabilität bei starken magnetisierenden Feldern war außergewöhnlich groß. Es werden die Resultate der Permeabilitätsbest. und der sich hierbei ergebende Grund für das Versagen des Elektromagneten ausführlich besprochen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 1—8. Juli. Cambridge, Mass., The JEFFERSON Laboratory.)

BUGGE.

William Sutherland, *Die Ionen in Gasen*. Die Theorie der Gasionen muß einer Revision unterworfen werden. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Gasionen aus vielen Molekeln bestehen, weil sie nur langsam diffundieren. Für ihre Bewegung gelten aber ähnliche Gesetze wie für die Ionen in Elektrolyten (vgl. SUTHERLAND, Philos. Magazine [6] 14. 1; C. 1907. II. 1144), d. h. es kommt zu der gewöhnlichen inneren Reibung eine neue Art Viscosität hinzu, die durch die elektrische Ladung der Ionen bedingt wird. Aus den Verss. von PHILLIPS (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 167; C. 1906. II. 1155), welche die Theorie des Vfs. bestätigen, geht hervor, daß die Ionen in den einfachen Gasen wie in den Lsgg. aus einem geladenen Atom bestehen. Auch die Formel für die Wiedervereinigung der Ionen muß korrigiert werden, nämlich in der bekannten Bezeichnungsweise zu

$$-\frac{dN}{dt} = A \cdot N^2.$$
 Es können allerdings auch Fälle auftreten, in denen

die kleinen Ionen sich durch Molekularanziehung mit einer größeren Zahl von Molekeln umgeben. Dann gelten wieder andere Bewegungsgleichungen, die durch Verss. von POLLOCK bestätigt werden (Austr. Association for the Advancement of Science 1909). (Philos. Magazine [6] 18. 341—71. September. [Juni.] Melbourne.)

SACKUR.

Maurice de Broglie und L. Brizard, *Über den physikalischen Ursprung der Elektrizitätserregung bei chemischen Reaktionen*. Im Anschluß an ihre früheren Beobachtungen über geladene Dämpfe (S. 254) gelangen Vff. zu der Ansicht, daß die Ladung eine physikalische Ursache hat und nicht durch chemische Rkk. entsteht. Sie finden, daß die Dämpfe geladen sind, wenn ein Durchbrechen der Oberfläche eines Kristalles oder einer Fl. stattfindet, und zwar unabhängig davon, ob gleichzeitig eine Rk. sich abspielt oder nicht. Als Beispiele führen sie an, daß die Vereinigung von HCl u. NH₃ ebenso ohne Ladung der Dämpfe verläuft, wie die Zers. amorpher Substanzen PbCO₃ und HgO. Hingegen genügt es, kristallisierte Salze, wie NaCl, KCl, KBr, KJ ohne Zers. zu erwärmen, bis eine Zersplitterung der Kristalle eintritt, um geladene Dämpfe zu erhalten. Daß O aus amorphem Ag₂O geladen ist, führen Vff. auf die B. des metallischen Ag zurück, das für sich beim Erhitzen geladene Dämpfe abgibt. Ebenso geben Gase aus Fl. nur dann geladene Dämpfe, wenn bei ihrer B. die Oberfläche der Fl. zerrissen wird, z. B. wenn SO₂ in W. geworfen wird, während beim Zerfließenlassen von SO₂ an der Luft keine Ladungen auftreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1596—98. [14/6.*.]) LÖB.

Maurice de Broglie, *Studien über die Gassuspensionen*. Die Theorie, die App., Meßmethoden und Resultate, die in früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1010; Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 5; C. 1909. I. 975; ferner S. 94. 254 u. vorsteh. Ref.) bereits mitgeteilt sind, stellt Vf. zusammenfassend dar. (Le Radium 6. 203—9. Juli. [29/6.]) LÖB.

P. Pawlow, *Über den Dampfdruck der Körper fester Stoffe*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1022; C. 1908. II. 1976.) Aus der CLAPEYRON CLAUDEUS-schen Gleichung läßt sich für den Dampfdruck kleiner u. großer Körner desselben Stoffes folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{d \ln \frac{p}{\pi}}{dT} = \frac{Q_p - Q_\pi}{2 T^2}$$

in welcher p dem Dampfdruck kleiner, π dem Dampfdruck großer Körner und Q_p und Q_π die entsprechenden molekularen Verdampfungswärmen dieser Körner bedeuten. Da $Q_p - Q_\pi < 0$ ist, so ist auch:

$$\frac{d \ln \frac{p}{\pi}}{dT} < 0,$$

d. h. das Verhältnis $\frac{p}{\pi}$ ändert sich mit steigender Temp., u. die Dampfdrucklinien der Kornarten schneiden sich in einem reellen Punkte, welcher unterhalb oder oberhalb der Dampfdrucklinie der fl. Phase liegen kann.

Mkr. Beobachtungen, die Vf. über das Verhalten kleiner Körner (1—2 μ) von Diphenylmethan, Triphenylmethan, Jodoform, Dibenzil, Menthol, Salol, Guajacol und Azoxyphenetol angestellt hatte, haben ergeben, daß bei Zimmertemp. (13—15°) die kleinsten Körner aller dieser Stoffe einen größeren Dampfdruck als entsprechende große Körner derselben aufweisen und deshalb auch schneller oder langsamer aus dem Gesichtsfelde wegsublimieren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 679—84. 21/6. Odessa. Realschule.) V. ZAWIDZKI.

P. Pawlow, *Über das Verhältnis der Oberflächenmodifikationen fester kristallinischer Stoffe und über die Natur flüssiger Kristalle*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Angesichts der Tatsache, daß verschieden große Körner desselben festen Stoffes ver-

schiedene physikalisch-chemische Eigenschaften u. somit auch verschiedene Inhalte der Oberflächenenergie aufweisen, betrachtet Vf. diese kleinen und großen Körner als gewisse Art polymorphe Modifikationen. Beide Modifikationen gehen ineinander bei einer bestimmten Temp. (Umwandlungstemp.) über, die unterhalb oder oberhalb ihrer Schmelztemp. liegen kann. Im ersten Falle hat man mit monotropen, im zweiten mit enantiotropen Körnern zu tun. Die monotropen bilden oberhalb ihrer Umwandlungstemp. ein Aggregat ultramikroskopischer Krystallindividuen, die ihrem physikalischen Verhalten nach einer anisotropen Fl. ähneln. Vf. spricht die Ansicht aus, daß dieser ultramikroskopische Krystallstaub die sog. *flüssigen Krystalle* darstellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 685—88. 21/6. Odessa. Realschule.)

V. ZAWIDZKI.

Hans Happel, *Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn Rudolf: „Die Edelgase und die Zustandsgleichung“*. Der Vf. weist die Einwände, die RUDOLF (S. 497) gegen seine Zustandsgleichung erhoben, zurück und legt dar, daß die verbesserte VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung alle brauchbaren, auf die Verdampfungskurve der Edelgase bezüglichen Messungen befriedigend wiedergibt. (Ann. d. Physik [4] 30. 175—81. 31/8. [22/7.] Tübingen.) SACKUR.

H. Dember, *Erzeugung positiver Strahlen durch ultraviolettes Licht*. Der Ursprung der positiven Strahlen ist noch nicht geklärt. Manche Forscher sind der Ansicht, daß sie aus dem die Entladungsröhre füllenden Gase herkommen, andere behaupten, daß sie von der Kathode ausgeschleudert werden und durch Stoßionisation oder auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ihre Ladung erhalten. Zur Klärung dieser Frage setzt der Vf. seine früheren Verss. über lichtelektrische Kanalstrahlen mit verbesserter Versuchsanordnung fort (Ann. d. Physik [4] 26. 503; C. 1908. II. 378). Es ergab sich, daß beim lichtelektrischen Phänomen nicht nur Elektronen, sondern auch positive Strahlen auftreten. Die ersteren überwiegen, so daß eine positive Ladung zurückbleibt. Die positiven Strahlen zerfallen in zwei Arten: die inneren bestehen aus Metallionen und verlassen das Metall mit Geschwindigkeiten zwischen 0 und 5 Volt. Äußere positive Strahlen entstehen durch den Zusammenstoß von mit größerer Geschwindigkeit abgeschleuderten Elektronen mit Gasmolekeln. — Die beim Photoeffekt auf der Platte zurückbleibende positive Ladung bremst die Geschwindigkeit der negativen Elektronen, bis sie gleich der der positiven Ionen wird. Im scheinbaren Ruhezustand verlassen also gleichviel positive wie negative Ladungen das Metall. (Ann. d. Physik [4] 30. 137—65. 31/8. [27/7.] Dresden. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Über die Existenz von Lagedissymmetrien bei der magnetischen Zerlegung der Absorptionsbanden eines einachsigen Krystalls, wenn die Beobachtung parallel zu den Kraftlinien des Feldes und zur optischen Achse des Krystalls erfolgt*. Bei der Fortführung früherer Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 14; C. 1909. I. 1793) hat der Vf. folgende Resultate gefunden: In einem Magnetfeld parallel zur optischen Achse und parallel zum Lichtbündel zeigen die meisten Banden des *Xenotims* eine *Lagedissymmetrie*; die Mitte des Hauptdupletts sowohl wie die Mitte des zweiten Dupletts erscheinen in bezug auf die ursprüngliche Bande verschoben, und zwar nach beiden Richtungen hin. Die Größenordnung der Lagedissymmetrien des Hauptdupletts wurde bei der Temp. der fl. Luft bestimmt. Das Studium dieser Verschiebungen wurde ermöglicht durch die Anwendung eines sehr starken Feldes (34000 Gauß). Die Dissymmetrie scheint rasch mit zunehmender Feldstärke zu wachsen. Auch wurde eine Dissymmetrie der Intensität bei den Banden der Krystalle beobachtet. Die Übereinstimmung dieser Resultate mit den von DUFOUR für die Emission von Dämpfen gefundenen Tatsachen (vgl. S. 332)

ist für die Verallgemeinerung der beobachteten Phänomene von größter Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 200—2. [19/7.*])
BUGGE.

F. Bock, *Die elektrische Reduktion des Aluminiums. Ein Laboratoriumsexperiment.* Es wurden die Bedingungen zur elektrischen Darst. von Al aus einem Gemisch von Kryolith u. 20% seines Gewichtes Al_2O_3 im Kleinen festgestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1309—11. 25/6.; Elektrochem. Ztschr. 16. 125—29. August. Elektrochem. Inst. d. Massachusetts Inst. of Technol.)
HÖHN.

Anorganische Chemie.

Mirosław Kernbaum, *Zersetzung des Wassers durch ultraviolette Strahlen.* (Vgl. S. 1204.) Die Verss. des Vfs. zeigen, daß *ultraviolette Strahlen* das Wasser in gleicher Weise zersetzen wie die β -Strahlen des Ra. Die Zersetzung erfolgt ebenfalls nach: $2H_2O_2 = H_2O_2 + H_2$. Das Auftreten von *Wasserstoffperoxyd* erklärt die sterilisierende Wrkg. der ultravioletten Strahlen gegenüber Wasser und Milch. Die Ursache der Zers. des W. durch ultraviolette Strahlen dürfte im HERTZschen Effekt zu suchen sein. Diese Resultate stehen im Einklang mit der schon längst gemachten Beobachtung, daß sich H_2O_2 im Regenwasser und im Schnee findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 273—75. [26/7.*]; Le Radium 6. 225—28. August. [28/7.*] Paris, Fac. des sciences Lab. CURIE)
BUGGE.

E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, *Anodische Bildung von Wasserstoffperoxyd.* Bei der Elektrolyse von Natronlauge wechselnder Konzentration konnte bei allen Temp. bis -25° eine B. von H_2O_2 nicht bemerkt werden; bei Verwendung von Kalilauge dagegen ließ sich in dem ganzen untersuchten Temperaturintervall von 0 bis -60° das Auftreten von H_2O_2 nachweisen. Vff. beschreiben eingehend die Ausführung des Vers. Wegen des durch die tiefe Temp. verursachten hohen Widerstandes arbeitete man mit 220 Volt (0,05 Amp.). Nach 2 Stdn. wurde die Elektrolyse unterbrochen und die Anodenlsg. mit Titanschwefelsäure wie auch mit $H_2SO_4 + KMnO_4$ untersucht. Aus der tabellarischen Zusammenstellung der mit KOH erzielten Ergebnisse geht hervor, daß, wenn auch mit schlechter Stromausbeute, doch in merklichem Betrage H_2O_2 an der Anode gebildet wird; das Optimum liegt bei -40° . — Die Erscheinung, daß NaOH kein H_2O_2 liefert, läßt sich dadurch erklären, daß NaOH das H_2O_2 katalytisch stärker zers. als KOH (was experimentell nachgewiesen wurde), und ferner dadurch, daß das Potential des Platins in KOH höher ist als in NaOH. — Bei den Verss. wurde gleichzeitig eine Gelbfärbung der Anodenlösung beobachtet (B. von ozonsaurem Kalium). Daß die B. des H_2O_2 nicht etwa durch die Zers. des ozonsauren Kaliums hervorgerufen sein kann, folgt daraus, daß dieses (durch Einleiten von Ozon in KOH hergestellte) Salz bei seiner Zers. keine nennenswerte Menge H_2O_2 bildet. — Verwendet man bei obigen Verss. eine Nickelanode, so bleibt die B. von H_2O_2 aus; auch erfolgt keine Gelbfärbung der Anodenlsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2977 bis 2981. 25/9. [30/7.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt.)
JOST.

Charles Austin Tibbals jr., *Untersuchung der Telluride.* Die Telluride von Kalium und Natrium sind zuerst von DAVY (Phil. Trans. Roy. Soc. 27. 16) durch direkte Vereinigung der Elemente u. durch Reduktion von Gemischen aus Alkali-carbonat und Telluroxyd mit C, später von BEZELIUS durch Einw. von Tellurwasserstoff auf fixe Alkalien dargestellt worden. HUGOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 299; C. 99. II. 580) erhielt Natrium- und Kaliumtellurid durch Einw.

von Te auf Lsgg. der Ammonium-Alkalilegerungen in fl. NH_3 und schreibt ihnen die Formeln R_2Te u. R_2Te_3 zu. Telluride der Schwermetalle sind bisher nur auf trockenem Wege, entweder durch direkte Vereinigung der Elemente in einer inaktiven Atmosphäre oder durch Reduktion der Tellurite dargestellt worden. Die Alkalitelluride sind sehr unbeständig und zers. sich bei Berührung mit der Luft sofort unter B. von freiem Te. Aus diesem Grunde müssen Unterss. mit Lsgg. in einer O-freien Atmosphäre ausgeführt werden. Hierauf ist es zurückzuführen, daß die Zus. der Telluride u. ihr Verhalten in wss. Lsgg. noch nicht genau festgestellt sind. Vf. hat *Telluride der Schwermetalle* auf nassem Wege, d. h. durch doppelte Umsetzung von Lsgg. der Alkalitelluride mit Schwermetallsalzen in einer H-Atmosphäre dargestellt. Die zur Darst. der Lsgg. und zur Ausführung der Fällungen im H-Strome benutzte Apparatur ist im Original beschrieben und abgebildet.

Die *Alkalitelluride* wurden aus den Elementen durch Zusammenschmelzen im H-Strome in einem ROSE'Schen Tiegel dargestellt. Na und Te vereinigen sich bei ca. 250° mit explosiver Heftigkeit. Verwendet man gleiche Mengen Te und Na, oder mehr Na als Te und erhitzt nach der Vereinigung der Elemente stark, bis der Überschuß von Te und Na vertrieben ist, so erhält man nach dem Erkalten im H-Strome ein bronzefarbiges Tellurid, das an trockner Luft ziemlich beständig ist. Aus wss. Lsg., die unter Ausschluß von Luft dargestellt und konz. worden ist, scheidet es sich in farblosen, stark wasserhaltigen Krystallen aus, deren Zus. durch Best. des Verhältnisses Na : Te als Na_2Te ermittelt wurde. Beim Zusammenschmelzen von Na und viel überschüssigem Te im H-Strome entsteht eine metallglänzende, krystallinische Substanz, die sich in W. unter B. einer roten Lsg. u. zurückbleibendem Te löst. Aus der wss. Lsg. scheidet sich beim Eindampfen das normale Tellurid aus. In einer Natriumtelluridlsg. löst sich Te unter B. von *Natriumpolytellurid*, aber nicht in größerer Menge, als der Formel Na_4Te_3 entspricht. Na_4Te_3 krystallisiert als solches nicht aus, sondern spaltet sich beim Eindampfen der Lsg. in Na_2Te u. Te. *Kaliumtellurid*, K_2Te , krystallisiert aus wss. Lsg. nicht aus, wird aber aus konz. Lsgg. durch A. gefällt. *Zinktellurid*, $\text{ZnTe} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist, frisch gefällt, gelbgefärbt und wird beim Trocknen braun. Das wasserfreie Tellurid ist dunkelrot. *Kadmiumtellurid*, CdTe , fällt als kastanienbrauner Nd., der beim Trocknen fast schwarz wird. *Nickel* gibt ein schwarzes Tellurid, $\text{Ni}_2\text{Te}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das beim Erhitzen im H-Strome in NiTe übergeht. *Kobalt* bildet ein in Zus. u. Eigenschaften dem Nickeltellurid entsprechendes Tellurid. *Bleitellurid*, $\text{Pb}_2\text{Te}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wird beim Erhitzen unter B. von PbTe , W. und Te zers. *Silbertellurid*, Ag_2Te , wird aus Natriumtelluridlsg. durch Silberacetatlg. gefällt. *Kupfer* bildet zwei Telluride, CuTe und Cu_2Te_3 , die aus Lsgg. von Na_2Te , bzw. Na_4Te_3 , gefällt werden. Ein Tellurid des *Arsens* wird durch Fällung gebildet u. ist l. in überschüssiger Na_4Te_3 -Lsg., was für die Existenz eines den Sulfosalzen entsprechenden Tellurosalses spricht. *Quecksilbertellurid* wird aus HgCl_2 -Lsg. gefällt, reagiert aber leicht mit überschüssiger HgCl_2 -Lsg. unter B. von Hg_2Cl_2 und Tellurchlorid. Aus Lsgg. von AuCl_3 wird Gold, aus Lsgg. von PtCl_4 Pt durch Natriumtellurid gefällt, während Te als TeCl_4 in Lsg. geht. Bei Einw. von Natriumtellurid auf Ammoniummolybdat und auf Natriumwolframat scheinen Tellurosalze zu entstehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 902—13. Ang. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

W. Nernst, *Die chemische Konstante des Wasserstoffs und seine Affinität zu den Halogenen*. Mit Hilfe des vom Vf. aufgestellten Wärmetheorems kann man die Affinität des Wasserstoffs zu den Halogenen aus den Bildungswärmen, den spezifischen Wärmen und den chemischen Konstanten berechnen (vgl. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906. 1; C. 1906. II. 397). Der früher für die chemische Konstante des H_2 gegebene Wert 2,2 ist offenbar zu hoch. Aus dem Parallelis-

mus, der zwischen den chemischen Konstanten und den TROUTON'schen Konstanten besteht, kann gefolgert werden, daß die chemische Konstante des $H_2 = 1,6$ ist. Nunmehr lassen sich aus den in der Literatur vorliegenden Daten für die Dissoziationskonstanten der Halogenwasserstoffe (in Halogen und Wasserstoff) die folgenden Gleichungen berechnen:

$$\begin{aligned} \text{für HCl. . . . log } K &= \frac{-9554}{T} + 0,553 \log T - 2,42, \\ \text{,, HBr. . . . log } K &= \frac{-5223}{T} + 0,553 \log T - 2,72, \\ \text{,, HJ log } K &= \frac{-540,4}{T} + 0,503 \log T - 2,35. \end{aligned}$$

Für hohe Temp. muß eine Korrektur angebracht werden, die der Dissoziation der Halogene in die Atome Rechnung trägt. Die Formeln stehen mit den experimentellen Ergebnissen, die zum großen Teil im Institut des Vfs. gewonnen worden sind, in ausgezeichneter Übereinstimmung. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 687—91. 15/9. [25/5.*] Aachen. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Berlin.) SACKUR.

Alfred Coehn und Alexandra Wassiljewa, *Über das Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs*. Anschließend an die Unters. über die Einw. des Lichtes auf die Rk.: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (COEHN, BECKER, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 549; C. 1907. II. 878) haben Vff. das photochemische Verhalten des HCl studiert. Das gewöhnliche Dunkelgleichgewicht des HCl liegt praktisch bei quantitativer Salzsäurebildung; dieses Gleichgewicht läßt sich ohne Licht herstellen, indem man als Katalysator Kohle benutzt. Bei dem SO_2 -O-Gemisch stellt sich im Licht ein neues Gleichgewicht ein; das Licht beschleunigt einerseits die Vereinigung der Komponenten katalytisch, leistet aber andererseits an dem im Dunkelgleichgewicht befindlichen System eine Arbeit, nämlich eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Komponenten, deren Größe von der Lichtstärke abhängig ist. In Voraussetzung des analogen Verhaltens des Wasserstoff-Chlorgemisches untersuchte man, ob HCl in starkem Licht in H und HCl zerlegt wird.

Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche Quecksilberquarzlampe; das HCl-Gas wurde durch ein 20 cm langes, 0,5 cm weites Quarzrohr in etwa 2 cm Entfernung an dem Lampenrohr vorbeigeführt u. dann in eine KJ-Lsg. geleitet. Damit durch das Tageslicht keine Wiedervereinigung des etwa entstandenen H und Cl erfolgt, ist das die Gase abführende Glasrohr geschwärzt. Um die Rk.:



zu verhindern, muß das Gas luftfrei sein. Das nicht in der KJ-Lsg. absorbierte Gas wurde in einem Explosionsaudiometer aufgefangen. Es zeigte sich, daß im Licht eine weitgehende Zerlegung des HCl erfolgt; bereits nach 15 Min. hatten sich 1,5—2 ccm H_2 im Audiometer angesammelt. Dabei hatte das strömende, bestrahlte Gas fast Zimmertemp. Nur im ultravioletten Licht geht indessen die Rk. merklich vor sich; wenn das Licht Glas passiert, so findet keine Zers. statt; ebenso verhindert Uviolglas (für größere Wellenlängen durchlässig) die Zers.; die Rk. erfolgt nur in den vom Quarz durchgelassenen Wellenlängen. — Für die quantitative Unters. wurde die l. c. beschriebene Quarzlampe benutzt; in dem austretenden Gase bestimmte man HCl, Cl und H. — Die Rk. eignet sich auch als Vorlesungsvers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3183—86. 25/9. [28/7.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.)

JOST.

Georg Kaßner, *Über das Verfahren der Darstellung von Jodwasserstoff mittels Bariumperoxyd, Jod und schwefliger Säure.* Der Vf. prüfte die von BODROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 279; C. 1906. I. 732) mitgeteilte Darst. von Jodwasserstofflsgg. Fein zerriebenes Jod gibt mit der berechneten Menge von käuflichem BaO_2 , das mit W. angerieben ist, unter O-Entw. BaJ_2 . Dessen Lsg., von BaCO_3 u. überschüssigem BaO_2 abfiltriert, gibt mit der ursprünglichen Menge Jod versetzt u. dann mit SO_2 -Gas behandelt, einen Nd. von BaSO_4 unter allmählicher Entfärbung der braunen Lsg. Wird die ganz farblos gewordene Lsg. erhitzt (zwecks Vertreibung von überschüssiger SO_2), so färbt sich die Fl. wieder. Bei der Dest. der Lsg. geht bei 127° eine Fl. von konstant 55% HJ-Gehalt über. Dabei tritt jedoch neben starker B. von Joddämpfen der Geruch nach H_2S auf, und im Kühler setzt sich amorpher S ab. Letzterer dürfte aus H_2S u. J entstanden sein. Der H_2S aber rührt von einer Zers. von Bariumsulfat her, das neben HJ durch SO_2 aus BaJ_2 entstanden war. Erhitzt man z. B. Natriumsulfit mit der 55%ig. destillierten HJ, so bilden sich reichlich S u. J, und es tritt H_2S -Geruch auf. Also ist auch die nicht hochkonz. HJ ein so kräftiges Reduktionsmittel, daß Sulfite durch sie bis zu H_2S reduziert werden können. — Der Destillationsrückstand enthält bemerkenswerte Mengen von Ba-Salzen.

Nach dem Verf. von BODROUX läßt sich danach eine reine, verd. HJ-Lsg. nicht erzielen, selbst bei vorsichtiger Dosierung von SO_2 , man wird schließlich zur Dest. schreiten müssen, besonders da das technische Bariumperoxyd nicht gehaltreich u. rein genug ist. (Apoth.-Ztg. 24. 562—63. 4/8. Pharmaz. Abt. d. chem. Inst. d. Univ. Münster.)

BLOCH.

Arthur Stähler, *Über die Einwirkung von Calciumoxyd auf Hydrazinhydrat.* Bringt man in einer Kupferblase Hydrazinhydrat mit Calciumoxyd (aus Marmor) zusammen, so tritt lebhaftere Erwärmung auf 120° ein; nach einiger Zeit zerfällt die heftig aufgeblähte M. zu einem trockenen Pulver. Unterwirft man jetzt aus dem Ölbad der Dest., so geht bei 145 — 150° noch fast nichts über; alsdann gewinnt man mehrere Fraktionen Hydrazin (Kp. 113 — 114°), die mit steigender Temp. NH_3 -reicher werden. — Bei der Rk. zwischen Hydrazinhydrat u. CaO bildet sich entweder eine feste Lsg. oder eine Verb. $\text{Ca}(\text{ON}_2\text{H}_2)$, die bei mäßigen Temp. in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und N_2H_4 dissoziiert. — Die Methode dürfte sich bisweilen zur Darst. von Hydrazin eignen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3018—19. 25/9. [2/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

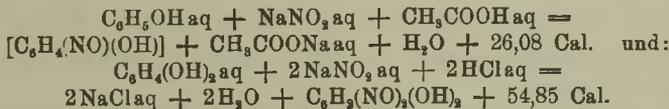
Wojciech Świątosławski, *Thermochemie der salpetrigen Säure.* (Forts. von Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1257. 1692; 41. 337; C. 1909. I. 498. 979; II. 676.) In vorherigen Mitteilungen hatte Vf. die thermochemischen Zahlendaten über die Verbrennungswärmen organischer Verb. einer algebraischen Analyse unterworfen und auf Grund derselben die Bildungswärmen einzelner Atombindungen (thermochemische Charakteristiken) berechnet. Aus dem Vergleich der Größen jener thermochemischen Charakteristiken bestimmter Atombindungen in homologen Reihen ergab sich dann eine Einteilung dieser Bindungen in gesättigte und ungesättigte. Die Bildungswärmen gesättigter Bindungen sind konstant, diejenigen ungesättigter wachsen mit steigendem Mol.-Gew. der fraglichen Verb. und werden außerdem durch die Struktur beeinflusst. Es findet also in den Molekeln organischer Verb. eine dynamische Beeinflussung der einzelnen Atombindungen durch die nächstliegenden Atome und Atomgruppen statt.

Zur Bekräftigung dieser aus der Analyse der Bildungswärmen gezogenen Schlüsse wendet sich Vf. der thermochemischen Unters. einiger allgemeiner Rkk. zu, deren Wesen im Ersatz einer gesättigten Bindung durch eine bestimmte

ungesättigte besteht. Wenn $(X - Y)$ eine gesättigte und $(X - Z)$ eine ungesättigte Bindung darstellt, so lassen sich derartige Rkk. schematisch durch die Gleichung: $R(X - Y) + (Z - U) = R(X - Z) + (Y - U) + Q$ ausdrücken, in welcher R einen KW-stoffradikal bedeutet. Wird der calorimetrische Effekt einer solchen Rk. für Verbb. derselben homologen Reihe bestimmt, für welche $R_1 < R_2 < R_3 \dots$ ist, und ordnen sich die beobachteten Wärmetönungen zu einer Reihe $Q_1 < Q_2 < Q_3 \dots$, so ist damit das Wachsen der Bildungswärmen der fraglichen Atombindung $(X - Z)$ mit steigendem Mol.-Gew. direkt und eindeutig bewiesen. Eine solche allgemein anwendbare und calorimetrisch verwertbare Rk. stellt die Einw. der salpetrigen S. auf Amine, Phenole und andere organische Verbb. dar. Sie läßt sich bequem in dem THOMSENSCHEN Calorimeter verfolgen, wurde auch vom Vf. und seinen Mitarbeitern studiert, und zwar wurde:

1. mit S. Stschegolew die *Lösungs-, Neutralisations- und Zersetzungswärme der salpetrigen Säure* selbst bestimmt. Vf. fanden die Lösungswärme von NaNO_2 in W. zu $-3,55$ Cal., die Neutralisationswärme von HNO_2 zu $+10,25$ Cal. (gegenüber von $10,5$ Cal. von BERTHELOT) und die Zersetzungswärme von HNO_2 bei langsam verlaufender Zers. gleich Null.

2. Mit E. Skrzyszewski wurde die *Einw. der salpetrigen Säure auf Phenole* studiert, und zwar auf *Phenol* und *Resorcin*. Diese Rkk. ergaben folgende Wärmetönungen:



Außerdem wurde die molekulare Verbrennungswärme des *Dinitrosoresorcins* bei konstantem Volumen zu $646,0$ Cal. und bei konstantem Druck zu $647,2$ Cal. gefunden. Schließlich fanden Vf. die *Bildungswärme von HNO_2* gleich $4,0$ Cal. gegenüber $4,2$ Cal. von BERTHELOT.

3. Mit W. Osmalski untersuchte Vf. die *Einw. der salpetrigen Säure auf tertiäre aromatische Amine*. Das Studium dieser Rk. bietet ein besonderes theoretisches Interesse wegen der herrschenden Meinungsverschiedenheit über die Struktur der Nitrosamine, denen bekanntlich die beiden Strukturformeln:

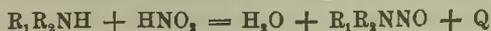


zugeschrieben werden. Bei Einw. eines Überschusses von *Dimethylanilin auf festes NaNO_2* wurde folgende Wärmetönung beobachtet:

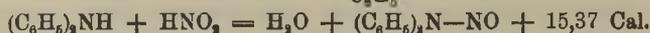
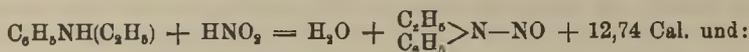


und unter Berücksichtigung der Unterschiede der Neutralisationswärmen $22,01$ Cal. Die molekulare Verbrennungswärme des *Nitrosodimethylanilins* bei konstantem Volumen war $1123,5$ Cal., bei konstantem Druck $1122,9$ Cal., und die korrespondierenden Werte für das *Chlorhydrat des Nitrosodimethylanilins* $1120,5$ Cal., resp. $1119,6$ Cal. Da der Unterschied dieser beiden Wärmetönungen ($3,3$ Cal.) der Neutralisationswärme des Nitrosodimethylanilins gleich kommt, so erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß während dieses Neutralisationsprozesses eine Umwandlung der Nitrosobindung in Chinonoximbindung stattfindet.

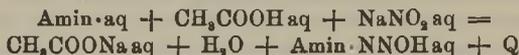
4. Mit S. Stschegolew studierte Vf. die *Einw. von HNO_2 auf sekundäre Amine*, die sich schematisch durch die Gleichung:



ausdrücken läßt. Es wurden folgende zwei Reaktionswärmen bestimmt:

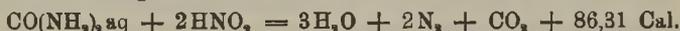


5. Mit Z. Geritsch wurde die *Einw. von HNO₂ auf primäre aromatische Amine* in 50%ig. essigsaurer Lag. untersucht. Dieser Diazotierungsprozeß, der nach dem Schema:

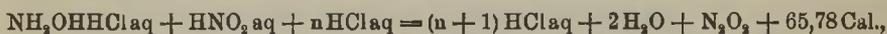


verläuft, wurde mit Anilin, o-Toluidin und α -Naphthylamin ausgeführt. Die beobachteten Wärmetönungen betragen für Anilin 28,52 Cal., für o-Toluidin 30,37 Cal. und für α -Naphthylamin 30,58 Cal.

6. Schließlich untersuchte Vf. noch die *Einw. von HNO₂ auf Harnstoff* und fand die Wärmetönung dieser Rk.:



Hieraus berechnet er die *Bildungswärme der salpetrigen Säure* zu $-5,31$ Cal. gegen $-4,2$ Cal. von BERTHELOT. — Für die *Einw. von HNO₂ auf Hydroxylamin* wurde erhalten:



woraus sich die *Verbrennungswärme des Hydroxylamins* zu 80,5 Cal. gegen 79,7 Cal. von BERTHELOT ergibt.

Aus obigen Experimentaldaten schließt Vf., daß die Bildungswärme der Bindung (N—N) in der Stickstoffmolekel um 18,55 Cal. größer als in Diphenylnitrosoamin und um 20,3 Cal. größer als in Äthylphenylnitrosamin ist. Auch übertrifft die Bildungswärme der Bindung (N—N) in der Stickstoffmolekel diejenige in Diazobenzol um 38,5 Cal. Hieraus ergibt sich weiter, daß die *Dissoziationswärme der Stickstoffmolekel* nicht unter 60,9 Cal. sein kann. Zugleich folgt aus dem beobachteten Anwachsen der Bildungswärmen verschiedener Stickstoffbindungen mit steigendem Mol.-Gew. der betreffenden Verbb., daß all diese Stickstoffbindungen von ungesättigtem Charakter sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 587—641. 21/6.; Chemik polski 9. 289—93. 322—34. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Pierre Jolibois, *Über die allotropen Zustände des Phosphors*. Der rote P des Handels läßt sich in Körner von verschiedener Größe trennen. Die größten sind dunkelviolett, die kleinsten gelbrot; durch einfaches Zerreiben lassen sich die ersteren in die letzteren verwandeln. Verschiedene allotrope Formen des P liegen hier also nicht vor. Werden die großen, violetten Körner des roten P von der D.^o 2,18 unter Luftabschluß in geschlossenen Röhren auf 400° erhitzt, so gehen sie im Laufe von 60 Stdn. in eine neue allotrope Modifikation, in *roten pyromorphen Phosphor*, D.^o 2,37, über. Bei 480° ist diese Umwandlung in 2 $\frac{1}{2}$ Stdn., bei 600° in 80 Minuten erreicht. Die D.^o 2,37 des pyromorphen P ist nach 15-stdg. Erhitzen auf 480° noch die gleiche; es handelt sich also um eine bestimmte allotrope Modifikation, deren D. nicht etwa eine Funktion der Temp. ist. In Ggw. einer Spur Jod (2%) erfolgt die Umwandlung des gewöhnlichen roten P, D. 2,18, bereits bei 280° innerhalb 12 Stdn. — Der durch tagelanges Erhitzen des weißen P auf 280° gewonnene rote P des Handels, D.^o 2,18, ist demnach eine unbeständige allotrope Form, da er durch einen Katalysator bereits bei seiner Bildungstemp. in die beständige Form des pyromorphen P verwandelt werden kann. Beim Erhitzen im Rohr auf 725° schm. der rote P. Der langsam erkaltete oder durch k. W. rasch

abgekühlte geschmolzene P ist violett und besitzt die D. 2,27. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 287—89. [26/7.*])
DÜSTERBEHN.

Stefan Krentz, *Krystallisation von Salmiak*. Vf. diskutiert die Literatur über Krystallform und Habitus des Salmiaks und die Beeinflussung derselben durch Fremdstoffe, besonders Schwermetallsalze, u. teilt eigene Unters. über den *Einfluß von Lösungsgegnossen*, (CdCl_2 , sowie FeCl_3 , Harnstoff) auf die *Krystallform des Salmiaks* und besonders den Krystallisationsverlauf desselben mit. Der Verlauf der Krystallisation (Krystallisationsgeschwindigkeit) wurde durch Best. der Brechungsindices der Lsgg. während der Krystallisation mittels des App. von MIÈRE (Phil. Trans. of the Roy. Soc. 202) verfolgt. — Auf Zusatz geringer Mengen CdCl_2 hört das Wachstum der NH_4Cl -Krystalle in der Richtung der Würfelnormalen auf. Der Habitus ändert sich (innerhalb äußerst enger Grenzen) kontinuierlich mit der Menge des Lösungsgegnossen (merklich schon bei 0,0013 Mol. CdCl_2 im l). Gleichzeitig vermindert sich die Krystallisationsgeschwindigkeit, und zwar ebenfalls zunehmend mit der CdCl_2 -Menge. Die Diffusionsgeschwindigkeit der übersättigten Lsg. zu den Würfelflächen wird durch sie bedeckende Fremdstoffpartikelchen gehindert. Die Beimengung von CdCl_2 in den NH_4Cl -Krystallen läßt sich durch Oberflächenwrkg. der Würfebene erklären. — Die Ähnlichkeit der topischen Parameter ist eine der Hauptbedingungen der Fähigkeit verschiedener Körper, zusammenzukrystallisieren. Aus der Molekularrefraktion der Alkalichloride folgt, daß die Stellung des Ammoniumradikals in der Gruppe der Alkalimetalle genau der TUTTONSCHEN Regel entspricht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 564—609. April. Oxford u. Krakau. Mineral. Inst.)
GROSCHUFF.

P. V. Bevan, *Anomale Dispersion von Metalldämpfen*. Unter Benutzung seines Ergebnisses, daß Natriumdampf in einem hohen Vakuum sich entgegen den Angaben von WOOD wie andere Gase verhält und in den leeren Raum diffundiert (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 129; C. 1905. II. 1658), gelang es dem Vf. nachzuweisen, daß auch die Dämpfe von *Lithium* und *Kalium* anomale Dispersion zeigen. Der Dampf wurde in einer vertikalen Stahlröhre erzeugt, die unten geheizt und oben gekühlt wurde, so daß ein Dichtegefälle in vertikaler Richtung erzeugt wurde. Für Li mußte eine höhere, für K eine niedere Temp. angewendet werden als für Na. Beim K wurde die anomale Dispersion bei den beiden ersten Linienpaaren der Hauptserie beobachtet, also ähnlich wie bei Na, während bei Li vorläufig nur die erste rote Linie 6705 die anomale Dispersion zeigte. Bei den beiden K-Linienpaaren ist die Stärke der anomalen Dispersion ebenso verschieden wie ihre Intensität im Emissionsspektrum. (Philos. Magazine [6] 18. 407—11. Sept.)
SACKUR.

Otto Hönigschmid, *Zur Kenntnis der Silicide der Erdalkalimetalle*. Vf. hat die folgenden, von TH. GOLDSCHMIDT (vgl. DRP. 199193; C. 1908. II. 271) technisch hergestellten Erdalkalisilicide untersucht: *Calciumsilicid* mit ca. 30% Ca in wohlgeschmolzenen Barren von großblättrig-krystallinischem Gefüge, in Farbe u. Aussehen dem geschmolzenen Si ähnlich; *Calciumsilicid* mit ca. 60% Ca, metallisch aussehende Brocken von krystallinischer Struktur; *Bariumsilicid* mit ca. 20% Ba, im Aussehen dem vorigen ähnlich; *Magnesiumsilicid* mit ca. 50% Mg, homogen geschmolzen, krystallinisch u. von bläulicher Farbe; *Magnesiumsilicid* mit ca. 40% Mg, dem vorigen in Struktur und Aussehen ähnlich, aber nicht so hellblau. — Calcium bildet in Ggw. von überschüssigem Si nur ein definiertes *Silicid*, entsprechend der Formel CaSi_2 , charakterisiert durch die B. von gelbem Silicon bei der Zers. mit HCl. Gelangen hingegen Ca und Si im Atomverhältnis 3:2 zur Rk., oder ist das Metall im Überschuß vorhanden, so entsteht ein zweites *Silicid*, Ca_3Si_2 ,

das sich in seinen Eigenschaften mehr dem metallischen Ca nähert und von HCl unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds zers. wird. — Ba bildet in Ggw. von überschüssigem Si nur ein *Silicid* $BaSi_2$, das mit HCl im Gegensatz zur analogen Ca-Verb. kein gelbes Silicon, sondern ein weißes Siliciumoxyd liefert. — Technisch hergestelltes *Magnesiumsilicid* enthält selbst neben freiem Si als einzigen Konstituenten das definierte *Silicid* Mg_2Si .

Das technische *Calciumsilicid* mit 30% Ca enthält als einzigen Konstituenten die Verb. $CaSi_2$ neben kleinen Mengen Eisensilicid, $FeSi_2$, u. freiem Si. Während es mit konz. HCl Calciumchlorid und dunkelgelbes Silicon liefert, ohne Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff, entstehen reichliche Mengen des letzteren bei der Einw. von verd. S. unter Abscheidung einer hellgelben, scheinbar kristallinischen Si-Verb., die teilweise zers. Silicon darstellt. Zur Analyse wurde das gepulverte Silicid mit NaOH geschm. Die Best. des freien Si erfolgte durch Lösung in konz. HCl, Zers. des Silicons mit NH_3 , Filtration der entstandenen Kieselsäure samt dem Si und Isolierung desselben nach dem Veraschen mit HF.

Das *Calciumsilicid* mit ca. 60% Ca läßt sich leicht zerbröckeln und pulvern u. enthält etwas $CaSi_2$. Durch W. wird es langsam zers., rasch durch verd. Essigsäure oder SO_2 , ohne Entw. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Mit konz. HCl entwickelt es letzteren in großer Menge unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds. In der Hauptsache besteht es aus Ca_2Si_2 . — Die untersuchten Proben des *Bariumsilicids* enthielten an 40% $FeSi_2$ u. 20% freies Si. Das Silicid wird schon leicht durch W. zers. unter Wasserstoffentw., desgleichen durch schwache SS., wie verd. Essigsäure, unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds. Mit verd. oder konz. HCl entwickelt es lebhaft entzündlichen Siliciumwasserstoff, während gleichzeitig ein weißes Siliciumoxyd entsteht. — Freies Si enthaltendes *Magnesiumsilicid* ist himmelblau. Die etwas dunkler gefärbten Stücke enthalten nur minimale Mengen von freiem Si, aber kein überschüssiges Mg, da sie mit C_2H_5J u. Ä. nicht reagieren. (Monatshefte f. Chemie 30. 497—508. 14/8. [21/5.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)

HÖHN.

Otto Hönigschmid, *Über das Silicon*. Vf. hat für das von WÖHLER (LIEBIGS Ann. 127. 255) entdeckte, bei der Auflösung des Calciumsilicids, $CaSi_2$, in rauchender HCl entstehende *Silicon* die empirische Formel $Si_2H_2O_2$ ermittelt. Zur Darst. der Verb. übergießt man gröblich zerstoßenes, technisches Calciumsilicid, $CaSi_2$ (vgl. vorstehendes Ref.), mit eisgekühlter, rauchender HCl, läßt unter Lichtabschluß, Kühlung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung und öfterem Schütteln ca. 3—4 Stdn. stehen, verd. nach Aufhören der starken Schaumbildung mit eiskaltem W., saugt rasch ab u. wäscht mit A. Zur Trennung vom beigemengten Eisensilicid schlämmt man in einem Scheidetrichter mit Methyljodid auf, in welchem $FeSi_2$ untersinkt. Durch Zusatz von A. kann die D. des CH_3J so herabgedrückt werden, daß auch das spezifisch schwerere Si zum Sinken gebracht wird. Ist der größte Teil des Si abgeschieden, so schwimmt das Silicon noch oben auf, während in der Fl. braune Flocken schweben, die wahrscheinlich eine As-Verb. darstellen. Nach dem Abschlämmen saugt man das Silicon ab, wäscht mit A. und absol. Ä. u. trocknet im Vakuum über P_2O_5 oder konz. H_2SO_4 . Sämtliche Operationen sind möglichst unter Vermeidung von direktem Tageslicht auszuführen.

Das so dargestellte Silicon besteht aus dunkelgelben Blättchen, Pseudomorphosen nach den Krystallen des Calciumsilicids, von lebhaftem Glanz. Im Tageslicht wird es allmählich, im direkten Sonnenlicht in wenigen Minuten weiß unter Sauerstoffabsorption. An der Luft erhitzt, verpufft es unter lebhaftem Funkensprühen und Hinterlassung eines braunen Rückstandes. Beim Erhitzen im Vakuum oder Wasserstoffstrom spaltet es H ab und nimmt grauschwarze Färbung an. Mit W. über-

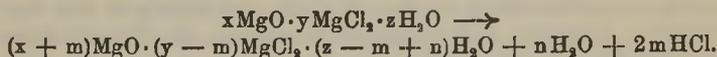
gossen, entwickelt es H unter völliger Entfärbung. Diese Rk. verläuft im Dunkeln langsam, im direkten Sonnenlicht rascher, doch dauert sie auch da mehrere Tage an. Beim Erhitzen in trockenem Cl oder HCl zers. es sich mit heftiger Explosion. Konz. HCl zers. das Silicon nur äußerst langsam, rauchende HNO_3 oxydiert in äußerst heftiger Rk. unter Entzündung zu Kieselsäure. Konz. K_2SO_4 bewirkt keine Veränderung, verd. Mineralsäuren reagieren ähnlich wie W. Die wss. Lsgg. der Alkalihydroxyde und -carbonate, Ammoniak und Pyridin zers. das Silicon unter lebhafter Wasserstoffentw. In den Alkalilauge löst es sich dabei auf, in NH_3 u. Pyridin wird es zu Kieselsäure oxydiert. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und KMnO_4 in wss. Lsg. werden nicht reduziert, hingegen werden aus Metallsalzlsgg. die Metalle abgeschieden, namentlich Cu, Hg, Ag, Au und Pt.

Die qualitative Unters. des Silicons ergab neben gebundenem Si und H noch freies Si, Fe als FeSi_2 und geringe Mengen von As. Die Best. des H läßt sich durch Verbrennen im Sauerstoffstrom nicht durchführen, da das Silicon von der Darst. her H_2O zurückhält, welches selbst im Vakuum bei 100° nicht abgegeben wird; sie wurde deshalb durch Erhitzen der Verb. im Vakuum bewerkstelligt, wobei die ausgepumpten Gase über Hg aufgefangen wurden. Durch längeres Erhitzen auf 100° im Vakuum verändert sich Aussehen und Gewicht des Silicons nicht; bei ca. 150° beginnt die Wasserstoffentw., gegen 400° wird sie sehr lebhaft und dauert noch bis gegen 800° an. Der Rückstand ist schwarz und zeigt noch die blätterig-krySTALLINISCHE Form des Silicons. Der Gewichtsverlust beim Erhitzen im Vakuum ist größer als das Gewicht des abgespaltenen H; dies ist zum Teil auf die Ggw. von AsH_3 , hauptsächlich aber auf die Ggw. von W. zurückzuführen. Eine ungefähre Best. des H_2O läßt sich dadurch ausführen, daß man die ausgepumpten Gase ein auf -78° abgekühltes U-Rohr passieren läßt. — Die Analysen führen zur Formel $\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_2$. Die leichte Abspaltbarkeit des H beweist, daß dieser im Siliconmolekül direkt an Si gebunden ist. Die bei der Zers. mit KOH freiwerdende Menge H entspricht der Gleichung: $\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{SiO}_3\text{K}_2 + 11\text{H}$.

Der bei der Zers. des Silicons im Vakuum bleibende grauschwarze Rückstand ist wahrscheinlich *Siliciumsuboxyd*, Si_2O_3 . Daß kein Gemisch von Si u. SiO_2 vorliegt, geht daraus hervor, daß der nach Auflösen eines großen Teiles der Substanz in HF zurückbleibende Teil noch dieselbe Zus. hat wie das Ausgangsprod. Das Suboxyd löst sich in KOH langsam unter Wasserstoffentw. Mit Cl oder HCl reagiert es schon bei ca. 400° unter Erglühen; es verflüchtigen sich reichliche Mengen von SiCl_4 , während bei genügend langer Erhitzung ganz weiße SiO_2 zurückbleibt. — Das aus dem Silicon durch Einw. von Luft und Licht, wie auch mittels W. entstehende *Leucon* (WÖHLER, l. c.) ist ein Oxydationsprod., nicht aber das Endprod. der Rk., sondern nur ein Zwischenglied auf dem Weg der Oxydation des Silicons zum SiO_2 . Es entsteht aus dem Silicon durch Addition von 2 Atomen $\text{O}(\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_4)$; weiß, stark perlmutterglänzend, bewahrt gleich dem Silicon die Kristallform des CaSi_2 . Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es und hinterläßt einen braunen Rückstand; in KOH löst es sich unter Wasserstoffentw.; aus Silberlsgg. scheidet es das Metall als braunes Pulver ab. — Erhitzt man das Leucon im Vakuum, so liefert es neben H einen aus gelbbraunen, scheinbar kristallinen Blättchen bestehenden Rückstand, der wahrscheinlich ein neues *Siliciumoxyd* von der empirischen Zus. Si_3O_4 darstellt. Er löst sich leicht in KOH und HF unter Wasserstoffentw. (Monatshefte f. Chemie 30. 509—25. 14/8. [21/5.]*) Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

O. Kallauer, Beitrag zur Kenntnis der Magnesiumoxychloride. Vf. ist bei seinen gemeinschaftlich mit L. Lukas durchgeführten Unterss. über *Sorelement* zu Resultaten gelangt, die mit denen von BENDER und HOF (vgl. S. 898) zum großen

Teil nicht übereinstimmen. Aus verschiedenen Sorelzementen konnte mit k. W. alles $MgCl_2$ extrahiert werden. Ferner gelang es, mit absol. A. alles $MgCl_2$ aus solchen Zementen zu extrahieren, welche über 40% freies W. enthalten, und bei denen der Magnesiumchloridgehalt die Grenze von 24% nicht überschreitet; bei Zementen, die weniger freies W. enthielten, war die Extraktion nicht vollständig, aber immer schon bei kurzer Einw. sehr ausgiebig. — Die Austrocknung über H_2SO_4 führte innerhalb eines Monats noch nicht zum konstanten Wert. Bei 130° zers. sich Sorelzement schon etwas nach der Gleichung:



Bei der Einw. der Kohlensäure kommt eine Reihe verschiedener Faktoren in Betracht, welche nicht nur von der Natur des Zements, sondern auch von äußeren physikalischen Eigenschaften des Mediums abhängig sind. Quantitativ läßt das freie MgO durch CO_2 sich nicht in Carbonat überführen. Vf. schließt aus den Extraktions- und Absorptionsverhältnissen und besonders aus den thermochemischen Daten, daß es sich im Sorelzement nicht um ein Magnesiumoxychlorid, sondern um eine feste Lsg. von Magnesiumhydroxyd und Magnesiumchlorid handelt. (Chem.-Ztg. 33. 871—72. 17/8. Prag. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Charles James und W. F. Langelier, *Die Bromate der seltenen Erden*. II. Teil. *Die Bromate der Cergruppe und des Yttriums* (Vgl. JAMES, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 182; C. 1908. I. 796.) In der vorliegenden Abhandlung werden Darst. und Eigenschaften der Bromate von La , Ce , Pr , Nd , Sa u. Y beschrieben, deren jedes aus Material von höchster Reinheit dargestellt wurde. Bromate werden gewöhnlich durch Auflösen der Oxyde in Bromsäure oder durch doppelte Umsetzung der Sulfate mit Bariumbromat gewonnen. Im ersteren Falle ruft die vorhandene überschüssige Bromsäure beim Eindampfen leicht Störungen hervor. Die andere Methode ist auch deshalb vorzuziehen, weil Bariumbromat in ca. 130 Tln. k. W. l. ist, und seine Löslichkeit bei Ggw. leicht l. Bromate stark abnimmt. Es kann deshalb überschüssiges Bariumbromat verwendet, und durch Krystallisation können leicht reine Bromate erhalten werden. Da die Lsgg. der Sulfate seltener Erden beim Erhitzen Krystalle ausscheiden, ist es am besten, das Bariumbromat mit W. zu bedecken u. allmählich unter starkem Rühren das Sulfat des betreffenden Elementes zuzusetzen.

Lanthanbromat, $La_3(BrO_3)_6 \cdot 18H_2O$, farblose, hexagonale Prismen. Verliert beim Trocknen etwas Krystallwasser. Ist von den Bromaten der Elemente der Ce-Gruppe das am leichtesten l. In A. ist es im Gegensatz zu den Bromaten der Yttererde unl. — *Cerobromat*, $Ce_3(BrO_3)_6 \cdot 18H_2O$. Muß durch Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum dargestellt werden, da es sich beim Erhitzen in wss. Lsg. leicht zers. Da die Mutterlauge eine höher oxydierte Substanz [$Ce(BrO_3)_4$?] enthält, die eine explosionsartige Entzündung des Filtrierpapierees herbeiführt, müssen die Krystalle durch Absaugen völlig getrocknet werden. Farblose, hexagonale Krystalle, die beim Aufbewahren sich schwach färben u. Bromdämpfe entwickeln. Unterscheidet sich von den anderen Bromaten der Cer-Gruppe durch seine Tendenz, sich in wss. Lsg. unter B. einer unl. basischen Verb. zu zers., wobei etwas Ce , wahrscheinlich als Ceribromat, in Lsg. bleibt — *Praseodymbromat*, $Pr_3(BrO_3)_6 \cdot 18H_2O$, grüne, hexagonale Prismen. — *Neodymbromat*, $Nd_3(BrO_3)_6 \cdot 18H_2O$, rote, hexagonale Prismen. — *Samariumbromat*, $Sm_3(BrO_3)_6 \cdot 18H_2O$, gelb gefärbte, hexagonale Prismen. Die FF. der Hydrate, der Bromate der Cergruppe, sowie die Löslichkeiten in W. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	La	Ce	Pr	Nd	Sm
F. des Hydrats (18H ₂ O) . . .	37,5°	49°	56,5°	66,7°	75°
100 Tle. W. lösen bei 25° . . .	416 Tle.	—	190	146	114

Beim Erhitzen auf 100° gehen die normalen Hydrate in Hydrate über, die 4 Mol. H₂O enthalten. Die wasserfreien Salze erhält man, mit Ausnahme des Praseodymbromats, das nicht über 130° erhitzt werden darf, beim Erhitzen auf 150°. Die Eigenschaft des Cerobromats, sich in wss. Lsg. zu zers., kann zur Reinigung des Elementes verwertet werden. Da das Praseodymsalz leichter l. ist als das Neodymsalz, geht letzteres in den schwerer l. Anteil über. Dadurch unterscheidet sich diese Trennungsmethode von nahezu allen anderen.

Yttriumbromat, Y₂(BrO₃)₆·18H₂O, farblose, hexagonale Prismen, 100 Tle. W. lösen 158 Tle., F. 78°. Beim Erhitzen auf 100° geht es in das Salz Y₂(BrO₃)₆·6H₂O über. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 913—17. Aug. [9/6] Durham. New Hampshire Coll.)
ALEXANDER.

A. Duboin, *Untersuchungen über einige Derivate des Thoriums*. Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 489. 815; C. 1908. I. 1606. 1873. Nachzutragen ist: Gibt man nach und nach Thoriumsulfat zum unreinen geschmolzenen *Doppelfluorid KF, ThF₄* mit einem geringen Überschuß von KCl, so hinterläßt die M. beim Behandeln mit W. würfelförmige, voluminöse Krystalle, wahrscheinlich eines *Thoriumoxyfluorids*. — *Thoriumoxysulfid* D°. 8,42. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 354—64. Juli.)
BLOCH.

Ed. Chauvenet, *Über die Hydrate des Thoriumchlorids und -bromids*. Beschrieben sind bisher die Hydrate ThCl₄·7H₂O, ThCl₄·8H₂O, ThCl₄·9H₂O, ThBr₄·7H₂O, ThBr₄·8H₂O, ThBr₄·10H₂O. — 1. Chloride. Das normale Hydrat, ThCl₄·8H₂O verliert an trockner Luft bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol., im Vakuum oder bei 50° in einem H- oder HCl-Strom sehr langsam 4 Mol., auf dem Wasserbade 6 Mol. W. Oberhalb 100° geht das Hydrat ThCl₄·8H₂O zuerst in Th(OH)Cl₃·H₂O, weiterhin in ThOCl₂ über. Die Darst. des Hydrats ThCl₄·9H₂O gelang nicht, doch ist die Existenz von Hydraten mit mehr als 8H₂O nicht unmöglich. — 2. Bromide. Dampft man eine Lsg. von Th(OH)₄ in alkoh. HBr auf dem Wasserbade ein und trocknet den Rückstand auf Ton, so erhält man das normale Hydrat ThBr₄·12H₂O in langen Nadeln. An trockner Luft verliert dieses Hydrat 2 Mol., im Vakuum langsam 5 Mol. W. Die Existenz des Hydrats ThBr₄·8H₂O ist zweifelhaft; nach den Angaben von LESINSKY u. GUNDLICH erhielt Vf. stets das Hydrat mit 7H₂O, während beim Eindampfen einer Lsg. von Th(OH)₄ in wss. HBr oder einer wss. ThBr₄-Lsg. ein Oxybromid von der Zus. ThBr₄ + ThOBr₃ + 16H₂O entstand.

Die thermischen Resultate waren folgende. I. = Lösungswärme, II.—IV. = Fixierungswärmen, und zwar II. von n Mol. W. durch ThCl₄, bzw. ThBr₄, III. von n Mol. W., IV. von 1 Mol. W. durch das vorhergehende Hydrat:

	I.	II.	III.	IV.	Cal.
ThCl ₄ + aq.	+56,7	—	—	—	
ThCl ₄ ·2H ₂ O + aq.	+41,08	+15,62	+15,62	+7,8	„
ThCl ₄ ·4H ₂ O + aq.	+26,23	+30,47	+14,85	+7,42	„
ThCl ₄ ·7H ₂ O + aq.	+14,7	+42	+11,53	+3,84	„
ThCl ₄ ·8H ₂ O + aq.	+11,45	+45,25	+ 3,25	+3,25	„
ThBr ₄ + aq.	+70,19	—	—	—	„
ThBr ₄ ·7H ₂ O + aq.	+22,55	+47,64	+47,64	+6,80	„
ThBr ₄ ·10H ₂ O + aq.	+ 9,84	+60,35	+12,71	+4,24	„
ThBr ₄ ·12H ₂ O + aq.	+ 2,30	+67,89	+ 7,54	+3,77	„

Während $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei 50° in $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ übergeht, verwandelt sich $\text{ThBr}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei derselben Temp. in $\text{Th}(\text{OH})\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 105° in ThOBr_2 . Die korrespondierenden Verb. $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ThOCl_2 entstehen erst oberhalb 100° , bezw. bei 250° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 289—92. [26/7.*].) DÜSTERBEHN.

Karl A. Hofmann und **Karl Buchner**, *Einwirkung von Guanidincarbonat auf Kobaltnatriumnitrit: Trihydroxotrininitritokobaltiate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3084; C. 1908. II. 1237.) Um Nitritgruppen im Kobaltnatriumnitrit gegen Hydroxyl zu ersetzen, erwies sich Guanidincarbonat als geeignetes Mittel; es wirkt hier nicht analog dem Ammoniumcarbonat, sondern als Carbonat der eisäurigen, alkalähnlichen Guanidiniumbase, $\text{CN}_2\text{H}_5(\text{OH})$, und entzieht demgemäß S., ohne in den Komplex einzutreten. Freies Guanidin wirkt zu intensiv u. fällt fast alles Co als Hydroxyd. — Je nach den Bedingungen erhält man aus Kobaltnatriumnitritlg. u. Guanidincarbonat *Guanidiniumtrihydroxotrininitritokobaltiat*, $[(\text{HO})_3(\text{NO})_2\text{Co}](\text{CN}_2\text{H}_5)_3$, oder *Natriumguanidiniumtrihydroxotrininitritokobaltiat*, $[(\text{HO})_3(\text{NO})_2\text{Co}](\text{CN}_2\text{H}_5)_2(\text{Na})$. Ersteres bildet stark gestreifte, granatrote, langgestreckte Prismen (rhombisch?); ll. in W. (rosa); schon bei 15° zeigt die Lsg. braune Flocken, u. bei 80° ist der Zerfall in Kobalthydroxyd und Nitrit vollständig. NH_3 u. kohlen-saures Ammonium liefern ein sll., rotes Ammin neben Guanidincarbonat. Eg., in welchem swl., greift bei 15° kaum an; Eg. + HCl dagegen liefert unter Entw. von Stickoxyden eine grüne, dann eine blaue Lsg. (Kobaltosalz). Wss. SS. zers. sofort unter Abspaltung von salpetriger S.; dabei hinterbleibt nur Kobaltosalz. — Nach alledem ist Guanidin nicht komplex, sondern nur salzartig gebunden. Das Mol.-Gew. (Gefriermethode in W.) ist kurz nach erfolgter Auflsg. nahe dem einfachen Wert, sinkt aber bald.

Natriumguanidiniumtrihydroxotrininitritokobaltiat bildet rhombische (STEINMETZ), granatrote Krystalle; ll. in W. (bräunlichgelbrot); die beständige Lsg. scheidet beim Kochen sofort Kobalthydroxyd aus; verhält sich gegen Eg. (swl.), Eg. + HCl und verd. SS. wie die vorige Verb. Nur gegenüber konz. NH_3 ist insofern ein Unterschied, als neben dem roten, ll. Ammin gelbe Nadela auftreten, die (kaum l. in W.) beim Kochen Kobalthydroxyd abspalten und von Eg. + HCl nur sehr langsam in ein grünes Salz verwandelt werden. — Möglicherweise liegen den beiden Salzen zwei isomere SS. zugrunde. — Durch AgNO_3 -Lsg. fällt aus der Lsg. des Na-Salzes ein Ag-Salz, $\text{Ag} \cdot \text{CoC}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_9$; rotbraune, rhombische Blättchen; zll. in W. (rotgelb); beim Kochen wird Kobalthydroxyd abgeschieden; KCl u. Dichromat geben sofort Ag-Fällungen. Verd. H_2SO_4 bildet unter Gasentw. Kobaltosulfat; unter 20%ig. KOH oder NaOH entstehen rötlichgelbe Blättchen, unl. in W., die beim Kochen Ag_2O und Kobaltioxyd abspalten und von konz. HCl grün gel. werden. Bei längerer Einw. von überschüssiger AgNO_3 -Lsg. werden auf 1 Co nahezu 3 Atome Ag gebunden, wodurch die Annahme einer dreibasischen Trihydroxotrininitritokobaltsäure bestätigt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3389—92. 25/9. [12/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

J. Olle jr., *Über den Einfluß der Bestrahlung mit Kathodenlicht auf die Aktivität von metallischem Uran*. 1 g metallisches U liegt auf der wassergekühlten Anode und wird nach längerem hochgradigen Evakuieren von der schwach gebogenen Al-Kathode aus $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. lang (mit Unterbrechungen) bestrahlt. Die Bestrahlung ist so intensiv, daß sich KBr-Krystalle unter den gleichen Bedingungen in einigen Min. deutlich indigoblau färben. Die Aktivität des U wird direkt vor und nach der Bestrahlung mit einem etwas abgeändertem ELSTER- u. GEITELschen Elektroskop gemessen. Die Aktivität bleibt innerhalb der Versuchsfehler (3—4%) ungeändert; die von verschiedenen Forschern, besonders JORISSEN und RINGER

(Chemisch Weekblad 4. 476; C. 1907. II. 1221) gefundene Zunahme kann der Vf. nicht bestätigen. Mitunter beobachtete kleine Abnahmen erklären sich durch das Entweichen von ein wenig Emanation infolge der Erhitzung. (Chemisch Weekblad 6. 683—89. 4/9. [Juli.] Utrecht.)
W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gleditsch, *Über die Beziehung zwischen dem Uran und dem Radium in den radioaktiven Mineralien*. Die Verfasserin hat eine Prüfung der früher (vgl. S. 336) benutzten Methode zur Best. des Uran- u. Radiumgehalts von Mineralien vorgenommen und findet, daß die bereits mitgeteilten Resultate eine kleine Korrektur erfahren müssen, durch die sie aber nur geringfügig verändert werden. Das Verhältnis Radium: Uran ist für *Autunit* $2,85 \times 10^{-7}$, für *Pechblende* $3,58 \times 10^{-7}$, für *Thorianit* $4,19 \times 10^{-7}$, also für die drei Mineralien nicht dasselbe. Daraus folgt, daß die auf die Annahme eines konstanten Verhältnisses gegründete Bestimmung der mittleren Lebensdauer des H nicht genau sein kann. Auch die bisher geltenden Anschauungen über die Abstammung des Ra vom U sind sicher nicht exakt. Möglicherweise ist die Umwandlungsgeschwindigkeit abhängig von äußeren Umständen; z. B. wäre es nicht unmöglich, daß sie von der Ggw. gewisser Elemente, wie Th oder Actinium, im Mineral abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 267—68. [26/7.*])
BUGGE.

W. Marshall Watts, *Über die Berechnung des Atomgewichtes des Radiums aus spektroskopischen Daten*. Zweifellos besteht ein exakter Zusammenhang zwischen dem At.-Gew. eines Elementes u. seinen Spektraleigenschaften. Wäre dieser genau bekannt, so könnte man aus dem Spektrum das At.-Gew. ableiten. RUNGE und PRECHT haben bekanntlich das At.-Gew. des Ra zu hoch berechnet, weil ihre Annahme, die Entfernung homologer Linienpaare sei einer Potenz des At.-Gew. proportional, nicht richtig ist. Wäre sie richtig, so müßte Hg das At.-Gew. 222 anstatt 200 haben (Philos. Magazine [6] 8. 279; C. 1904. II. 761). Der Vf. berechnet eine Gleichung zwischen dem Abstand homologer Linienpaare und dem At.-Gew., die für Mg, Ca, Sr und Ba ausgezeichnet stimmt, keine gerade Linie, sondern eine leicht gekrümmte Kurve darstellt und zu dem At.-Gew. 226,56 für Ra führt. Die Formel kann allerdings nur als Interpolationsformel betrachtet werden, gibt aber das richtige At.-Gew. des Ra wieder. (Philos. Magazine [6] 18. 411—13. Sept.)
SACKUR.

Guinchant, *Calorimetrische und kryoskopische Konstanten des Quecksilberbromids*. Vf. bestimmt die spezifische Wärme des festen HgBr_2 von 0—260° zu $c = 0,052$, die latente Schmelzwärme bei 235° zu $L = 12,8$, die spezifische Wärme des geschmolzenen HgBr_2 von 247—293° zu $c' = 0,068$. Aus der Formel von VAN'T HOFF folgt für die kryoskopische Konstante $K = \frac{0,02 T^2}{L} = 403$. Die für unendliche Verdünnungen aus den experimentellen Daten abgeleiteten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen K_0 stimmen mit der Theorie nicht überein. Vf. findet für HgBr_2 als Lösungsmittel folgende Werte für K oder K_0 :

Gelöste Substanz:	K , bzw. K_0 .	Gelöste Substanz:	K , bzw. K_0 .
Naphthalindibromid	$K_0 = 407$	NH_4Br	$K = 345$
Anthrachinon	$K_0 = 380$	KBr	$K = 323$
HgBr	$K_0 = 378$	AgBr	$K_0 = 320$
Sb_2Br_3	$K_0 = 350$	TiBr	$K = 283$

BECKMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 175; C. 1907. II. 1223) hat für HgBr_2 als Mittelwert $K = 367$ gefunden, Vf. etwa 340. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 479—81. [6/9.*])
LÖB.

J. Höfle und G. Vervuert, *Über Kaliumquecksilberjodid*. GOLDSCHMIDTS Methode zur Herst. *Thoulet'scher Lsg.* (N. Jahrb. f. Mineral. 1881. I. 179) wurde in folgender Weise abgeändert: Die beiden Jodide wurden in dem von GOLDSCHMIDT angegebenen Verhältnis verwendet. Zunächst wurde unter Vermeidung von Klumpenbildung das Quecksilberjodid mit möglichst wenig W. zu einem dicken, gleichmäßigen Brei angerührt. Hierauf wurde unter stetem Umrühren das Jodkaliumpulver zugesetzt. Der Brei verwandelte sich dabei sofort in eine klare Fl. Der W.-Überschuß wird auf dem Wasserbad bis zum Beginn des Auskrystallisierens entfernt. In der k. Lsg. blieb D. 3,22 erhalten. Da die Lsg. krystallisationsfähig ist, läßt sich durch Eindampfen ein festes, für den Handel geeignetes Doppelsalz herstellen. In der teilweise zur Krystallisation gebrachten Lsg. mit D. 3,197 haben nämlich Mutterlauge und Salz die gleiche D., so daß Zers. nicht eingetreten ist. Löst man Nadeln des Doppelsalzes zunächst in wenig W., so scheidet sich zwar vorübergehend Quecksilberjodid aus, dann erreicht man aber durch Verdünnen, weiteren Salzzusatz u. schließlich durch Eindampfen wieder die D. 3,197. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 554—55. 15/9. München.) ETZOLD.

Robert Pohl, *Über den lichtelektrischen Effekt an Platin und Kupfer im polarisierten ultravioletten Licht*. (Vgl. S. 787.) An fl. Legierungen und Amalgamen hat man einen starken Einfluß der Polarisation des Lichtes auf den lichtelektrischen Effekt konstatiert, an festen Metallen nicht, vielleicht weil deren Oberfläche zu rau war. Der Vf. stellt sich nach dem LEITHÄUSERSchen Verf. der Kathodenzerstäubung Spiegel aus Pt und Cu mit vorzüglichem Reflexionsvermögen her und belichtet sie durch eine Flußspatplatte hindurch mit ultraviolettem Licht. Die Metallspiegel ruhen auf einem schrägen Metalltischchen, das durch Bernstein von dem mit rußstem Drahtnetz ausgekleideten Gefäß isoliert ist. Das Gefäß ist vollkommen evakuiert. Das Metalltischchen ist über einen BRONSONSchen Widerstand mit einem Elektrometer verbunden. Der dem Tischchen gegenüberliegende Deckel des Gefäßes besteht aus Metall, das mit der Erde oder einer Batterie verbunden ist, und trägt in der Mitte das Flußspatfenster.

Nach Eliminierung aller störenden Nebenerscheinungen wird der Einfluß des lichtelektrischen Stromes vom Azimut des polarisierten Lichtes bei beiden Metallen sehr stark. Für unpolarisiertes Licht ist der lichtelektrische Strom vom Einfallswinkel nicht ganz unabhängig. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei Polarisation des Lichtes ist vom Einfallswinkel und Azimut unabhängig. Für Cu und Pt besteht für beide Hauptlagen des Azimuts innerhalb weniger Prozente eine Proportionalität zwischen der Lichtabsorption und dem photoelektrischen Strom. Die Alkalimetalle verhalten sich anders. Vielleicht folgen die Alkalielektronen dem elektrischen Faktor frei, während das Licht beim Pt und Cu von gebundenen Elektronen absorbiert wird. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 339—59. 30/8. [Juli.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Bornemann, *Einfluß des Wasserstoffperoxyds auf die Eigenschaften des Platins*. Taucht man frisch geglühtes Platin in eine Lsg. von Wasserstoffperoxyd, so findet zunächst stürmische Sauerstoffentw. statt, allmählich hört sie jedoch auf, und die katalytische Kraft des Pt erlahmt. Nach dem Ausglühen tritt wieder O₂-Entw. ein. Eine ähnliche Einw. zeigt sich auch in dem elektrochemischen Verhalten des Pt. In Wasserstoffperoxydisgg. kann es sowohl ein Oxydations-, wie ein Reduktionspotential annehmen, die beide bisher nur ungefähr bekannt sind. Es ergab sich, daß Platinelektroden, die durch H₂O₂ inaktiviert sind, immer ein höheres (edleres) Potential zeigen als schwach inaktivierte. Infolgedessen gelang es, eine obere Grenze für das Reduktionspotential zu finden, nämlich +0,69 Volt

gegen die Wasserstoffelektrode, berechnet auf normale H_2O_3 -Lsgg. Auf andere Weise ließ sich ein unterer Grenzwert feststellen, nämlich durch kathodische B. von H_2O_3 an Pt-Elektroden. Würde diese B. reversibel erfolgen, so erhielte man das wahre Potential, da sie nicht reversibel erfolgt, nur eine untere Grenze, nämlich $+0,64$ Volt, ebenfalls berechnet für normale Konzentration. Das Reduktionspotential liegt daher in der Mitte zwischen diesen beiden Werten, bei $+0,665$ Volt.

Nimmt man Zersetzungsspannungskurven an Pt-Anoden in verd. Wasserstoffperoxydlsgg. auf, so beobachtet man an inaktivierten Elektroden einen Knickpunkt bei 1,23 Volt, der bei wieder aktivierten Elektroden verschwindet. Es ist möglich, daß dieser Wert dem reversiblen Sauerstoffpotential entspricht, obwohl keine Gasentw. beobachtet wird.

Zur Erklärung seiner Beobachtungen nimmt der Vf. an, daß reines metallisches Pt das Wasserstoffperoxyd gut katalysiert. Während der Zers. entsteht ein hohes Platinoxyd, ein Antozonid, das katalytisch unwirksam ist. Durch Behandlung mit starken Oxydationsmitteln oder durch anodische Polarisation wird dieses Antozonid in ein niederes Oxyd verwandelt, das wieder katalytisch wirksam ist, aber weniger als reines Pt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 673—77. 15/9. [25/5.*] Aachen. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft, Aachen.) SACKUR.

K. A. Hofmann und **Karl Buchner**, *Zur Kenntnis der Nitritoplatosäure*. Ähnliche Verhältnisse wie beim tetranitrito-bis-toluidinokobaltisäuren Toluidin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3084; C. 1908. II. 1237) fanden Vf. bei der Nitritoplatosäure, deren Toluidinosalz neben Diazoaminotoluol entsteht u. sehr beständig ist; von ihm aus sind andere Derivate der Nitritoplatosäure leicht zugänglich. Zur Darst. bringt man $AgNO_3$ und Platinchlorürchlorkalium in W. zusammen, fällt nach mehrstündigem Schütteln das gel. Ag aus und gibt unter Eiskühlung *p-Toluidin* in A. hinzu. Das *Toluidintrinitritotoluidinoplatooat*, $[N_2O_6PtC_6H_5N]H \cdot O_2H_5N$, bildet blaßgelbliche, fast farblose, spießige Krystalle; zerfällt, trocken erhitzt, unter Funksprühen und Entw. von nitrokresolartigen Prodd.; W., A. und Ä. lösen nicht merklich; KOH wirkt erst beim Sieden; durch Hydrazin fällt Pt. Durch NH_3 -W. + A. wird alles *p-Toluidin* und ein Teil der salpetrigen S. ausgeschieden; der Rückstand besteht aus farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen von *Diamminoplatonitrit*, $[N_2O_4(NH_3)_2Pt]$. Rauchende HCl greift nur langsam an, ersetzt allmählich die Nitritgruppen gegen Cl und entzieht das salzartig gebundene Toluidin; *Toluidinoplatochlorid* bleibt in blaßgrünlichgelben Nadeln zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3392—94. 25/9. [13/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

Organische Chemie.

A. Labat, *Über eine Bildungsweise des Jodoforms*. Vf. hat die Angaben von G. GUÉRIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 54; C. 1909. I. 734) nachgeprüft und folgendes gefunden. Unter den von GUÉRIN vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen erhält man aus *Kohlensäure* nur bei Verwendung von gewissen Ammoniaksorten sehr geringe Mengen von Jodoform. Diese B. von Jodoform ist auf eine Verunreinigung des Ammoniaks, vermutlich Aceton, zurückzuführen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 107—9. 1/8.) DÜSTERBEHN.

Pariselle, *Über einige Derivate des Butantriols-1,2,4*. Als Ausgangsmaterial diente das von LESPIEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1161; C. 1907. II. 385) dargestellte *Bromid*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, Kp_{16} 96° , D_4^{20} $1,817$, n_D^{20} $=$

1,5158, Mol.-Refr. 42,25, ber. 42,3. Durch längeres Kochen mit W. geht das Bromid in ein Gemisch von *Butantriol-1,2,4-monomethylin*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, Kp.₁₃ 121°, D.^o 1,11, n_D²⁰ = 1,448, Mol.-Refr. 30,05, berechnet 29,82, bildet mit Phenylisocyanat ein Diurethan vom F. 111—112°, und *Oxyhydrofurfuran*,

$\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}$ (WAGNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2437; C. 94. II. 736), Fl., Kp. 181°, Kp.₁₃ 81—82°, D.^o 1,107, n_D²⁰ = 1,4478, Mol.-Refr. 21,91, ber. 21,61, über. Dieses Oxyhydrofurfuran entfärbt eine Brom-Chloroformlsg. in der Kälte nicht, bildet mit Phenylisocyanat ein *Urethan*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_7\text{O}$, vom F. 120° und beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von ZnCl_2 das *Triacetin des Butantriols-1,2,4*, Kp.₁₁ 150°. Wird das Butantriolmonomethylin bei 110—115° mit HBr-Gas gesättigt, so bildet sich *Dibrom-1,4-butanol-2*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Kp.₁₃ 114—115°, D.^o 2,023, n_D²⁰ = 1,544, Mol.-Refr. 37,3, ber. 37,7. Dieses Dibromhydrin geht in äth. Lsg. auf Zusatz der berechneten Menge von fein pulverisiertem

KOH in das *Brombutylenoxyd*, $\text{CH}_2\cdot\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Kp.₁₄ 58°, Kp. 160°, D.^o 1,59, n_D²⁰ = 1,478, Mol.-Refr. 27,61, ber. 27,96, über. Dieses Oxyd entfärbt eine Brom-Chloroformlsg. nicht, fällt aus einer verd.-alkoh. MgCl_2 -Lsg. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und liefert bei der Behandlung mit schwach schwefelsaurem W. an Stelle des erwarteten Butantriolmonobromhydrins, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Oxyhydrofurfuran u. Dibrom-1,4-butanol-2. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 295—98. [26/7.*]) DÜSTERB.

Robert Robertson, *Über die Zersetzung des Nitroglycerins*. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1241—47; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 301—3. 15/8. — C. 1909. II. 901.)
HÖHN.

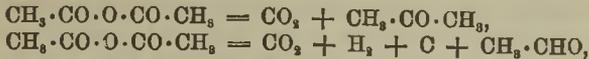
A. Ostrogovich, *Einige Bemerkungen zu der Mitteilung von Herrn Dr. V. Hâncu: Über Tautomerie aliphatischer Ketone*. Vf. erhebt gegen HÂNCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1052; C. 1909. I. 1644) den Vorwurf einer mangelhaften Kenntnis der einschlägigen Literatur u. zeigt, daß bei der Best. der Acetylzahlen ein fundamentaler Fehler vorgekommen sein muß. Beim *Acetat des enol-Diäthyl- und -Dipropylketons* stimmen zwar die von HÂNCU gefundenen mit den berechneten Zahlen überein, die ersteren ergeben aber, richtig berechnet, Acetylzahlen von 150 u. 196%, die selbstverständlich unmöglich sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3186—87. 25/9. [14/8.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

F. Bodroux und F. Taboury, *Einwirkung einiger Organomagnesiumverbindungen auf Methyl-2-pentanon-4*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 812—14. 5/8. — C. 1909. II. 423.)
DÜSTERBEHN.

F. Claessens, *Über ein neues Isomeres des Pinakolins*. Das neue Isomere wurde durch Einw. von pulverisiertem KOH auf das Jodhydrin des COUTURIERSchen KW-stoffes, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{:CH}_2)\cdot\text{CH}_2$, dargestellt. Farblose Fl. von feinem, angenehmem Geruch, Kp. 100,7—101,4°, D.^o 0,8413, wird durch naszierenden H nicht merklich angegriffen, verbindet sich energisch mit HCl u. HBr. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 809—12. 5/8. [Juni.] Brüssel.)
DÜSTERBEHN.

Alph. Mailhe, *Einwirkung der fein verteilten Metalle auf die Säureanhydride der Methanreihe*. (Vgl. S. 185.) Einw. von Zinkstaub: Leitet man Dämpfe von *Essigsäureanhydrid* bei 230—240° über *Zinkstaub*, so entwickelt sich ein Gas aus 11—12 Vol. CO_2 und 4—5 Vol. H, und es bildet sich ein Gemisch aus nahezu

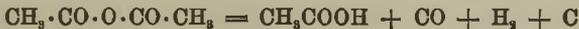
gleichen Teilen Acetaldehyd und Aceton, wobei sich gleichzeitig freier Kohlenstoff abscheidet. Das im Zinkstaub enthaltene metallische Zn ruft folgende Rkk. hervor:



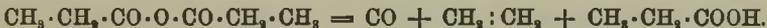
während das im Zinkstaub sich findende ZnO einfach Zinkacetat bildet, welches sich teilweise in CO_2 , Aceton und ZnO spaltet, worauf die Einw. des ZnO von neuem vor sich geht. *Propionsäureanhydrid* liefert bei 240° im gleichen Sinne CO_2 , H, Propylaldehyd, Diäthylketon, Zinkpropionat und freien Kohlenstoff. Das Gleiche gilt für die *Anhydride der Butter-, Isobutter- u. Isovaleriansäure*.

Einw. von fein verteiltem Cd: Durch fein verteiltes Cd oder durch CdO werden diese Anhydride bei $210\text{--}250^\circ$ in CO_2 und das betreffende s. Keton ohne Nebenreaktion zerlegt.

Einw. von fein verteiltem Ni: Essigsäureanhydrid wird durch Ni bei $200\text{--}220^\circ$ gemäß der Gleichung:

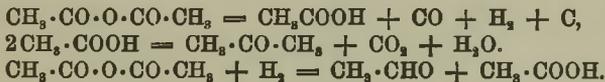


in Essigsäure, CO, H und freien Kohlenstoff zerlegt; gleichzeitig entstehen Spuren von Acetaldehyd. *Propionsäureanhydrid* liefert unter den gleichen Bedingungen Propionsäure neben sehr geringen Mengen von Diäthylketon und Propylaldehyd, ferner CO, H, Äthylen u. freien Kohlenstoff; H u. C stammen von einer sekundären Zers. eines Teiles des Äthylens. Die Rk. verläuft hier im Sinne der Gleichung:



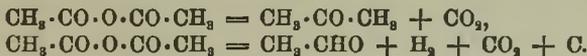
Butter-, Isobutter- und Isovaleriansäureanhydrid verhalten sich wie Propionsäureanhydrid. Bei $280\text{--}290^\circ$ zerfällt ein Teil des CO unter dem Einfluß des Ni in C und CO_2 .

Einw. von fein verteiltem Cu: Das Cu reagiert erst bei $290\text{--}300^\circ$. Das Gas besteht aus etwas CO, CO_2 und H, die Fl. in der Hauptsache aus der betreffenden Fettsäure, sowie etwas Aldehyd und Keton; gleichzeitig scheidet sich etwas freier Kohlenstoff ab.



Die beiden letzteren Rkk. sind Nebenreaktionen.

Einw. von fein verteiltem Fe: Das Fe spaltet die Anhydride bei etwa 300° in CO_2 , H, Keton, Aldehyd und freien Kohlenstoff:



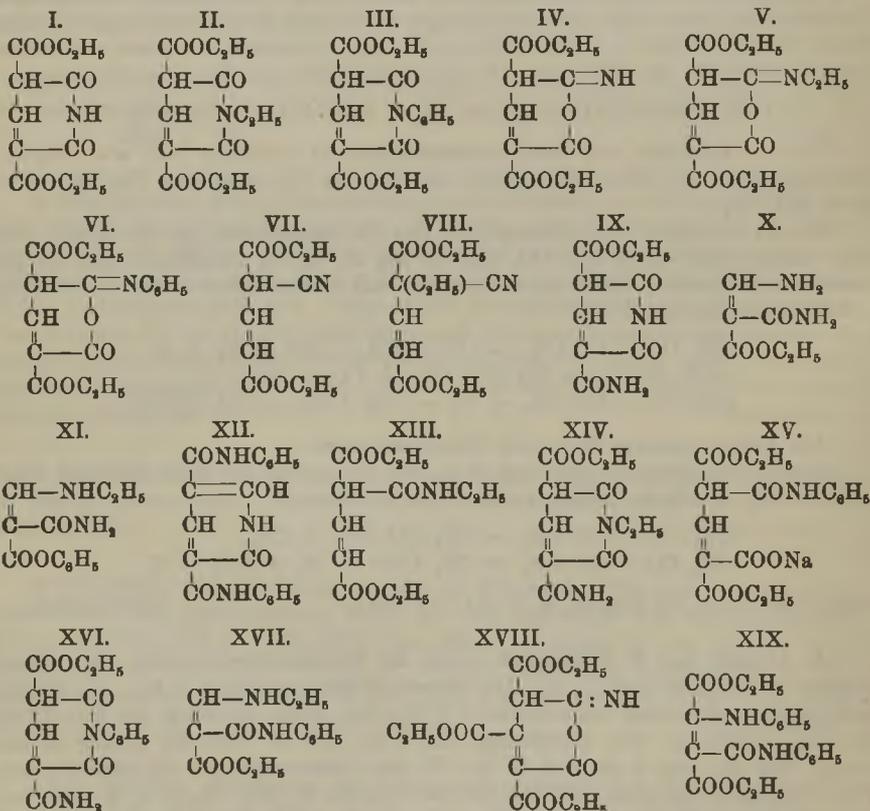
(Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 814—19. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

A. Arnaud und S. Posternak, *Über die Dijodadditionsprodukte der höheren Fettsäuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$* . Die höheren Glieder der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ fixieren quantitativ und nahezu augenblicklich 2 At. Jod, wenn die Einw. bei $50\text{--}60^\circ$ in Eg.-Lsg. stattfindet. Die Einführung von 4 At. Jod in diese SS. gelang ebenso wenig, wie die von 2 At. Jod in die SS. der Ölsäurereihe. — *Dijodtaririnsäure*, $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, farblose Nadeln, F. $48,5^\circ$, ll. in h. A., Eg. und den üblichen Lösungsmitteln der Fettsäuren, bildet mit A. leicht übersättigte Lsgg. Das Ammoniumsalz, lange, harte Nadeln, ist in k. A. wl. — *Dijodstearolsäure*, $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, farblose Nadeln aus starkem A., Blättchen aus

verd. A., F. 51°. — *Dijodbehenolsäure*, $C_{22}H_{40}O_2J_2$, weiche Nadeln, F. 50–51°, nicht 47°, wie LIEBERMANN u. SACHSE angeben, l. in h. A., swl. in k. A. — Die obigen Dijodfettsäuren sind lichtbeständig, bilden leicht neutrale u. saure Alkali- u. Erdalkalisalze, von denen die ersteren in der Regel gut krystallisieren. Sd. alkoh. Laugen entziehen den Dijodsäuren nicht das gesamte Jod. Die Alkalisalze sind in sd. wss. Lsg. gegen überschüssiges Alkali und energische Oxydationsmittel beständig, werden dagegen durch saure und alkal. Reduktionsmittel quantitativ in die jodfreien SS. zurückverwandelt. — Die eingangs beschriebene Darstellungsweise der Dijodadditionsprodd. läßt sich gut zur raschen Identifizierung der SS. der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ im Gemisch mit anderen Fettsäuren benutzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 220–22. [19/7.*].) DÜSTERBEHN.

Max Guthzeit und Hermann Eyssen, *Zur Konstitution der Imidprodukte aus Äthoxycumalindicarbonsäureester mit Ammoniak und Alkylaminen*. GUTHZEIT hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2795; C. 94. I. 155) aus Äthoxycumalinsäureester in benzolischer Lsg. und NH_3 eine Verb. vom F. 178° dargestellt, die er wegen der leichten Umwandelbarkeit in einen Dioxypyridindicarbonester als *Monimidodicarboxylglutaconsäureester* (I.) auffaßte. Analoge Verbb. (II. u. III.) wurden



mit Hilfe von Äthylamin oder Anilin erhalten und als *Äthyl-*, bezw. *Phenylimido-*dicarboxylglutaconsäureester angesehen. Später (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3701;

C. 1902. I. 47) hat dann ERRERA die Meinung ausgesprochen, daß diese Verb. nicht Imido-, sondern Isoimidoverbb. von den Formeln IV., V. und VI. seien. Diese Ansicht haben Vff. nachgeprüft und schließen sich ihr jetzt an.

Experimenteller Teil. Die Darst. des als Ausgangsmaterial dienenden *6-Äthoxycumalin-3,5-dicarbonensäureester* geschah ungefähr in der früher geschilderten Weise aus Dicarboxylglutaconsäureester. Beim Einleiten von trockenem NH_3 in die 5%ig. benzolische Lsg. dieses Körpers entsteht die (früher als *Monimidodicarboxylglutaconsäureester* I. beschriebene Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ vom F. 178° (*Isoimidodicarboxylglutaconsäureester*, IV.). Weiße, asbestartige M. aus Aceton. F. 178° (bezw. 199°), Löslichkeit u. Umlagerung zu α -Keto- α' -oxydihydropyrimidin- $\Delta^{3,5}$ - β,β' -dicarbonensäureester wurden bestätigt gefunden. Letztere erfolgt am leichtesten beim Kochen der alkoh. Lsg. Mit 0,5%ig., alkoh. Natronlauge entsteht das wl. Na-Salz derselben Verb. Schüttelt man dagegen die Verb. vom F. 178° mit 1 Mol. NaOH in 0,5%ig., wss. Lsg. u. säuert die filtrierte Lsg. an, so erhält man das schon früher erwähnte, dicke, gelbe Öl, das sich als *Cyanoglutaconsäureester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (VII.), erwiesen hat. Schmeckt bitter. FeCl_3 gibt carmoisinrote Färbung. In der Hitze leicht zers. Nicht destillierbar; unl. in Soda, von Kalilauge zers. — $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NNa}$. Mit Natriumäthylat in A.; ll. in A., durch Ä. gefällt. — $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu}$. Braunes Pulver; ll. in A., swl. in W. und Ä. — *Äthylcyanoglutaconsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (VIII.). Aus vorstehendem Öl bei 4 stög. Kochen mit Natriumäthylat in A. u. Jodäthyl. Nadelchen aus hochsd. PAe. F. 79° . FeCl_3 gibt keine Färbung. Der vorher beschriebene *Cyanoglutaconsäureester* entsteht aus der Verb. vom F. 178° auch mit wss. Ammoniak beim Schütteln. Andere Prodd. entstehen dagegen beim Schütteln mit 2,5%ig., alkoh. NH_3 . Hierbei findet teilweise Lsg. statt. Der ungelöste Teil ist eine Verb. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, und zwar wahrscheinlich *Imidodicarboxylglutaconsäureesteramid* (IX.). Nadeln aus Aceton. Zers. sich bei 259° ; l. in konz. HCl ; mit W. unverändert abgeschieden; l. in A., und unter Zers. in Eg.; sonst meist unl., l. in Alkali. Als Hauptprod. der Einw. von NH_3 erhält man durch Verdunsten der Lsg. das schon bekannte *Aminoäthylendicarbonensäureesteramid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (X) (Kristalle aus Aceton, F. 170°), und Malonsäureesteramid.

Ganz analog wirkt Äthylamin auf die Verb. vom F. 178° ein. In wss. Lsg. wirkt es wie Natronlauge, u. in äth. oder alkoh. Lsg. entsteht Malonesteräthylamid u. β -Äthylaminoäthyl- α -dicarbonensäureesteramid, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (XI.). Doppelpyramiden aus Ä. F. 102° . Mit Anilin liefert die Verb. vom F. 178° beim Stehenlassen, wie schon bekannt β -Anilinoäthyl- α -dicarbonensäureesteramid vom F. 117° . Das oben erwähnte Umlagerungsprod. (α -Keto- α' -oxydihydropyrimidin- $\Delta^{3,5}$ - β,β' -dicarbonensäureester) reagiert bis 100° nicht mit Anilin. Mit sd. Anilin entsteht α -Keto- α' -oxydihydropyrimidin- $\Delta^{3,5}$ - β,β' -dicarbonensäureanilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (XII.). Gelbe, kryst. M. Zersetzt sich gegen 298° . — $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}$. Durch Lösen in h. NaOH . Weiße, filzige M.

Isoäthylimidodicarboxylglutaconsäureester (V.) [die früher als *Äthylimidodicarboxylglutaconsäureester* (II.) beschriebene Verb. vom F. 123°] wurde nach der früher gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Verb. ist zll. in k. Ä. und A., swl. in PAe. Schüttelt man diese Verb. mit 0,5%ig. Natronlauge, so entsteht *Isoaconitsäureester- α -monoäthylamid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ (XIII.). Hellbräunliches, zersetzliches Öl. Mit 2,5%ig., alkoh. NH_3 lieferte die Verb. vom F. 123° nebeneinander: *Äthylimidodicarboxylglutaconsäureesteramid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ (XIV.) (Nadelchen, swl. in w. Aceton. Zers. bei 204°), *Aminoäthylendicarbonensäureesteramid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (X.) (Tafeln; ll. in w. Aceton, F. 170°), und wohl Malonsäureesteräthylamid. Die analoge Einw. von Anilin ist schon bekannt. Äthylamin ergab nur ölige Prodd.

Isophenylimidodicarboxylglutaconsäureester (VI.) [die früher als *Phenylimidodicarboxylglutaconsäureester* (III.) beschriebene Verb. vom F. 147°] lieferte beim

Schütteln mit wss oder alkoh. Natronlauge ein in W. swl. Na-Salz, das mit HCl glatt die ursprüngliche Verb. zurückbildet. Es ist demnach das Salz der *Dicarboxylglutacon- α , γ -diester- γ -anilid- α -säure* (*γ -Carbanilid der Dicarboxylglutacon- α -ester-säure*), $C_{17}H_{18}O_8NNa$ (XV.). Wss. Ammoniak liefert mit der Verb. vom F. 147° das analoge NH_4 -Salz, $C_{17}H_{18}O_8NNH_4$, das ebenfalls swl. in W. ist. Mit alkoh., 2,5%ig. Ammoniak liefert die Verb. vom F. 147° *Phenylimidodicarboxylglutaconsäureesteramid*, $C_{15}H_{14}O_8N_2$ (XVI.). Nadeln aus A. Zers. bei 271°; zll. in w. Chlf., zwl. in A., unl. in W. Mit äth. Äthylaminlg. liefert die Verb. vom F. 147° neben Malonesteräthylamid *β -Äthylaminoäthyl- α -dicarbonsäureesteranilid*, $C_{14}H_{18}O_8N_2$ (XVII.). Flache Nadeln aus Ä. F. 84°; ll. in Chlf., zwl. in A. und Ä., unl. in PAe. Der von ERRERA (l. c., S. 3712) dargestellte *Isoimidodicarboxylaconitsäureester*, $C_{14}H_{17}O_8N + H_2O$ (XVIII.), gibt mit Anilin bei 14-tägigem Stehen *β -Anilinoäthyl- α , β -tricarbonsäurediester- α -monoanilid*, $C_{21}H_{22}O_8N_2$ (XIX.). Citronengelbe Nadelchen aus Ä. F. 175° Bezüglich der ausführlichen Schlußbetrachtungen über den Verlauf der verschiedenen Rkk. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 34–68. 5/7. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

B. Basso und R. Bauer, Synthesen von asymmetrischen Dialkyläpfelsäureestern und Diäthylxolessigestern. *Dimethyloxalessigester* läßt sich durch Methylierung von Monomethyloxalessigester nur sehr schlecht und aus Oxalester u. Isobuttersäureester durch Kondensation überhaupt nicht darstellen. Die Vf. versuchten daher zunächst, aus Bromisobuttersäureester, Zink und Oxalester diesen Ester darzustellen. Hierbei zeigte sich aber eine unerwartete Reduktionswrg. des Zinkes, und anstatt des erwarteten Ketosäureesters entstand der entsprechende Oxysäureester, $C_8H_8OOC \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$. Durch diese Rk. lassen sich also die bisher nur auf Umwegen erhältlichen *asymm. Dialkyläpfelsäuren* darstellen. Als dann bei derselben Rk. das Zink durch Magnesium ersetzt wurde, entstand der gesuchte Ketosäureester, und auch mit α -Bromdiäthyllessigester verlief die Synthese in gleicher Weise.

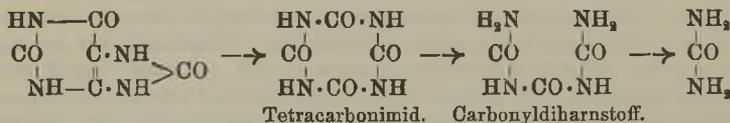
Experimenteller Teil. *Asymm. Dimethyläpfelsäurediäthylester*, $C_{10}H_{18}O_6 = C_2H_5OOC \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus je 1 Mol. Bromisobuttersäureester und Oxalester mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Zinkspänen und etwas amalgamiertem Zink bei 60–65° (24 Stdn.) Hellgelbes Öl. Kp_{12} 123–124°, Kp 248–250° unter geringer Zers. $D_{16}^{16} 1,076$, $n_D^{21} = 1,4357$. — *Acetyldimethyläpfelsäureester*, $C_{12}H_{20}O_6$. Mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. Farbloses Öl, Kp_{14} 140–142°. — *Nitryldimethyläpfelsäureester*, $C_{10}H_{17}O_7N = C_2H_5OOC \cdot CH(ONO_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus Dimethyläpfelsäureester mit 30 g konz. H_2SO_4 und 20 g HNO_3 (D. 1,41) bei 0°. Farbloses Öl. Kp_{11} 128°, $n_D = 1,4371$. — *asymm. Dimethyläpfelsäure*, $C_8H_{10}O_6$. Aus dem Ester durch Erhitzen mit alkoh. KOH. Blätterige Krystalle aus Essigester + PAe. F. 129°, ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Chlf., PAe. — $C_6H_6O_8Ag_4$. Weißer Nd.

Dimethyloxalessigsäurediäthylester, $C_{10}H_{18}O_6 = C_2H_5OOC \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus 50 g Bromisobuttersäureester, 37,5 g Oxalester, 40 g Ä. und 6,5 g Magnesium (8–10 Stdn.) Gelbliches Öl. Kp_{11} 115–120°, Kp 230° ohne CO-Abspaltung. $D_{16}^{16} 1,05$, $n_D^{23} = 1,4313$. Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure anscheinend nur einen sauren Ester, mit alkoh. KOH Oxalsäure und Isobuttersäure, mit verd. H_2SO_4 *Isobutylameisensäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot COOH$. Dickes, farbloses Öl. Kp_{13} 60 bis 100°, Kp 170–175°. Blätterige Krystalle, die an der Luft wieder ölig werden. — $C_6H_7O_8Ag$. Blätterige Krystalle aus W. — *Phenylhydrazon des Dimethyloxalessigesters*. Weiße, prismatische Krystalle aus verd. A., F. 89°. Zeigt Phototropie. (Färbt sich am Licht gelb und wird im Dunkeln wieder farblos.) Erhitzt man Dimethyloxalessigester mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin auf 100–200°,

misch des Acetats u. Lactons zu sein; monokline Krystalle, 1,500:1:2,623, $\gamma = 83^\circ$. β -Galaktochloralsäure, orthorhombische Krystalle, 1,319:1:0,825. Das Na-Salz ist löslich. — *Mannochloralsäurelacton*, $C_6H_7O_6Cl_2$, swl. in W.; 100 ccm W. von 17,6° lösen 0,1186 g. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 819—26. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Über die Konstitution der Perseulose*. (Vgl. S. 188.) Um zu erfahren, ob das Reduktionsvermögen der Perseulose auf der Ggw. einer Aldehyd- oder einer Ketongruppe beruht, hat Vf. den Zucker zunächst mit Bromwasser erfolglos zu oxydieren versucht, was für die Ggw. einer Ketongruppe spricht. Weiter wurde die Perseulose in schwach schwefelsaurer Lsg. durch 2,5%ig. Na-Amalgam reduziert, wobei sie ein Gemisch von *Perseit* mit einem anderen, stark linksdrehenden, im Gegensatz zum *Perseit* in k. W. und k. A. ll. Heptit, dem *Perseulit*, lieferte. Die B. von zwei stereoisomeren Alkoholen bei der Reduktion der Perseulose ist ein weiterer Beweis für die Ketonnatur dieses Zuckers, der ersten Ketose mit 7 C-Atomen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 225—27. [19/7*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Schittenhelm und Karl Wiener, *Carbonylharnstoff als Oxydationsprod. der Harnsäure*. Bei der Wiederholung der Oxydation der Harnsäure mit H_2O_2 nach SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4130; C. 1902. I. 251) konnten Vf. neben dem Tetracarbonimid einen neuen Zwischenkörper, den *Carbonyldiharnstoff* isolieren; der Abbau der Harnsäure unter dem Einfluß des H_2O_2 verläuft demnach auf folgendem Wege:

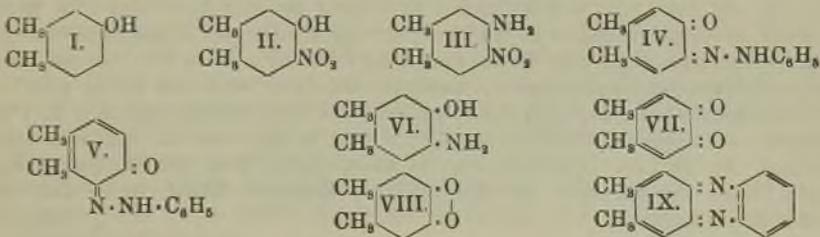


Vf. erhielten den Carbonyldiharnstoff, indem sie nach den Angaben von SCHOLTZ verfahren, nur das Erwärmen auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{2}$ —1 Stde. ausdehnten. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit mehrere Tage bei Zimmertemp. stehen; so fällt der Carbonylharnstoff (F. 233—234°) als schöner, krystallinischer Körper in reichlichen Mengen (aus 20 g Harnsäure ca. 1,5 g) aus. In der vom Carbonylharnstoff abfiltrierten Fl. erhält man durch Schütteln mit β -Naphthalinsulfocchlorid und Ansäuern mit HCl ein schön krystallisiertes β -Naphthalinsulfoderivat. Zus.: 9,66 und 9,76% N; 49,39% C; 2,91% H; 10,84% S; bei 180—182° unter Bräunung sintert es, schm. bei 198°; fast unl. in k. W., langsam l. in h. W., ll. in A., Ä., Alkalien. — Die Natur des Körpers läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben; sicher ist der Körper kein Glykokoll, und ist ihm auch kein Glykokoll beigemischt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 100—6. 11/9. [31/7.] Erlangen. Mediz. Klinik.) RONA.

K. A. Hofmann, *Berlinerblau und Turnbillsblau, Erwiderung an die Herren Erich Müller und Theophil Stanisch*. Vf. wendet sich gegen einige Ausführungen in der Arbeit der genannten Autoren (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 81; C. 1909. I. 841) und betont, daß sich seine Angaben über die unl. blauen Ndd. selbstverständlich nur auf die bei Luftzutritt oxydierten Präparate beziehen. Die Hauptfrage, ob die ersten Umsetzungsprodd., nämlich *lösliches Berlinerblau*, aus 1 Mol. Ferrocyanalium mit 1 Mol. Ferrisalz u. *lösliches Turnbillsblau* aus 1 Mol. Ferricyanalkalium und 1 Mol. Ferrosalz miteinander identisch sind, hat Vf. jetzt auch colorimetrisch in bejahendem Sinne entschieden. Das lösliche Berlinerblau wird, wenn es nicht sofort abgeschieden wird, in der Lsg. von überschüssigem Ferrocyanalkalium redu-

zierend verändert. Es empfiehlt sich also auch, einen großen Überschuß des letzteren zu vermeiden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 150—52. 17/7.) POSNER.

Emil Diepolder, Über Derivate des 1,2-Dimethylbenzols (1. Mitt.). Vf. hat aus 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol (I.) Nitro-, Nitroamino-, Oxyamino- etc. Verb., sowie die entsprechenden Chinoderivate dargestellt und untersucht. — Nitriert man 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol wie bei der Darst. der Mononitrophenole, so erhält man nur Harze. Durch Versetzen einer Lsg. von 3 g 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol in 20 ccm Eg. mit einer Lsg. von 3 ccm HNO_3 (1,39) in 10 ccm Eg. auf einmal unter Kühlung mit W. und sofortiges Verdünnen mit W. entstand ein Gemisch, aus dem 1,17 g 5-Nitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol (II.), 0,69 g 3,5-Dinitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol neben 0,28 g Harz isoliert werden konnten. Beide Nitroverb. sind mit Wasserdampf flüchtig, die Mononitroverb. jedoch viel leichter. 5-Nitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (II.), dünne, gelbe, stark doppelbrechende Rhomben (aus 2 Tln. sd. A.), F. 87°; sll. in Chlf., ll. in Ä. und Bzl., wl. in PAe. 10 g A. l. bei gewöhnlicher Temp. ca. 0,25 g. Riecht ähnlich wie o-Nitrophenol, ist schon bei gewöhnlicher Temp. etwas flüchtig. $\text{K}\cdot\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, in absol., alkoh. Lsg. dargestellt; hellrote, mkr. Prismen, verpufft beim Erhitzen. Na-Salz, rote, flache Nadeln. — 5-Nitro-4-amino-1,2-dimethylbenzol, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (III.), entsteht durch ca. 20-stdg. Erhitzen der Nitroxyverb. mit 22%ig. NH_3 unter Zusatz von NH_4Cl auf 140—150° in ca. 42% Ausbeute. Sechseckige Prismen (u. Mk.) aus 10 Tln. A. Plechroismus: || der Hauptzone gelb, \perp braunrot. F. 140°; zll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. 100 Tle. A. l. bei gewöhnlicher Temp. ca. 2,5 Tle. — Die Konstitution des 5-Nitro-4-amino-1,2-dimethylbenzols folgt daraus, daß beim Ersetzen der Aminogruppe durch H mittels der Diazork. das 4-Nitro-1,2-dimethylbenzol vom F. 29° entsteht. Aus diesem wurde noch das 4-Amino-1,2-dimethylbenzol u. dessen Acetylverb. dargestellt.



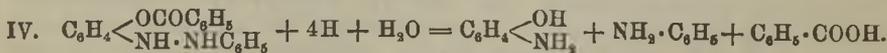
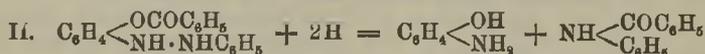
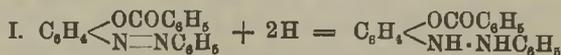
Das Phenylhydrazon des 1,2-Dimethylbenzochinons (IV.) und das 3-Phenylhydrazon des 1,2-Dimethyl-3,4-benzochinons (V.) entstehen gleichzeitig durch Kuppeln von Phenyldiazoniumsulfat mit 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol in verd. Lauge bei 0—3° in einem Verhältnis von ca. 83 : 77. Die erstere Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.) (vgl. AUWERS, VON DER HEYDEN, LIEBIGS Ann. 365. 297; C. 1909. I. 1865) scheidet sich beim Umkrystallisieren aus A. zuerst ab und kann leicht rein erhalten werden. Rote Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer oder glasglänzende, dunkelorange-rote Nadeln. 100 Tle. gewöhnlicher A. l. bei Siedetemp. ca. 4,5 g, bei gewöhnlicher Temp. ca. 0,2 g. 500 ccm h., 1/2%ig. NaOH l. ca. 0,5 g, die sich beim Erkalten größtenteils in hellroten Nadelchen abscheiden. Bei der Temperatur des Toluolbades ist die Verb. schon etwas flüchtig. Durch Reduktion entsteht das 5-Amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzol, das auch aus 5-Nitro-4-oxy-1,1-dimethylbenzol erhalten wird (Strukturbeweis). — 3-Phenylhydrazon des 1,2-Dimethyl-3,4-benzochinons, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (V.), hellbraune, trikline Täfelchen oder Prismen (aus A.); Plechroismus: || der Hauptzone gelb, \perp braun. Spurenweise l. in k., etwas lö-

licher in h., verd. NaOH mit rötlichgelber Farbe, scheidet sich beim Erkalten in gelben Kryställchen ab; ll. in Bzl. und Ä., zll. in PAe. — 5-Amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzol, $C_8H_{11}ON$ (VI.), entsteht aus 5-Nitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol oder dem Phenylhydrazon des 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinons mit WITTscher Lsg., Stanniol und HCl unter Zusatz von Eg. Schimmernde Blättchen (aus Ä.), bräunt sich über 165°, F. 173—175°. Sublimiert in farblosen, wahrscheinlich triklinen Rhomben. 100 Tle. Ä. l. ca. 1,3 g. Am leichtesten l. in A., swl. in W. und PAe., zwl. in Bzl. und krystallisiert daraus in Nadelbüscheln. Mit Wasserdampf geht es langsam über. — $C_8H_{11}ON \cdot HCl$, weiße, seidenglänzende Nadeln (aus W.), F. 250° nach vorheriger Schwarzfärbung; sl. in W. und A. $PtCl_4$ wirkt unter Blaufärbung der Lsg. oxydierend, $FeCl_3$ färbt dunkelgrün.

Durch Oxydation der 1⁰/₆ig. Lsg. des 5-Amino-4-oxy-1,2-dimethylbenzols in verd. H_2SO_4 mit ca. dem 1¹/₂-fachen der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$, erhält man 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinon, $C_8H_6O_2$ (VII.), in ca. 45% Ausbeute. Lange Spieße (aus Ä.); dickere Krystalle sind rot, dünne gelbgrün im durchfallenden Licht. Die äth. Lsg. zeigt Dichroismus (gelbgrünlich und rot). Das Chinon wurde auch in gelblichen Blättchen erhalten, die sich beim Aufbewahren allmählich röter färbten und beim Umkrystallisieren die roten Nadeln gaben. Vermutlich liegt hier die 2., nicht ganz reine Modifikation vor (VIII.; vgl. WILLSTÄTTER, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2590; C. 1908. II. 1022). Im Gegensatz zu o-Benzochinon ist das rote 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinon beim Aufbewahren beständig. Es ist ll. in A. mit roter Farbe, wl. in Bzl., fast unl. in PAe., F. 102°. — Bei der Kondensation des 1,2-Dimethyl-4,5-benzochinons mit o-Phenylendiamin unter Kühlung in Eg. scheiden sich kleine, braune Prismen ab, vermutlich eine Doppelverb. des 2,3-Dimethylphenazins mit 1,2-Dimethyl-4,5-dioxybenzol, das durch die reduzierende Wrkg. des o-Phenylendiamins entstanden ist. Sie erweichen bei 130°, F. 145°. Das Filtrat gibt mit W. einen braunen Nd. Bei der Sublimation dieser Prodd. im Vakuum setzt sich das Azin in gelben Nadelchen ab; weiter entfernt findet sich eine weiße Substanz in eisblumenartigen Krystallen, die wohl 4,5-Dioxy-1,2-dimethylbenzol darstellt; weiße Nadelchen (aus PAe.), F. unscharf 79—82°; ll. in W.; die wss. Lsg. gibt mit Bleiacetat einen weißen, amorphen Nd. und wird mit $FeCl_3$ gelb. — 2,3-Dimethylphenazin, $C_{14}H_{12}N_2$ (IX.), gelbe, derbe Kryställchen (aus A.), F. 173°. Ausbeute an sublimiertem Prod. ca. 37%; zwl. in Bzl. und Ä. mit schwacher Färbung, wl. in PAe. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit W. gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2916—23. 25/9. [19/7.*] München. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Heinrich Goldschmidt und Moritz Eckardt, *Über die Reduktion von Oxyazoverbindungen*. Die Vff. untersuchen die verschiedenen Spaltprodd., die bei der Reduktion der acylierten o-Oxyazokörper auftreten, in quantitativer Beziehung. Bei der Reduktion acylierter o-Oxyazokörper entstehen mitunter *Hydrazoderivate* (I.),



mitunter geht aber die Reduktion weiter, und als Hauptprodd. werden *Amino-*

phenole u. Anilide (II.), zuweilen aber auch *N*-acylierte Aminophenole u. Anilin (III.) erhalten. Schließlich existiert aber noch eine vierte Möglichkeit, die B. von Aminophenol, Anilin und Carbonsäure (IV.).

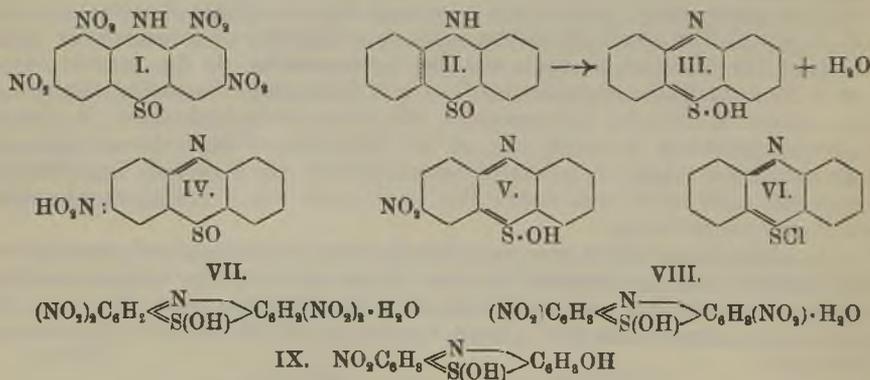
Wie MELDOLA gezeigt hat, kann bei Anwendung starker Reduktionsmittel der Zerfall vollständig nach Gleichung IV. verlaufen u., wie aus dem folgenden hervorgeht, wird das Eintreten dieser Rk. auch bei Anwendung von Zinkstaub u. Essigsäure wahrscheinlich. Vff. wenden sich daher gegen die von AUWERS und EISENLOHR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 417; C. 1908. I. 1048) geäußerte Ansicht, daß der Nachweis von Anilin unter den Reduktionsprodd. genüge, um eine Spaltung nach Gleichung III. anzunehmen. Vff. untersuchen in vorliegender Arbeit, in welchem Verhältnis die Rkk. II. und III. nebeneinander verlaufen, wenn man die Reduktion unter den von GOLDSCHMIDT u. BRUBACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2300) angewandten Bedingungen ausführt.

Benzoylbenzolazo-β-naphthol, $C_{10}H_8(N_2C_6H_5)_2(OCOC_6H_5)_2$. Aus Benzolazo-β-naphthol durch langes Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 200° oder bequemer in Pyridinlsg. unter starker Kühlung. Hell orangefelbe (labile) Nadeln aus h. A., die bei gewöhnlicher Temp. in rubinrote monoklin-prismatische Krystalle übergehen, F. 125°. Bei der Reduktion dieser Verb. in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub und Eg. wurden stets über 80% der theoretischen Menge von Benzanilid und nur wenig *N*-Benzoyl-α-amino-β-naphthol erhalten. Die Hauptrk. verläuft also nach Gleichung II. Die letztgenannte Verb. bildet rhombisch-bipyramidale Krystalle vom F. 245—246°. Sie ist von BÖTTCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1935) zuerst dargestellt, im „BEILSTEIN“ (Bd. II. 1148) mit unrichtiger Konstitutionsformel und im „M. M. RICHTER“ gar nicht aufgeführt. — *o*-Benzoylbenzolazo-α-naphthol, $C_{10}H_8(OCOC_6H_5)_2(N_2C_6H_5)_2$. F. 191°. 1 g löst sich bei längerem Kochen in ca. 250 ccm A. Bei der Reduktion in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub und Eg. ist hier bei kurzer Einw. die Hydrazoverb. das Hauptprod. Bei längerer Einw. entsteht auch hier hauptsächlich Benzanilid neben wenig Benzoyl-β-amino-α-naphthol. Außerdem zerfällt ein Teil der Verb. völlig zu Benzoesäure, Anilin und Aminonaphthol. — *o*-Benzoylbenzolazo-*p*-kresol, $CH_3 \cdot C_6H_4(OCOC_6H_5)(N_2C_6H_5)$, verhält sich bei der Reduktion bei langer Einw. ganz ähnlich. Die Resultate wechseln mit dem Lösungsmittel. In Eg. entsteht reichlich *N*-Benzoylaminokresol (Gleichung III.), in A. hauptsächlich Benzanilid (Gleichung II.). Dieser Einfluß des Lösungsmittels läßt sich häufig beobachten. So liefert *o*-Nitrophenylbenzoat in alkoh. Lsg. in der Kälte kein *N*-Benzoyl-*o*-aminophenol, während in der Wärme dies Reduktionsprod. auftritt. In k., alkoh. Lsg. entsteht eine noch nicht näher untersuchte Verb. $C_{13}H_{11}O_3N$ vom F. 114°, wahrscheinlich ein Hydroxylaminderivat.

In alkoh. Lsg. verläuft also die Reduktion von benzylierten *o*-Oxyazokörpern mit Zinkstaub und Eg. hauptsächlich nach Gleichung II., in Eg. als Lösungsmittel dagegen hauptsächlich nach Gleichung III. Die Reduktion nach Gleichung IV. scheint ganz allgemein zu sein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 135—49. 17/7. [April.] Kristiania.)
POBNER.

Edward de Barry Barnett und Samuel Smiles, *Über intramolekulare Umlagerungen von Diphenylamin-*o*-sulfoxiden*. Gelegentlich der Fortsetzung des Studiums der *S*-Phenylphenazothioniumderivate (vergl. Proceedings Chem. Soc. 24. 123; C. 1909. I. 1880) suchten die Vff. nach einem Diphenylaminsulfoxyd mit stärker sauren Eigenschaften als die Dinitroverb. zeigte (vergl. SMILES, HILDITCH, Proceedings Chem. Soc. 24. 199; Journ. Chem. Soc. London 93. 1687; C. 1908. II. 1214). Nitriert man *Thiodiphenylamin* unter kräftigeren Bedingungen als BERNTHSEN (LIEBIG'S Ann. 230. 116), so erhält man ein Tetranitrosulfoxyd I. Mit bestimmten Reagenzien, z. B. einer Lsg. von HCl-Gas in konz. H_2SO_4 , wird dieses

in eine isomere Verb. übergeführt, eine Umlagerung, welche die *Sulfoxyde* dieser Reihe allgemein erleiden. Die Rk. besteht im wesentlichen in einer Umänderung der *Iminosulfoxydstruktur* II. in die *o-chinoide Azothioniumanordnung* III. Genau genommen kann es sich nicht um eine isomere Umwandlung handeln, denn die Azothioniumverbb. enthalten unter gewöhnlichen Umständen 1 Mol. H_2O mehr als die Sulfoxyde. Dieses Mol. H_2O kann aber abgespalten werden zum isomeren Azothioniumhydroxyd. Die Annahme einer Aufspaltung des Thiazinrings bei dieser Rk. unter intermediärer B. einer Diphenylaminsulfinsäure oder eines Aminophenol-sulfoxyds ist aus im Original angegebenen Gründen zu verwerfen. Von den für das isomere Nitrosulfoxyd verbleibenden Formeln IV. u. V. kann die Nitronformel IV. aus ebenfalls im Original angegebenen Gründen nicht aufrecht erhalten werden (vgl. auch den experimentellen Teil). Es bleibt also nur die *o-chinoide* Formel V. Da diese Umlagerung die Nitrogruppen nicht berührt, so muß auch das nicht substituierte Diphenylaminsulfoxyd (vgl. II.) derselben Umwandlung unterliegen, und beim Wegfallen der NO_2 -Gruppen sollte die Sulfoniumbase als von stärkerem Charakter stabilere Salze bilden. Beides ist der Fall. Diphenylamin-*o*-sulfoxyd entsteht aus Thiodiphenylamin und H_2O_2 . Es gibt schon mit wss. HCl sofort Phenazothioniumchlorid (VI.). Die Körper dieser Reihe zeigen demnach Azothioniumstruktur und entstehen scheinbar durch bloße Wanderung des H von der Imino-Gruppe zum O des Thionyls. Wahrscheinlicher aber ist es, daß Hydroxyl vom vierwertigen S zum dreiwertigen N wandert. Gleichgültig wie diese Umlagerung zustande kommt, so gilt für sie doch folgendes: Sie vollzieht sich um so leichter, je stärker der basische Charakter des vierwertigen S ist; zum mindesten beim nichtsubstituierten Sulfoxyd wird sie begünstigt durch Steigerung der Konzentration und Stärke der S.; es sind zu berücksichtigen das anormale Verhalten des Tetranitrosulfoxyds, welches, obgleich am schwierigsten mit sauren Reagenzien umzulagern, das einzige ist, welches durch Hitze umgewandelt wird, und endlich die Absorption der Elemente des W. während der Rk.



Experimentelles. *Tetranitrodiphenylamin-*o*-sulfoxyd*, $C_{12}H_8O_6N_6S$ (I.); aus Thiodiphenylamin und überschüss., rauch. HNO_3 (D. 1,5) nach 2-stdg. Erhitzen im offenen Gefäß; citronengelbe Kryställchen (aus Nitrobenzol), lange Nadeln (aus p-Tolylmethyläther) mit 2(?) Mol. p-Tolylmethyläther; schm. nicht unter 250° ; swl. in niedrig sd. Lösungsmitteln; gibt mit warmem, wss. NaOH ein Na-Salz, $Na \cdot C_{12}H_8O_6N_6S$, $C_{12}H_7O_6N_6S$; scharlachroter, flockiger Nd.; wird durch k. Aceton in die Komponenten, das in Aceton l. normale Na-Salz, $Na \cdot C_{12}H_8O_6N_6S$, und die wl., gelbe S. zers. Auf Zusatz von verd. Mineralsäuren zu der wss. Leg. des Na-Salzes entsteht eine rote Form des Sulfoxyds, die beim Trocknen orangerot wird.

— Das Sulfoxyd gibt mit A., Sn und HCl eine farblose Lsg., die mit überschüss., wss. FeCl_3 einen Nd. gibt. Durch Lösung in konz. HCl, Zugabe von Wasser u. Oxydation an der Luft entsteht nach einigen Tagen das *Diaminotionin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ClS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in tiefblauen Blättchen. Das Chlorid ist l. in h. W. und A.; die alkoh. Lsg. zeigt rote Fluorescenz. — $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Pt}$; braunes, krystallinisches Pulver. — *Tetranitrophenazothioniumhydroxyd*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_9\text{N}_6\text{S}$ (VII.); aus Tetranitrodiphenylamin-o-sulfoxyd bei 180–200° oder mit konz. H_2SO_4 (grünlichgelbe Lsg.) auf Zusatz von HCl (Umschlag nach Rot) oder beim Einleiten von HCl-Gas während 24 Stdn., nicht aber mit konz. H_2SO_4 allein (Unterschied von den anderen Verbb. dieser Reihe); auch mit alkoh. HCl nach 26-tägigem Stehen oder bei 5-stdg. Erhitzen auf 150°; rote Nadeln (aus Aceton), schm. nicht unter 250°; unl. in W., wl. in organ. Lösungsmitteln. — Na-Salz; entsteht mit 10%ig., k., wss. NaOH als klebrige M., die durch k. W. in das rote Na-Salz übergeführt wird; dieses gibt mit Na-Äthylat Grünfärbung. — Das Hydroxyd gibt mit konz. HNO_3 das *Tetranitrodiphenylamin-o-sulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}$; das mit KOH ein krystallinisches Salz liefert und mit $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HCl}$ soviel wie keine rote Färbung.

3,9-Dinitrophenazothioniumhydroxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (VIII.); aus Di-p-nitrodiphenylaminsulfoxyd mit konz. H_2SO_4 [hierbei wird eine NO_2 -Gruppe unter Entw. von Stickoxyden ersetzt durch OH zu *3-Nitro-9-oxypheazothioniumhydroxyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ (IX.); kleine, rötlichbraune Krystalle; unl. in W. und A., die Lsgg. in wss. NaOH sind rötlichviolett], mit konz. H_2SO_4 u. HCl nach 4 Stdn. u. mit alkoh. HCl nach 4–5 Stdn.; bei längerer Einw. oder erhöhter Temp. entstehen Cl-haltige Prodd.; schokoladebraune Nadeln (aus Nitrobenzol oder Anilin), F. 240° unter Zers.; verliert bei 100° nicht H_2O ; unl. in W., A. und Ä., wl. in h. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe; gibt mit k., wss. Alkali keine Salze, mit alkoh. Alkali eine intensiv grüne Farbe. Das Sulfoxyd wird dagegen von k., wss. Alkali wenig angegriffen und gibt rote Lsgg. des Na-Salzes, ist ll. in alkoh. Alkali, ebenfalls mit roter Farbe. Beim Erhitzen mit wss. NaOH entstehen glänzende Blättchen des Na-Salzes $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$, $2\text{Na}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$. Die Reduktion des Dinitroazothioniumhydroxyds mit Zinkstaub u. HCl und die darauffolgende Oxydation der Leukobase mit FeCl_3 liefert *Thionin*. Oxydation mit Chromsäure-Eg. liefert eine gelbe, krystallinische Substanz, wahrscheinlich das *Sulfon*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, welche nicht unter 250° schm. u. in h. Nitrobenzol l. ist. — *Isodinitrophenazothioniumhydroxyd*, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$; aus Isodinitrodiphenylaminsulfoxyd und alkoh. HCl; schokoladefarbige Nadelchen (aus Anilin), F. 199° unter Zers.; unl. in k. A. oder W., ll. in h. Anilin und Nitrobenzol; gleicht im chemischen Verhalten der Di-p-nitroverb.; gibt mit k. wss. NaOH kein Salz, die alkoh. Lsg. färbt sich aber mit NaOH tiefblau; ll. in konz. H_2SO_4 mit rötlichbrauner Farbe.

Diphenylamin-o-sulfoxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ONS}$ (II.); aus einer Lsg. von 5 g Thiodiphenylamin in etwa 150 ccm Aceton mit wenigen Tropfen Na-Äthylatlg. u. 3 g 30%ig. H_2O_2 (event. mehr Aceton) nach 10 Tagen; große, prismatische Nadeln (aus Aceton), F. etwa 250° unter tiefgreifender Zers.; geht mit wss. Mineralsäuren augenblicklich, langsam durch h. Eg. in die Azothioniumbase über; gibt mit konz. H_2SO_4 eine grüne Lsg., die beim Verdünnen mit W. rot wird; mit alkoh. HCl entsteht *Phenazothioniumchlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NClS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (VI.), dunkelbraune Nadeln; geht bei kurzem Erwärmen auf 100° in eine grüne Verb. über, die anscheinend auch beim Verdünnen oder bei Zusatz von Alkali zu der wss. Lsg. entsteht; enthält ionisierbares Cl, wird aber beim Kochen mit wss. Sodalsg. nicht vollständig hydrolysiert. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1253–66. Juli. Organ.-Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

O. Fischer und H. Wolter, *Über Cyanbenzylamine*. Die vorliegenden Verss. bezweckten in erster Linie die Darst. des bisher noch unbekanntenen *o-Cyanbenz-*

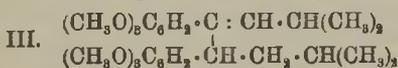
aldehyds, die von verschiedenen Autoren schon auf den verschiedensten Wegen vergeblich angestrebt worden ist. Sie versuchten, die Cyanbenzylaniline in die Nitrosamine überzuführen und diese mit alkoh. HCl zu spalten. Aber auch diese Verss. versagten in der o-Reihe wegen der leichten Verseifbarkeit der Cyangruppe. Außerdem geben die o-cyansubstituierten Benzylamine nach den gewöhnlichen Methoden keine Nitrosamine. Die von O. FISCHER entdeckte Bk. der B. *aromatischer Aldehyde* durch Oxydation von Benzylanilinen zu Benzalanilinen verläuft mit energisch wirkenden Oxydationsmitteln nicht eindeutig, sondern führt auch zu Benzoylverb. Die aus den o-Cyanbenzylaminen darstellbaren *Phthalidime* oxydieren sich äußerst leicht zu Phthalimiden.

Experimenteller Teil. *o-Cyanbenzylchlorid*. Darst. durch Chlorierung von Tolunitril bei 150—160° bei indirektem Sonnenlicht. — *o-Cyanbenzylanilin* wurde nach der bekannten Methode dargestellt. Hierbei entsteht als Nebenprod. *Phthalid-anil*, $C_{14}H_{11}ON$, das in verd. HCl unl. ist. Weiße Blättchen aus A. F. 162—163°. *o-Cyanbenzylanilin* liefert kein Nitrosamin. — *p-Cyanbenzylanilin*, $C_{14}H_{11}N_2$. Aus *p-Cyanbenzylchlorid* und Anilin bei 90° neben etwas Dicyanbenzylanilin (s. unten). Weiße Nadeln aus Lg. F. 86°. Unzers. destillierbar. Ll. in A., Ä., Bzl., swl. in W. — $C_{14}H_{11}N_2$, HCl. Blättchen. F. ca. 215° unter Zers. Ll. in W. — *Di-p-cyanbenzylanilin*, $C_{22}H_{19}N_3$. B. s. oben. Derbe Krystalle aus A. F. 181—182°. Unzers. destillierbar. — Chlorhydrat wl. in W. — *p-Cyanbenzylphenylnitrosamin*, $C_{14}H_{11}ON_2$. Aus *p-Cyanbenzylanilin* in 100 Tln. W. + H_2SO_4 u. 0,4 Tln. Natriumnitrit unter Eiskühlung. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 90°. Liefert mit alkoh. HCl Cyanbenzylanilin zurück. Oxydiert man *p-Cyanbenzylanilin* in Aceton mit $KMnO_4$, so entsteht neben wenig *p-Cyanbenzaldehyd* hauptsächlich *p-Cyanbenz-anilid*, $C_{14}H_{10}ON_2$. Blättchen aus Bzl. + Lg. F. 178—179°. — *m-Cyanbenzylanilin*, $C_{14}H_{12}N_2$, entsteht analog der p-Verb. Weiße Prismen aus Lg. F. 70°. Destilliert unzers. Ll. in den meisten Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{12}N_2$, HCl. Blättchen. Ll. in W. — Pikrat. Gelbe Krystalle. F. 158°. — *m-Cyanbenzylphenylnitrosamin*, $C_{14}H_{11}N_3O$. Analog der p-Verb. Weiße Nadeln aus A. F. 63°. Alkoh. HCl bildet Cyanbenzylanilin zurück.

o-Cyanbenzylmethylamin, $C_9H_{10}N_2$. Aus 3 g *o-Cyanbenzylchlorid* mit 5 g 33 $\frac{1}{2}$ %ig. Methylaminlg. und 10 cem A. beim Stehen. Prismen aus PAe. F. ca. 100 bis 105°. Sl. in W., Ä., A., Bzl. Absorbiert begierig CO_2 . Liefert kein Nitrosamin. — $C_9H_{10}N_2$, HCl + $2H_2O$. Nadeln. Ll. in W. u. verd. A. Verwittert an der Luft. — $C_9H_{10}N_2$, $HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus 50%ig. A. — *Methylphthalimid* entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des vorstehenden Körpers. Blättchen. F. 134°. — *o-Cyanbenzylisobutylamin* wird analog dem Cyanbenzylmethylamin dargestellt. Basisches Öl. — $C_{12}H_{16}N_2$, HCl + H_2O . Derbe Krystalle. Zers. bei ca. 200°. Als Nebenprod. entsteht etwas *Isobutylphthalimid*, $C_{12}H_{13}O_2N$. F. 92—93°.

o-Cyanbenzyl-dimethyl-p-phenylendiamin, $C_{16}H_{17}N_3$. Aus 10 g *o-Cyanbenzylchlorid* u. 15 g Dimethyl-p-phenylendiamin in 50 cem A. beim Erhitzen. Nadeln aus verd. A. F. 135°. Wl. in W. und Lg., ll. in A., Ä., Bzl. — $C_{16}H_{17}N_3$, HCl + $3H_2O$. Fast farblose Tafeln aus A. + HCl. — Pikrat. Orangerote Spieße. Färbt sich über 185° dunkel; Zers. bei ca. 200°. — Die Base liefert mit salpetriger S. kein Nitrosamin, sondern *Mononitro-o-cyanbenzyl-dimethyl-p-phenylendiamin*, $C_{16}H_{16}O_2N_4$. Rote Nadeln aus Ä. F. 139°. — *Phenylphthalimidin* (*Phthalidanil*), $C_{14}H_{11}ON$. Aus *o-Cyanbenzylanilin* beim Kochen mit 2 Tln. K_2CO_3 in W. Weiße Blättchen aus A. F. 162—163°. — *Methylphthalimidin*, C_9H_9ON . Aus *o-Cyanbenzylmethylamin* beim Kochen mit Pottaschelsg. Tafeln aus Ä. oder Nadeln aus Lg. F. 118—120°. Destilliert unzers. — *i-Butylphthalimidin*, $C_{13}H_{15}ON$. Aus *o-Cyanbenzylbutylamin* beim Kochen mit Pottaschelsg. Öl. Kp.₇₄₀ 310—312°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in W.

man eine ätherartige Verb., die dem mit Phenylmagnesiumbromid (l. c.) entstehenden Produkt analog konstituiert ist, *sym. Di-p-tolyltrimethoxyphenylmethyläther*, $C_{24}H_{38}O_7 = II.$; weiß, krystallinisch (aus Bzl.-Lg.), F. 175°; tiefrot l. in konz. H_2SO_4 . — o-Tolylmagnesiumbromid liefert mit Asarylaldehyd nach der gewöhnlichen Methode keinen krystallisierbaren Körper. Durch 3-stdg. Kochen der in Ä.-Bzl. suspendierten Organomagnesiumdoppelverb. am Rückfluß und 1½-stdg. Erhitzen des nach dem Verdunsten von Ä. und Bzl. bleibenden Rückstandes auf 130° entsteht unter Abspaltung von W. und einer Methoxygruppe die Verb. $C_{33}H_{32}O_6$; farblose Krystalle (aus Bzl.-Lg.), F. unscharf gegen 85°. — Mit α -Naphthylmagnesiumbromid gibt Asarylaldehyd den normalen sekundären Alkohol, das *Trimethoxyphenylnaphthylcarbinol*, $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot (C_{10}H_7)$; Krystalle (aus A.), F. 132°; blauviolett l. in konz. H_2SO_4 . — Ebenso liefert n-Propylmagnesiumjodid den normalen Alkohol, *Trimethoxyphenylpropylcarbinol*, $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_4 \cdot CH(OH)(C_3H_7)$; weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 84°; gelb l. in konz. H_2SO_4 . — Dagegen entsteht mit Magnesiumisobutyljodid ein dem 3,4-Ditrimethoxyphenyl-2-hexen ähnlicher Körper, *2,7-Dimethyl-4,5-ditrimethoxyphenyl-3-octen*, $C_{18}H_{40}O_6 = III.$



weiße Nadeln (aus A.), F. 81°; orangerot l. in konz. H_2SO_4 . Es hat also schon bei der Umsetzung der Mg-Verb. mit dem

angesäuerten W. die Zers. des Äthers unter Wasseraustritt stattgefunden, ohne Einw. einer wasserentziehenden Substanz oder stärkeres Erhitzen. (Naturwissenschaftl. Museumshefte 4. Heft 1. August. Sep. vom Vf. Kolozsvár. Chem. Lab. der Univ.)

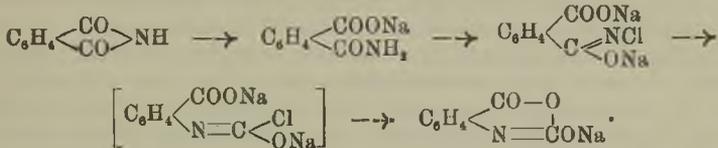
HÖHN.

B. Stoermer, *Umlagerung aromatischer Säureazide in Arylisocyanate*. Die vor kurzem von SCHROETER (S. 352) beschriebene Rk. ist dem Vf. schon seit etwa 10 Jahren bekannt. Sein Schüler CALOV beobachtete zuerst, daß bei sehr vorsichtigem Verbrennen von *Cumarilsäureazid* zunächst nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs entweichen, während das letzte Drittel erst bei höherer Temp. folgt. Dann stellte OBARSKI fest, daß man *Benzazid*, welches beim Erhitzen für sich auf 80° explosionsartig zerfällt, recht glatt in *Phenylisocyanat* verwandeln kann, wenn man es in trockenem Bzl. oder Toluol einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. — In gleicher Weise wurden aus *Isophthaldiazid* das *m-Phenylendisocyanat* vom F. 51°, aus *o-Methoxybenzazid* das ölige *o-Methoxyphenylisocyanat* und aus *m-Nitrobenzazid* das *m-Nitrophenylisocyanat* vom F. 49° erhalten. Aus *o-Oxybenzazid* entstand dagegen das mit dem erwarteten Isocyanat isomere *innere Urethan*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle CO$ vom F. 136°, während die analogen Oxyderivate der *m*- und *p*-Reihe Prodd. von viel höherem Mol.-Gew. lieferten. — Bezüglich der Auffassung der Rk. stimmt Vf. mit SCHROETER und STIEGLITZ überein; die WIELANDSche Erklärung hält er ebenfalls für unwahrscheinlich, da er niemals nennenswerte Mengen der in diesem Falle zu erwartenden Nebenprodd. nachweisen konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3133 bis 3134. 25/9. [6/8.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

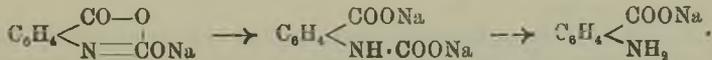
STELZNER.

Ernst Mohr, *Fünfte Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion. Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit und wenig Natronlauge auf Phthalimid*. (Gemeinschaftlich mit Fr. Köhler und H. Ulrich.) Bei der technischen Darst. der Anthranilsäure mit Phthalimid, Natriumhypochlorit u. überschüssiger Natronlauge (DRP. 127138; C. 1902. I. 78) spielt das (früher als Isatosäure bezeichnete) *Isatosäureanhydrid* (I.) eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt. Unter bestimmten, im Patent angegebenen Bedingungen soll sich das saure Na-Salz der *Isatosäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COONa$, abscheiden. Da man entsprechend der allgemeinen

Empfindlichkeit carbaminsaurer Salze ein derartiges Salz nicht für existenzfähig halten sollte, haben die Vff. die folgenden Verss. angestellt: Nach ihrem ganzen Verhalten kann man schließen, daß in der aus je einem Mol. Phthalimid, Natriumhypochlorit u. NaOH bereiteten Lsg. in einem bestimmten Versuchsstadium *Isatosäureanhydridnatrium* vorhanden ist, das entsprechend den früher mitgeteilten Beobachtungen (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 294; C. 1909. I. 1992) beim Stehen in der Kälte Isatosäureanhydrid und später anthranoylanthranilsaures Salz abscheidet. Die in der genannten Patentschrift angegebene Abscheidung von saurem *isatosäuren* Natrium konnte nicht beobachtet werden. Ob das im Patent genannte Salz etwa krystallwasserhaltiges Isatosäureanhydridnatrium war, ließ sich nicht entscheiden. Wahrscheinlich ist dies nach Ansicht der Vff. nicht. Der Verlauf der Rkk. in äquimolekularen Lsgg. ist wahrscheinlich der folgende:



Mit überschüssiger Natronlauge entsteht dann weiter entweder aus dem Isatosäureanhydridnatrium oder aus dem vorangehenden hypothetischen Salz isatosäures Natrium und Anthranilsäure:



Experimenteller Teil. Wenn man gleich viele Moleküle *Phthalimid*, NaOH und Natriumhypochlorit bei 7–8° aufeinander einwirken läßt, bis eine Probe der Lsg. aus angesäuerter Jodkaliumlg. kein Jod mehr frei macht, und dann in überschüssige k. Essigsäure gießt, erhält man *Isatosäureanhydrid*. Im Original wird sehr genau auf den häufig unregelmäßigen Verlauf der Rk. u. auf die geeignetsten Versuchsbedingungen eingegangen. Läßt man je 1 Mol. Phthalimid und Natriumhypochlorit mit 1 oder 1,2 Mol. NaOH bei 0° reagieren, so krystallisiert zuerst Isatosäureanhydrid, dann *anthranoylanthranilsaures* Natrium aus. Erwärmt man eine ähnliche Lsg. auf dem Dampfbad, so erhält man nur das Na-Salz der *Anthranoylanthranilsäure*, die man auf diese Weise am besten darstellt.

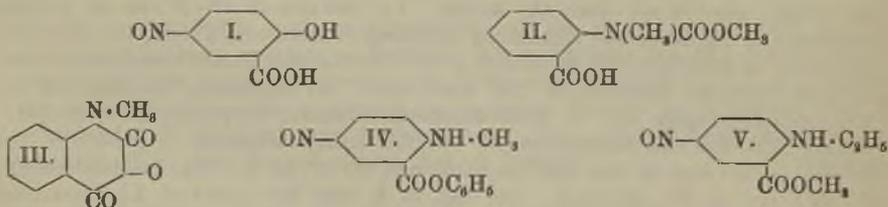
Isatosäureanhydrid läßt sich durch Umkrystallisieren nur schlecht reinigen am besten anscheinend noch aus Aceton. 1 g löst sich in 30–37 ccm sd. A. und krystallisiert bei langsamer Abkühlung in derben Prismen oder Tafeln, bei schnellem Abkühlen in Blättchen, die allmählich in die Prismen oder Tafeln übergehen. F. bei ziemlich schnellem Erhitzen ca. 230° unter Zers. Bei langsamem Erhitzen tritt bis 290° kein Schmelzen ein. — *Anthranoylanthranilsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, läßt sich am besten aus sd. verd. A. umkrystallisieren. 1 g reine S. löst sich in ca. 340 ccm sd. Bzl. oder in ca. 35 ccm sd. 50% ig. A. Fast farblose Nadeln, F. 202°, swl. in W., zll. in Ä. Die Lsg. in Ä. oder Bzl. (nicht in A.) fluoresciert blau; l. in k. Sodalsg. ohne CO_2 -Entw. Wird aus der Lsg. in KOH durch CO_2 langsam u. unvollständig gefällt. In verd. HCl ist die S. ll. u. gibt mit konz. HCl weiße Nadelchen eines Chlorhydrats. Mit Alkali und Chlorkalk gibt Anthranoylanthranilsäure eine gelbbraune bis rotbraune Fällung. Zur Identifizierung eignet sich die Einw. von salpetriger S. (B. von N-Phenylorthocarbonsäurephen- β -triazon) oder von Essigsäureanhydrid (B. von Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon). — $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Na} + 2,5\text{H}_2\text{O}$. Schneeweiße, feine Nadeln, l. in ca. 12 Tln. W. von 20°, zll. in A. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Hellgrüner, mikrokryst. Nd. Aus sd. A.

erhält man das Salz ohne Krystallwasser als grasgrüne Nadeln. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 1—33. 5/7. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

J. Houben, Über Kernnitrosierung N-alkylierter Anthranilsäureester. (Vgl. HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, S. 816.) Die p-Chinonoximcarbonsäure verhält sich bezüglich der Vereinigung mit Farbstoff erzeugenden Komponenten wie eine 5-Nitrososalicylsäure (I.), welche letztere sich unter gewissen Bedingungen durch direkte Nitrosierung der Salicylsäure gewinnen läßt. Dagegen gelingt es nicht, eine Anthranilsäure im Kern zu nitrosieren, wenn beide H-Atome der NH_2 -Gruppe durch Alkyle ersetzt sind; eine 5-Nitroso-N-dimethylantranilsäure konnte bis jetzt nicht hergestellt werden. Da Dimethylamin sich bequem in eine p-Nitrosobase verwandeln läßt, so ist das o-ständige Carboxyl der Grund dafür, daß die Nitrosogruppe nicht in den Kern eintreten kann. Anscheinend bildet bei der Dimethylantranilsäure das Carboxyl mit der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ein inneres Salz; dafür spricht die fast neutrale Rk., vielleicht auch die auffallend große Wasserlöslichkeit. Indessen ist zu berücksichtigen, daß in der stark salzsauren Lsg., in welcher die Nitrosierung vorgenommen wird, gleichfalls Salzbildung erfolgt; auch liefert die Dimethylantranilsäure selbst nach der Veresterung ihres Carboxyls keine Nitrosoverb. Dagegen findet sofort Nitrosierung statt, wenn ein Alkyl durch H ersetzt wird. Beruht demnach die B. der 5-Nitrososäure auf der primären Entstehung eines Nitrosamins, das dann umgelagert wird, so muß sich das Nitrosamin der Methylantranilsäure mit konz. HCl in das Kernnitrosoderivat umwandeln lassen; dies gelingt in der Tat.

Verss., den Dimethylantranilsäuremethylester zu nitrosieren (mit L. Ettinger), hatten keinen Erfolg; der Ester ist ein schwach gelbliches Öl von basischem Geruch; zeigt keine Fluorescenz. — Er wird durch mehrstündiges Kochen mit W. verseift zur Dimethylantranilsäure; weiße, strahlig-kristallinische M.; ließ sich gleichfalls nicht nitrosieren. — Methyläthylantranilsäuremethylester, $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; durch 3—4-tägiges Erhitzen im Rohr auf 95° von Methylantranilsäuremethylester mit Äthylbromid; schwach gelbliches, nicht fluoreszierendes Öl; Kp_{10} 142—143°; lieferte kein Nitrosoderivat. — Behandelt man o-Methylnitrosaminbenzoesäure mit rauchender HCl, so erfolgt Umlagerung in 5-Nitrosomethylantranilsäure; Chlorhydrat, gelber Nd.

N-Carbomethoxymethylantranilsäure (II.) (mit B. Freund). Durch Schütteln des K-Salzes der Methylantranilsäure in W. mit Chlorkohlensäuremethylester; weiße Krystalle aus W.; F. 137—138°. — In derselben Weise gewinnt man mit Hilfe



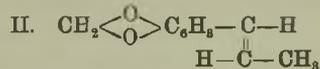
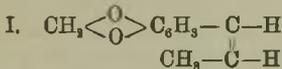
von Chlorkohlensäureester die N-Carbäthoxymethylantranilsäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$; derbe, weiße Nadeln aus W.; F. 118°. — Nach derselben Methode kann man z. B. Anilinsulfosäuren in Phenylurethansulfosäuren verwandeln; wie Chlorkohlensäureester reagieren nicht nur andere Säurechloride, sondern auch Anhydride ein- und zweibasischer SS. (Acetanhydrid, Phthal- und Camphersäureanhydrid). — N-Carbomethoxy- oder Carbäthoxymethylantranilsäure liefert beim Kochen mit Acetanhydrid oder, besser, bei einfachem

Erhitzen auf 220° *N-Methylisatosäureanhydrid* (III.); große Krystalle oder gelbliche Nadeln aus A.; F. 177°. Gibt beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ unter CO₂-Entw. *N-Methylantranilsäure*; erhitzt man höher und länger, so entweicht von neuem CO₂, und es bildet sich *Methylanilin*.

N-Methylantranilsäurephenylester, CH₃·HN·C₆H₄·COOC₆H₅ (mit **Erich Kellner**). Durch Erhitzen von *N-Methylisatosäureanhydrid* mit Phenol bis zum Aufhören der Gasentw.; derbe, gelbliche Nadeln aus verd. A.; F. 70–71°; l. in den meisten organischen Mitteln; die Legg. zeigen starke, himmelblaue Fluorescenz; ist weniger basisch als die Alkylester; swl. in verd., l. in konz. HCl; fällt aus dieser Lsg. durch W. wieder aus. — Der *5-Nitroso-N-methylantranilsäurephenylester* (IV.) wird erhalten durch Umlagerung des Nitrosamins des *Methylantranilsäurephenylesters* mit rauchender HCl oder, besser, durch Behandeln des *Methylantranilsäurephenylesters* mit rauchender HCl + NaNO₂; glänzendgrüne Nadeln aus Lg.; F. 135–136°. — *5-Nitroso-N-äthylantranilsäuremethylester* (V.) (mit **W. Brassier** und **L. Ettlinger**), durch Behandeln von *Äthylantranilsäuremethylester* (Kp.₁₄ 139–140°) mit HCl und NaNO₂; grüne Nadelchen aus Lg.; F. 91°. — *N-Äthylantranilsäureäthylester*, C₂H₅·HN·C₆H₄·COOC₂H₅, durch Veresterung der S. mit A. + H₂SO₄; fast farbloses, in Eis nicht erstarrendes Öl; Kp.₁₁ 142°; Kp.₁₆ 150 bis 151°. — Liefert mit HCl + NaNO₂ den *5-Nitroso-N-äthylantranilsäureäthylester*; zu watteartigen Büscheln vereinigte lange, glänzendgrüne Fäden aus Lg.; F. 87 bis 88°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3188–96. 25/9. [12/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Paul Hoering und **Fritz Baum**, *Zur Stereochemie der Äthylenverbindungen: Die beiden stereoisomeren Isosafrole. Die Umwandlung von Allylseitenketten der Phenoläther in Propenylreste* ist von einer Erhöhung des Kp. und spez. Gew., sowie vom Auftreten einer Exaltation der Mol.-Refr. begleitet, während die Verbrennungswärme geringer wird. In chemischer Hinsicht sind die Propenylverb. durch leichtere Oxydierbarkeit zu Aldehyden, bezw. (mit Hg-Acetat) zu Glykolen, die B. beständiger Pikrate und die Neigung, mit sauren Reagenzien rasch zu verharzen, ausgezeichnet. Bei den Dihalogeniden der Propenylphenoläther ist die gesteigerte Reaktionsfähigkeit des dem aromatischen Kern benachbarten Halogenatoms bemerkenswert. — Vf. diskutieren den Zusammenhang dieser Veränderungen mit der die Isomerisation R·O·C₆H₄·CH₂·CH:CH₂ → R·O·C₆H₄·CH:CH·CH₃ begleitenden Verschiebung der Doppelbindung zum Kern hin, durch welche gleichzeitig die Möglichkeit für die B. zweier geometrisch isomeren Äthylen-derivate, z. B. *cis*-(I.) und *trans*-*Isosafrol* (II.) gegeben ist. — Veress., vom Iso-

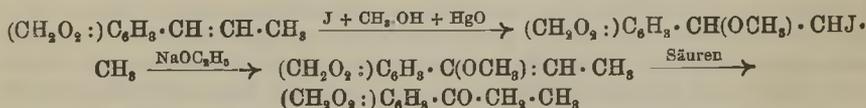


safroldibromid aus durch Umwandlungsrrkk. zu diesen beiden Stereoisomeren zu gelangen, schlugen fehl, dagegen konnten sie aus dem gewöhnlichen Handelsisosaftrol abgeschieden werden. In diesem überwiegt das höher sd. *β-Isosafrol*; neben dem tiefer sd. *α-Isosafrol* ist gewöhnlich noch unverändertes *Saftrol* vorhanden. Die Abscheidung von reinem *β-Derivat* gelang mit Hilfe des schon von **BRUNI** u. **TORNANI** (*Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] 13. II. 184; C. 1904. II. 954) erwähnten roten *Pikrats*, das nach dem Umlösen aus A. bei 73,5–74° schm. Dieses Salz wird bereits beim Auskochen mit Ä. oder Lg., ferner durch NH₃ zerlegt, läßt sich aber aus A. unzers. umkrystallisieren. Aus den pikrinhaltigen Mutterlaugen treibt man durch *Dest. mit Wasserdampf im Vakuum* (Verf. von **STENKOPF**, Chem.-Ztg. 32. 517; C. 1908. II. 125) bei etwa 50–55° ein Gemisch von *α-Isosafrol*

safrol und Safrol über, aus welchem man dann das Safrol nach BALBIANO mittels Hg Acetat + CaCl₂ in Form der bei 138° schm. Verb. C₁₀H₁₀O₂, Hg(OH)Cl abscheidet; im Rückstande bleibt, an Pikrinsäure gebunden, der Rest des β-Isosafrols. — α- und β-Isosafrol sind einander bis auf den Geruch, der deutlich verschieden ist, sehr ähnlich; ihre physikalischen Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

α-Isosafrol:		β-Isosafrol:	
Kp. ₉ 108,7—109,2°	Kp. _{13,5} 116,2—116,5°	Kp. ₉ 116,5—117,2°	Kp. _{11,5} 123°
Kp. ₇₈₀ 242,2—242,5°	Kp. ₇₄₃ 241,3—242,5°	Kp. ₇₈₈ 252,4—252,7°	Kp. ₇₄₈ 251,0—251,3°
D. _{13,5} = 1,1073		D. _{17,5} = 1,1227	
n _D ¹³ = 1,5678		n _D ¹³ = 1,5786	
Mol.-Refr. gef. 47,55, ber. 45,39		Mol.-Refr. gef. 47,93, ber. 45,39.	

Ihre Strukturidentität geht daraus hervor, daß sie beide nach dem Schema:



in *Propionylbrenzcatechinmethylenäther* verwandelt werden konnten. Ferner liefern sie beide bei der Bromaddition das gleiche *Isosafrolidibromid*, (CH₂O₂ :)C₆H₅ · CHBr · CHBr · CH₃, vom F. 51° u. bei der Oxydation mit Hg-Acetat ein *Glykol* vom F. 102°, das mit dem von WAGNER und BOUSCHMASCHKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3490; C. 92. I. 196) aus gewöhnlichem Isosafrol mit KMnO₄ gewonnenen Prod. identisch ist.

Im experimentellen Teil beschreiben Vf. eingehend ihre Verss. über Fraktionierung eines Isosafrols von SCHIMMEL & Co., die Beindarst. des β- und α-Isosafrols und die Gewinnung von reinem α-Isosafrol aus dem eben erwähnten technischen Rohprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3076—88. 25/9. [10/8.] Berlin. Privatlab. von Dr. P. HOERING.)

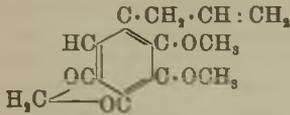
STELZNER.

A. Colin, *Der künstliche Campher*. Vf. erörtert in seiner Arbeit diejenigen, zum Teil synthetischen Verff., die zur Darst. von *Campher* im Kleinen oder Großen benutzt werden oder benutzt worden sind, also die Synthesen ausgehend von der *Camphersäure* — namentlich das Verf. von HALLER und indirekt auch dasjenige von KOMPPA, die Oxydation von *Borneol*, u. schließlich diejenigen vom *Camphen* u. *Pinen* ausgehenden Darstellungsmethoden, die auf die Verss. und Beobachtungen von BERTHELOT, RIBAN, ARMSTRONG und TILDEN u. a. gegründet sind. Namentlich die zuletzt genannten Verff. werden an Hand der in ziemlicher Vollständigkeit angeführten französischen Patentschriften einer eingehenden Besprechung unterzogen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 146—50. 15/5. 192—203. 30/5.)

HELLE.

Marcel Delépine, *Vorkommen des Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5-allyl-1-benzols im Seefenchelöl*. Aus den unter Atmosphärendruck über 200° sd. Anteilen des Seefenchelöles (BORDE, Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 132; C. 1909. I. 1566) erhielt Vf. beim Fraktionieren unter vermindertem Drucke geringe Mengen (etwa 5% des ursprünglichen Öles) einer schwach rechtsdrehenden Verb. vom Kp.₁₃ 90—95°, sowie einen optisch inaktiven, fast konstant sd. Körper, Kp.₁₃ 157—158°, der etwa 40% des ursprünglichen Öles ausmachte. Dieser letztere, eine nur wenig dickliche, fast farblose, schwach aromatisch riechende Fl., Kp. 294—295° (korr. geringe Zers.), D.₁₃ 1,1644, n_D²⁰ = 1,52778, ist als das sogenannte *Dillapiol* oder *Dimethoxy-*

2,3-methylenedioxy-4,5-allyl-1-benzol (Formel nebenstehend) erkannt worden. Wenn



man diese Allylverb. umlagert, so erhält man das zur Identifizierung geeignete, schon von CIAMICIAN und SILBER beschriebene Bromderivat, $C_9H_8O_4Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, F. 115°, nur, wenn man zum Umkrystallisieren PAe. nimmt; bei Verwendung von A.

oder wenn man das Tribromderivat 1 Stunde lang mit 10 Tln. absol. A. erhitzt, findet Ersatz des α -ständigen Br-Atoms durch die OC_2H_5 -Gruppe statt unter B. des Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5- α -äthoxy- β -brompropyl-1-brom-6-benzols, $C_9H_8Br^6 \cdot (OCH_3)_2 \cdot ^{2,3}(OOCH_3)^{4,5}[CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3]^1$, farblose Nadeln (aus 75–80%ig. A.), F. 82–83°.

Oxydiert man Dillisoapiol nach BOUGAULT mittels Jod u. HgO, so gelangt man zum Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5-hydratropaaldehyd, $C_9H(OCH_3)_2 \cdot ^{2,3}(OOCH_3)^{4,5} \cdot [CH(CHO)CH_3]^1$, dickliche, fast farblose, in der Kälte geruchlose Fl., Kp.₁₇ 189°, D.₄ 1,2407, $n_D^{25} = 1,53191$, die unl. in W. und mit den meisten organischen Lösungsmitteln außer PAe. mischbar ist; Oxim Nadeln (aus wasserfreiem Ä. und etwas PAe.), F. 102°; Semicarbazon schwach gelbliche Blättchen (aus A.), F. 148°. Durch AgNO₃ bei Ggw. von HNaO wird der Aldehyd in wss.-alkoh. Lsg. zur Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5-hydratropasäure, trikline (?), farblose Prismen (aus sd. W.), F. 119°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe., oxydiert; als Nebenprod. tritt dabei in geringer Menge das Dimethoxy-2,3-methylenedioxy-4,5-acetophenon, $C_9H(OCH_3)_2 \cdot ^{2,3}(OOCH_3)^{4,5} \cdot CO \cdot CH_3^1$, Krystalle (aus PAe. + Ä. oder Ä.), F. 83–89°, auf, das aber bei der direkten Oxydation der genannten Hydratropasäure mittels Silberoxyd nicht erhalten wird. Bei Einw. von CrO₃ auf die Hydratropasäure entstehen 40% eines nicht krystallisierenden Öles, in dem reichliche Mengen des Acetophenons enthalten sind, denn es liefert bei der Oxydation mit alkal. KMnO₄-Lsg. leicht die bereits bekannte Ketonssäure, $C_9H(OCH_3)_2 \cdot ^{2,3}(OOCH_3)^{4,5} \cdot CO \cdot COOH^1$, F. 175°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 215–17. [19/7.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 926 bis 930. 24/9. [23/7.])

HELLE.

F. Borde, *Zusammensetzung und Fraktionierung des Seefenchelöles*. Vf. hat das früher von ihm dargestellte Seefenchelöl (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 132; C. 1909. I. 1566), von dem sich das aus Stengeln und Blättern gewonnene Destillat durch wesentlich höheren Sauerstoff- u. dementsprechend etwas niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von dem aus Früchten erhaltenen unterscheidet, einer sorgfältigen fraktionierten Dest. im Vakuum unterworfen und auf Grund der dabei erzielten Ergebnisse die Ggw. folgender vier Bestandteile darin festgestellt: 1. eines Terpens vom Kp. etwa 158–160°, D.₄ 0,8703, $[\alpha]_D = +44^{\circ}37'$, Jodzahl im M. 336, wahrscheinlich also *d*-Pinen; 2. eines weiteren, inaktiven oder fast inaktiven KW-stoffs $C_{10}H_{16}$ (oder mehrerer?), Kp. gegen 176–180°, D.₄ 0,8957, Jodzahl im M. 175,5; 3. einer schwach rechtsdrehenden ($[\alpha]_D = +1^{\circ}4'$) Verb. $C_{11}H_{18}O$ (?), Kp. gegen 210°, D. 0,95023, Jodzahl 156, und schließlich 4. eines Isomeren des Apiols, $C_{12}H_{14}O_4$, Kp. 285–295°, D. 1,1753, $\alpha_D = 0$, Jodzahl 119 (bezüglich der beiden letzten Verb. vgl. vorsteh. Ref.). Diese vier Verb. sind in folgendem (annäherndem) Mengenverhältnis in den verschiedenen Ölen enthalten:

	Ol aus:	Früchten	Stengeln u. Blättern	der ganzen Pflanze
Aktiver KW-stoff		12%	18%	15%
Inaktiver KW-stoff		48%	17%	40%
Verb. vom Kp. gegen 210°		5%	5%	5%
Isomeres Apiol		35%	60%	40%

(Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 393–99. Juli. La Rochelle.)

HELLE.

Heinrich Wieland, *Die Hydrazinabkömmlinge des Triphenylmethans. Zur Konstitution des Triphenylmethyls.* Vf. wollte das Azotriphenylmethan, $(C_6H_5)_3C \cdot N : N \cdot C(C_6H_5)_3$, darstellen, einerseits weil bei Beginn der Arbeit aliphatische Azokohlenwasserstoffe noch nicht bekannt waren, ferner weil in diesem Fall eine Umagerung in das Hydrazon unmöglich erschien, und drittens, weil diese Substanz unter Abspaltung von N_2 das Hexaphenyläthan liefern konnte. — Das zugehörige Hydrazoderivat ließ sich aus Triphenylmethylchlorid und Hydrazin leicht erhalten, dagegen gelang die Isolierung der Azoverb. nicht, weil diese zwar, wie die Rk. mit unterbromiger S. zeigte, intermediär entsteht, aber schon bei 0° in Stickstoff und Triphenylmethyl zerfällt, welch letzteres so in reichlichen Mengen gewonnen werden kann. Die Anwendung anderer Oxydationsmittel lieferte Triphenylcarbinol, während mit Brom oder Jod Triphenylhalogenmethylperhaloide erhalten wurden. — Vom Standpunkt der Valenztheorie erscheint es bemerkenswert, daß dem nicht existenzfähigen Azotriphenylmethan ein sehr stabiler Hydrazokörper gegenüber steht; hierdurch wird die Annahme gerechtfertigt, daß der offenbar nur geringe Affinitätsbetrag der vierten Valenz des Methankohlenstoffatoms zum Festhalten der Azogruppe nicht mehr ausreicht, während die weniger Energie beanspruchende Hydrazogruppe zwar noch gebunden wird, doch nicht ohne starke Verminderung des sonst so reaktionsfähigen Charakters ihrer H-Atome. Bei den aliphatischen Hydrazokörpern erscheinen also die N-Atome locker und die H-Atome fest gebunden, während in der aromatischen Reihe, wie bekannt, gerade das Umgekehrte der Fall ist.

I. Hydrazotriphenylmethan, $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3$, entsteht, neben größeren Mengen des weiter unten beschriebenen Triphenylmethylhydrazins, bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Triphenylmethylchlorid in A. Blendend weiße, länglich rechteckige Tafeln aus Bzl. + A., die bei 209° unter geringer Zers. schm.; unl. in A., Ä., Lg., W., zl. (1:75) in sd. Eg., ll. in Bzl., Chlf.; wird von konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe unter Spaltung in *Triphenylcarbinol* und Hydrazin aufgenommen; äth. HCl fällt aus der Bzl.-Lsg. das flockige Chlorhydrat. Beim Kochen mit Zinkstaub und wenig Eg. scheint *Triphenylmethylamin*, $(C_6H_5)_3C \cdot NH_2$, zu entstehen, das aber alsbald hydrolytisch in Triphenylcarbinol und NH_3 zerfällt. Mit $SnCl_2$ und alkoh. HCl tritt nach kurzer Zeit die orangegelbe Färbung des Sn-Doppelsalzes vom Triphenylmethylchlorid auf. — Gegen Oxydationsmittel ist die Hydrazoverb. ziemlich beständig; Luftsauerstoff greift gar nicht, Ag_2O oder PbO_2 in Bzl. nur langsam an; $KMnO_4$ und CrO_3 oxydieren in Eg. zu Triphenylcarbinol u. N_2 . — Zur Darst. von *Triphenylmethyl* aus Hydrazotriphenylmethan eignet sich am besten Durchschütteln der stark gekühlten Bzl.-Lsg. mit einer k. Lsg. von Brom in Soda unter Durchleiten von CO_2 ; Ausbeute 60% der Hydrazoverb. — Letztere wird von Brom in Eg. in *Triphenylmethylperbromid*, $(C_6H_5)_3CBr \cdot Br_5$ (granatrote, an der Luft und im Exsiccator leicht Brom verlierende Blättchen), u. von Jod in Bzl. in *Triphenylmethylperjodid*, $(C_6H_5)_3CJ \cdot J_6$ (blaugrüne, rasch Jod abgebende Nadeln), verwandelt.

II. Triphenylmethylhydrazin, $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot NH_2$, findet sich in den alkoh. Mutterlagen von der Darst. des Hydrazotriphenylmethans und läßt sich aus seiner äth. Lsg. durch HCl als Chlorhydrat, $C_{19}H_{15}N_2 \cdot HCl$, ausfällen. Rhombische Täfelchen aus A. + Ä., F. 133° ; in W. unter partieller Hydrolyse zl.; bei kurzem Kochen der alkoh. Lsg. spaltet sich Hydrazinchlorhydrat ab; konz. H_2SO_4 löst es mit goldgelber Farbe unter Zerlegung in Triphenylcarbinol und Hydrazin; Oxydationsmittel, z. B. Bromwasser, entwickeln N_2 u. erzeugen ebenfalls das Carbinol; FEHLINGSche Lsg. wird auch beim Kochen nur wenig reduziert; in h., alkoh. Ag-Lsg. scheidet sich ein Silberspiegel ab; mit Benzaldehyd erhielt Vf. eine nicht näher untersuchte Benzalverb. — Die freie Base wird durch Alkalien als fadenziehendes

Harz gefällt, das sich beim Umlösen aus PAe. vom Kp. 40—50° in strahlig angeordnete Nadeln verwandelte, die bei 108—112° unter Aufschäumen schm., aber bei der Analyse keine gut stimmenden Zahlen gaben. Das Triphenylmethylhydrazin ist leicht zers.; beim Erwärmen mit Lösungsmitteln zerfällt es unter Gasentw., mit Methylalkohol entsteht *Triphenylmethan*. — Beständiger ist die *Acetylverb.*, $C_{21}H_{30}ON_2$, die mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde und aus A. in sternförmig gruppierten Nadeln vom F. 197° unter Zers. ausfiel. — Triphenylmethylchlorid liefert mit einer 8th. Lsg. des Hydrazins Hydrazotriphenylmethan und *Triphenylmethylperoxyd*. — Von salpetriger S. wird das Hydrazin völlig glatt in *Triphenylmethylazid*, $(C_6H_5)_3C \cdot N \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$, verwandelt, würfelförmliche Rhomboeder aus wenig Lg.,

die bei 64° schm. u. sich bei ca. 180° unter N-Entw. zers. Die in allen Solvenzien, außer W., ll. Verb. ist sehr beständig und brennt auch beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Explosion ab; die goldgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 entwickelt erst bei etwa 200° lebhafter Gas; sd. W. oder Alkalien, auch alkoh. Ätzlaugen scheinen nicht einzuwirken. Das Triphenylmethylazid verrät also gar keine Ähnlichkeit mit den so reaktionsfähigen Triphenylmethylhaloiden und gibt dementsprechend auch deren charakteristische Farbenrk. mit Phenolen (BAEYER, S. 824) nicht.

III. Zur Konstitution des Triphenylmethyls. Nach SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2471; C. 1908. II. 710) existiert dieser KW-stoff in zwei Formen, einer farblosen u. einer gelben, für welche man auf Grund der GOMBERG'schen Mol.-Gew.-Bestst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2041; C. 1904. I. 1647) die Formel $C_{98}H_{80}$ anzunehmen hat; der gelben Modifikation gibt SCHMIDLIN die



JACOBSONSche Formel (s. nebenstehend), während er den farblosen Kohlenwasserstoff für das wahre *Hexaphenyläthan*, $(C_6H_5)_6C \cdot C(C_6H_5)_6$, hält. Vf. ist dagegen der Ansicht, daß die gelbe Modifikation

das wirkliche *Triphenylmethyl*, $(C_6H_5)_3C-$, sei, und zeigt, daß mit dieser Auffassung auch die GOMBERG'schen Zahlen, die unter sich erheblich abweichen und nur im Mittelwert auf die Formel $C_{98}H_{80}$ passen, in Einklang zu bringen sind: Nur in tief-schm. Solvenzien hat GOMBERG gut auf die doppelte Molekulargröße stimmende Werte erhalten, während die von ihm im schm. Naphthalin gefundene Zahl bereits auf eine Dissoziation von 17,3% des gel. Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl hinweist. — Während BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3019; C. 1902. II. 1112) das Triphenylmethyl mit dem *Stickoxyd* vergleicht, vertritt Vf. die Ansicht, daß die Ähnlichkeit mit dem *Stickstoffdioxyd* eine größere ist, und daß der Übergang des farblosen dimolekularen KW-stoffs in das gelbe Triphenylmethyl der Dissoziation des N_2O_4 in 2 Mol. NO_2 analog erscheint. In beiden Fällen handelt es sich um den Zerfall einer reaktionsträgen farblosen Substanz in ein gefärbtes, höchst reaktionsfähiges Semimeres, dessen zentrales Atom einen abnormen Valenzausgleich zeigt. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen über den *Zusammenhang zwischen Sättigungszustand und Lichtabsorption* müssen wir sowohl beim Stickstoffdioxyd, wie auch beim Triphenylmethyl die *Ursache der Färbung* lediglich in dem hohen Gehalt der beiden Stoffe an freier Affinitätsenergie, d. h. in ihrem Charakter als freies Radikal, suchen; Verss., die Farbe des Triphenylmethyls durch Annahme einer Umwandlung benzoider in chinoide Bindungen zu erklären, erscheinen von diesem Gesichtspunkt aus entbehrlich. Der Verlust der Farbe beim Übergang in die gesättigten Triphenylmethanderivate entspricht dann dem Verschwinden der Färbung, sobald das Nitroxyl in Nitroverb., Nitrate oder Nitrite übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3020—30. 25/9. [3/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

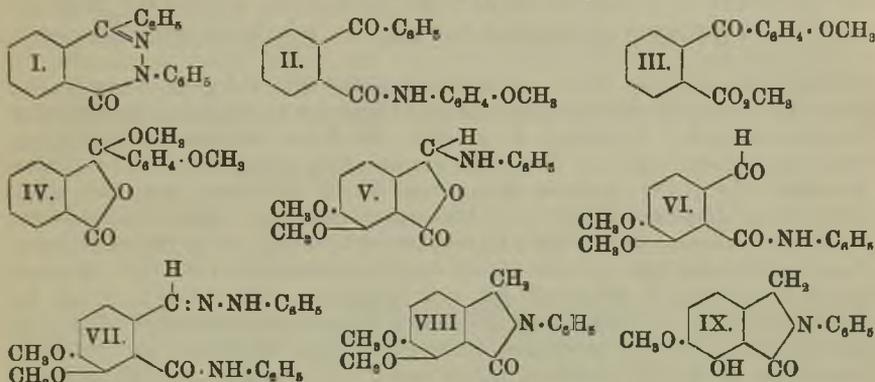
STELZNER.

Hans Meyer und Richard Turnau, *Über Anilide und Anisidide von aromatischen Keto- und Aldehydsäuren*. Durch Variation der Komponenten wurde gezeigt, daß die Umlagerung des aus *o*-Benzoylbenzoesäure und Anilin entstehenden *Pseudoanilids* (Monatshefte f. Chemie 28. 1211; C. 1908. I. 736) in das wahre Anilid mittels Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder Thionylchlorid allgemein anwendbar ist. Vermutlich läßt sich von diesen Substanzen aus eine Brücke zu den Derivaten des sogenannten Phenolphthaleinoxims schlagen. — Hält man gleiche Gewichtsmengen *p*-Anisidin und *o*-Benzoylbenzoesäure auf dem Ölbad so lange im gelinden Sieden, bis sich W. abspaltet, u. erhitzt noch 2 Stdn. auf dem sd. Wasserbad, so entsteht das *Pseudoanisidid*, $C_{21}H_{17}O_3N$. — Farblose Nadeln (aus sd. A.), F. 198°; unl. in W., wl. in Aceton, Essigester und Alkoholen, leichter in Eg. Mit konz. H_2SO_4 entsteht eine schwach bräunliche Färbung. Mit Alkalien läßt sich keine verzögerte Neutralisierbarkeit konstatieren; die Verb. läßt sich wie das Opiansäurepseudoanilid glatt mit wss. $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Indicator Phenolphthalein) titrieren. — Beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin entsteht unter Verdrängung des Anisidinrestes *o*-Benzoylbenzoesäurephenylhydrazon = I.; feine, lange Nadeln (aus A.), F. 168°. — Durch 20 Min. langes, gelindes Kochen von 3 g Benzoylbenzoesäurepseudoanisidid mit der 20-fachen Menge Essigsäureanhydrid erfolgt Umlagerung in das wahre *Anisidid*, $C_{21}H_{17}O_3N$ = II.; farblose Nadeln (aus A.), F. 204°. Gleich in der Löslichkeit dem Isomeren, ist nur in den Alkoholen wesentlich leichter l. Mit konz. H_2SO_4 färbt es sich blutrot. Gegen Alkalien verhält es sich neutral; mit Phenylhydrazin reagiert es nicht, durch Zink und Essigsäure ist es nicht reduzierbar.

p-Methoxybenzoylbenzoesäure (*Anisoylbenzoesäure*) entsteht durch Schütteln einer Lsg. von *p*-Oxybenzoylbenzoesäure in etwas mehr als der theoretischen Menge Soda oder verd. Lauge mit Dimethylsulfat in geringem Überschuß, wiederholtes Ausschütteln der alkal. Lsg., aus der sich nach 12-stdg. Stehen ein dickes Öl abgeschieden hat, mit Ä. u. Ansäuern der wss. Fl. Eine bessere Darst. ist folgende: Man löst 100 g Phthalsäureanhydrid und 85 g Anisol in 150 ccm Nitroblz., trägt rasch 95 g $AlCl_3$ ein, wobei sich die Fl. unter lebhafter HCl-Abspaltung u. Selbsterwärmung tiefrot färbt, erhitzt rasch einige Min. auf dem sd. Wasserbad, setzt vorsichtig konz. HCl und etwas W. zu und dest. das Nitrobenzol mit überhitztem Wasserdampf ab. Den Rückstand kocht man zweimal mit wss. Ammoniak aus, wobei Dimethylphenolphthalein zurückbleibt. Ausbeute an reinen Prodd.: 70 g *Anisoylbenzoesäure* u. 55 g *Dimethylphenolphthalein*. — *Methoxybenzoylbenzoesäure*, Krystalle (aus A.), F. 148°. Gibt je nach der Darst. verschiedene isomere *Methylester*. Den einen *Ester*, $C_{14}H_{14}O_4(OCH_3)_2$ = III., bildet der nach dem Ausschütteln der alkal., ölhaltigen Fl., die beim Behandeln der Oxybenzoylbenzoesäure mit Dimethylsulfat resultiert, nach dem Verdampfen des Ä. zurückbleibende Sirup; glänzende, monokline (GAREIS, SISTEK) Tafeln (aus w. CH_3OH), F. 63°. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine anfangs citronengelbe, nach einiger Zeit bräunlich werdende Färbung. — Den isomeren *Ester*, $C_{16}H_{14}O_4(OCH_3)_2$ = IV., erhält man durch Behandeln der *Anisoylbenzoesäure* mit Thionylchlorid, wobei sehr leicht unter Lsg. der S. Chloridbildung eintritt, und CH_3OH . Krystalle (aus CH_3OH -W.), F. 84°. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 bräunlich. — Mit Anisidin liefert *Anisoylbenzoesäure* in schlechter Ausbeute das schwierig zu reinigende *Kondensationsprod.* $C_{23}H_{18}O_4N$; farblose Krystalle, F. 168°, gelb l. in Alkali. Die Verb. zeigt mit konz. H_2SO_4 die intensive Farbenrk., die sonst nur bei den umgelagerten Aniliden zu beobachten ist.

Über Anilide der Opiansäure. Das *Pseudoanilid* (V.) der Opiansäure (vgl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 176; C. 96. I. 557) geht bei 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in das *Anilid* $C_{16}H_{16}O_4N$ = VI. über; Blättchen (aus A. oder Aceton), F. 179°. Swl. in W. u. Ä.; unl. in Sodalg.; etwas

l. in h. Lauge, aber kaum mehr als in W., fällt beim Erkalten unverändert wieder aus. Ll. in Bzl. u. Chlf., weniger leicht in Alkoholen u. Aceton. Auch durch langes Kochen mit Alkali wird kein Anilin abgespalten. Zn und HCl wirken auch bei tagelangem Kochen nicht ein. — Während das Pseudoanilid mit Phenylhydrazin nach Art der SCHIFF'schen Basen das Hydrazone der Opiansäure liefert, entsteht aus dem umgelagerten Anilid bei mehrstdg. Erhitzen mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin das *Hydrazon des Anilids*, $C_{20}H_{21}O_3N_3$ = VII.; feine, hellgelbe Nadelchen (aus Aceton-W.), F. unscharf gegen 204°. Ll. in Chlf. u. Aceton, wl. in den Alkoholen, unl. in Bzl. — Durch mehrstdg. Erhitzen von 10 g Pseudoanilid mit ca. 100 ccm 90%ig. Essigsäure und einigen Stückchen reinen Zinks auf dem Wasserbade entsteht die *Verb.* $C_{17}H_{15}O_3N$ = VIII.; lange, feine Nadeln (aus Aceton-



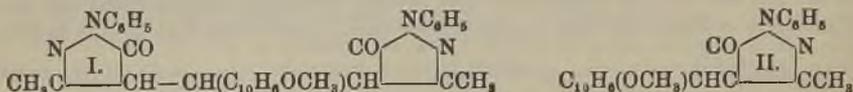
W.), F. 141°; ll. in Chlf., Essigester u. Aceton, wl. in Essigsäure u. den Alkoholen, unl. in Bzl. Zeigt die TAFEL'sche Anilidrk. besonders schön.

Mekonin reagiert mit Anilin ohne Zusatz von Katalysatoren selbst im Rohr bei 230° nicht, dagegen tritt bei Ggw. von Anilinhydrochlorid Rk. ein. Durch 6-stdg. gelindes Kochen von 1 g Mekonin mit 8 g Anilin u. 16 g Anilinhydrochlorid entsteht unter partieller Entmethylierung *Normethylmekoninanilid*, $C_{15}H_{13}O_3N(OCH_3)$ = IX.; farblose, seidglänzende Blättchen (aus Essigsäure oder A.-W.), F. 164°. Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv indigoblaue Farbenrk. Durch 3-stdg. Kochen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 2 Tln. Na-Acetat erhält man die *Acetylverb.*, $C_{17}H_{15}O_4N$; feine, farblose Nadeln (aus Essigsäure oder A.), F. 161°. Gibt keine Eisenrk.; durch Verseifung entsteht wieder Normethylmekoninanilid. — Letzteres entsteht auch durch 6-stdg. Kochen von Mekoninanilid mit Anilin und salzsaurem Anilin. Alkylierungsmittel, auch Dimethylsulfat, wirken infolge sterischer Behinderung nicht auf Normethylmekoninanilid ein. (Monatshefte f. Chemie 30. 481 bis 496. 14/8. [21/5.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

F. Bodronx und F. Taboury, *Einwirkung von Brom auf β -Methylnaphthalin in Gegenwart von Aluminiumbromid*. Naphthalin liefert bei der Einw. von Brom in Ggw. von $AlBr_3$ ein Hexabromderivat; aus α - und β -Naphthol entstehen unter den gleichen Bedingungen Pentabromderivate. Läßt man tropfenweise 5 g β -Methylnaphthalin in eine Lsg. von 1 g Al in 100 g Brom einfließen, so bildet sich in lebhafter Rk. ein braunes Pulver, welches durch sd. A. und sd. Bzl. von einer beigefärbten teerigen Substanz befreit und sodann aus sd. Brombenzol umkrystallisiert wird. Das Prod. ist *Pentabrom- β -methylnaphthalin*, $C_{10}H_7Br_5 \cdot CH_3$, weiße Nadeln, F. 285—286°. Ausbeute 20%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 826—27. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

C. M. Mundici, *Über die Abspaltung der Formylgruppe aus einigen aromatischen Aldehyden*. β -Oxynaphthaldehyd (vgl. Vf. und BETTI, Gaz. chim. ital. 36. II. 655; C. 1907. I. 965) verliert bei Einw. von HCl leicht die Formylgruppe, gibt mit Cl und mit HNO₃ nur substituierte β -Naphthole; sein *Bispyrazolon*derivat spaltet sich beim Kochen mit A. oder mit verd. SS. in β -Naphthol und Methenylbispyrazolon. Analog verhält sich der β -Methoxynaphthaldehyd, ähnlich auch das *Phloroglucin* und sein *Trimethylester*, so daß also die Abspaltbarkeit des Formylrestes nicht für die Naphtholderivate charakteristisch, sondern durch die Natur und Stellung der Substituenten bedingt ist.

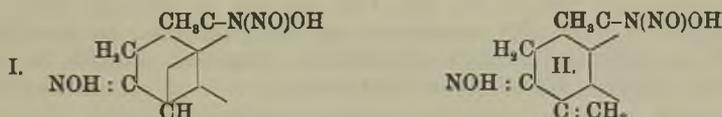


Experimenteller Teil. β -Oxynaphthaldehyd gibt (1,5 g) in 5 ccm wasserfreiem Chlf. unter Eiskühlung mit trockenem Chlor das bereits bekannte *Tetrachlor- β -ketohydronaphthol*, C₁₀H₆Cl₄O, F. 97–98°. Mit 2 ccm farbloser HNO₃, D. 1,42, bildet der Aldehyd (1,5 g) in 10 ccm Eg. das ebenfalls bereits bekannte *1,6-Dinitro- β -naphthol*, C₁₀H₆O₂N₂, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 195° unter Zers., identifiziert durch seinen *Äthylester*, F. 143°. — β -Methoxynaphthaldehyd. Darst. Eine Mischung von völlig trockenem Na-Salz des β -Oxynaphthaldehyds (2 g) in 10 ccm wasserfreiem Toluol erhitzt man etwa 1/2 Stde. mit 1,5 ccm Methylsulfat auf 115–120°. Krystalle (aus A. oder PAe.), F. 84°, sl. in Bzl. und Essigsäure. Gibt (1,5 g) in 10 ccm Eg. mit 2 ccm HNO₃, D. 1,42, einen *Mononitro- β -methoxynaphthaldehyd*, C₁₁H₉O₄N, Nadeln (aus A.), F. 174°, neben wohl nicht ganz reinem *Methylester des 1,6-Dinitro- β -naphthols*, C₁₁H₉O₅N₂, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 198–200°, der zum Vergleich aus dem Ag-Salz des 1,6-Dinitronaphthols durch CH₃J bei 100° dargestellt wurde, und neben dem *Methylester des 1-Nitro-4- β -naphthols*, der aus 2,5 g β -Naphtholmethylester in 30 ccm Eg. durch 2 ccm HNO₃, D. 1,4, unter Kühlung in Form von gelben Prismen C₁₁H₉O₃N, F. 26–27°, erhalten wurde.

β -Methoxynaphthalbismethylphenylpyrazolon, C₂₂H₂₀O₈N₄ (Formel I). B. bei etwa 1/4-stdg. Kochen von 1,7 g Methylphenylpyrazolon u. 0,9 g β -Methoxynaphthaldehyd in je 15 ccm A. neben etwas *Methylphenylpyrazolon*. Weiße Nadeln (aus A.), F. 195°, l. in verd. Alkalien und konz. H₂SO₄. — β -Methoxynaphthalbismethylphenylpyrazolon, C₂₂H₁₈O₈N₂ (Formel II). B. als Nebenprod. bei der Darst. der Bispyrazolonverb., bequemer beim Kochen einer Lsg. gleicher Mengen Aldehyd u. Pyrazolon (je 1 g) in Eg. Nadeln (aus Bzn.), F. 219,2°, wl. in Bzn. und A., swl. in Ä., unl. in PAe., l. in wss. Alkalien und konz. H₂SO₄. Beim Kochen der alkoh. Lsg. wurde ein *cistrans(?) Isomeres*, C₂₂H₁₈O₈N₂, gelbrote Nadeln (aus PAe.), F. 135°, unl. in Alkalien, l. in konz. H₂SO₄, ll. in Ä., Essigsäure, A., in w. PAe., erhalten, das sich aus der alkoh. Lsg. bei Zusatz eines Kryställchen der Verb., F. 219–220°, in diese umwandelt, diese auch beim Umkrystallisieren aus Eg. bildet und mit Pyrazolon die Bispyrazolonverb. liefert. Diese letztere gibt mit A. am Rückflußkühler Monopyrazolon, F. 219°, das Isomere(?), F. 135°, u. Methylphenylpyrazolon. Bei etwa 6-stdg. Erhitzen zunächst auf 140–150°, darauffolgendes 2-stdg. Erhitzen auf 150–180° von 1/2 g der Bispyrazolonverb. in 50 ccm A. im Einschmelzrohr wurde *Methenylbismethylphenylpyrazolon* und β -Naphtholmethylat erhalten; dieselben Verb. entstanden auch bei Einw. verd. SS. — *o-Oxybenzal-* und *Anisalbismethylphenylpyrazolon* ergaben mit SS. nur die betreffenden Aldehyde. — *2,4,6-Trioxynbenzaldehyd* liefert in der Kälte (2 Mol.) mit Methylphenylpyrazolon (1 Mol.) in alkoh. Lsg. *Methenylphenylpyrazolon*. — *2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd* (1/2 g) in 15 ccm A. liefert mit 0,9 g Pyrazolon in 10 ccm A. bei ganz kurzem Kochen die Verb.

$C_{30}H_{30}N_4O_6$, F. 204°. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 123—33. 27/8. [2/4.] Florenz. Allgem. chem. Lab. des R. Istituto di Studi superiori und Mailand. Chem. Zoll-Lab.)
ROTH-Cöthen.

L. Francesconi und G. Cusmano, *Über die Hydroxylaminooxime des Santonins*. III. Mitteilung. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 64. 207; Gaz. chim. ital. **38**. II. 52; C. **1908**. I. 956. 1460; II. 797.) Bei Einw. von HNO_2 auf die *Santoninhydroxylaminooxime* entstehen *Nitrosohydroxylamine*, keine Pernitrosoverbb. Dafür spricht, daß die erhaltenen Körper die LIEBERMANNsche Rk. sehr stark geben, unl. in Alkalicarbonaten, l. in Alkalien sind, daß sie in der Kälte mit Mineralsäuren, in der Wärme mit Essigsäure sich zers., unter Ersatz der N_2O_5 -Gruppe durch OH, wobei Alkoholoxime entstehen. Diese enthalten nach ihrem Verhalten eine tertiäre Alkoholgruppe; die stereoisomeren α - und β -Oximalkohole liefern unter Wasserabspaltung eine u. dieselbe Verb. der Formel $C_{15}H_{15}O_3N$. Für die Nitrosoverb. selbst ergibt sich entweder Formel I. unter Zugrundelegung der von ANGELI u. MARINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 159; C. **1907**. I. 1333) für das Santonin angenommenen Konstitution oder Formel II. (Santonin-formel von den Vfn.).

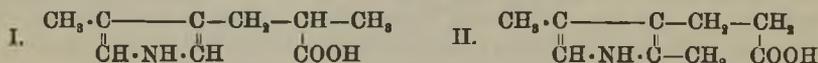


Experimenteller Teil. *Santoninhydroxylaminooxim- α* . B. Man erhitzt 11 Hydroxylaminlsg. (aus 140 g Chlorhydrat in Methylalkohol durch die entsprechende Menge Natriummethylat, aus 46,6 g Na) mit 120 g Santonin unter Zusatz von Natriummethylat etwa 12 Stdn. am Rückflußkühler, wobei neben geringen Mengen *Santoninooxim* das bereits beschriebene α -Hydroxylaminooxim, $[\alpha]_D = 47,41^\circ$, erhalten wurde. Chlorhydrat, aus der methylalkoh. Lsg. der α -Verb. durch HCl-Gas, Krystalle, $C_{15}H_{15}O_3N_2$, HCl, bei 212° sich zers., sl. in W. — *Santoninhydroxylaminooxim- β* . B. aus der Lsg. von freiem Hydroxylamin durch 12-stdg. Erhitzen mit Santonin unter Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat behufs Zers. etwa vorhandenen Natriummethylats, neben *Santoninhydroxylaminooxim*, $[\alpha]_D = -1,8,97^\circ$, das mit w. W. die β -Verb., $[\alpha]_D = -3,00^\circ$, liefert. Chlorhydrat. B. Man gießt 5 g der gepulverten β -Verb. auf 5 ccm konz. HCl unter gutem Rühren, bringt in 94%ig. Alkohol und filtriert unter Druck. Sehr beständige Krystalle (aus A.), $C_{15}H_{12}O_4N_2$, HCl, beginnt gegen 140° gelb zu werden und schm. bei 163° unter Zers., l. in k. W. etwa zu 5%. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 105—15. 27/8. [22/4.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

L. Francesconi und G. Cusmano, *Nitrosohydroxylaminsantoninooxime und Derivate*. IV. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Oxydation der Santoninhydroxylaminooxime. (α - und β -Verb.) mit Quecksilberoxyd, Eisenchlorid und Kaliumpermanganat ergab keine eindeutigen Resultate — B. einer Verb. (?) $C_{15}H_{30}O_5N_2$, bei 200° anfangend, sich zu zers. —, während *Santonin* selbst in KOH-Lsg. mit HgO eine Verb. $Hg(Cl)(C_{15}H_{11}O_3)$, weiße Krystalle, bei 252° schm. und bei 280° sich zers., liefert. Ebenso erfolglos waren Reduktionsversuche mit den Hydroxylaminooximen. — *Nitrosohydroxylaminsantoninooxim- β* . B. aus einer k. bereiteten Lsg. von 5 g (1 Mol.) Santoninhydroxylaminooxim- β in 25 ccm Eg. durch allmählichen Zusatz von 1,15 g (1 Mol., ebenso auch bei Anwendung von 2 Mol.) $NaNO_2$ in 1 ccm W. Gelbliche Krystalle (aus A.), $C_{15}H_{31}O_5N_3$, bei etwa 160° erweichend und bei 172° sich zers.; 1 g in etwa 130 ccm sd. 94%ig. A. l., ll. in 10%ig. NaOH und

in konz. HCl, unl. in k. Na_2CO_3 . Liefert (10 g) beim Erhitzen in 30 ccm 50%ig. Essigsäure das *Hydroxysantoninoxim- β* , $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, weiße Prismen (aus A.), gegen 175° erweichend und bei 195° Gas entwickelnd, $[\alpha]_D = +126,8^\circ$; 1 g l. in 15 ccm sd. A., l. in w. Essigester, Chlf., l. in Ä., in SS. und Alkalien. Findet sich auch bei der Darst. der entsprechenden Nitrosoverb. in seinen Mutterlaugen. — *Nitrosohydroxylaminsantoninoxim- α* . B. Zur Lsg. von 5 g des α -Oxims in 0,65 g HCl in 50 ccm H_2O fügt man 1,15 g NaNO_2 . Weiße Nadeln (aus A.), $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, bei 100° gelblich werdend und bei 164° sich zersetzend; gibt sehr stark die LIEBERMANNsche Rk.; $[\alpha]_D = -112,8^\circ$. Gibt wie das Isomere beim Erhitzen mit 50%ig. Essigsäure das *Hydroxysantoninoxim- α* , $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Prismen, bei 190° erweichend und bei 199 – 200° schm., $[\alpha]_D = +219,6^\circ$, sl. in A., weniger l. in Essigester, Chlf., Ä., langsam l. in Alkalien und SS. Beide Hydroxysantoninoxime geben (je 5 g) beim Erhitzen mit 80 ccm 2,5%ig. HCl (oder auch sehr verd. NaOH) ein und dasselbe Prod., eine *Dehydrolactamverb.* der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$, farblose Tafeln (aus 92%ig. A), wird gegen 200° gelblich und zers. sich rasch bei 250° , wl. in gewöhnlichen organischen Solvenzien, langsam l. in Alkalien. Gibt (1 g) beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen in 20 ccm 10%ig. NaOH, ohne NH_3 abzuspalten, nach dem Ansäuern mit der entsprechenden Menge HCl eine *Verb.* der Zus. C 62,61, H 7,65%, lange Prismen (aus W.), bei 190° erweichend und dann sich zers., die beim Erhitzen über 180° den Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$ zurückbilden. (Gaz. chim. ital. 39. II. 115–23. 27/8. [22/4.] Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins. Bemerkungen zu O. Pilotys Arbeit über den Farbstoff des Blutes und über die Oxydation des Hämatoporphyrins*. Vf. wendet sich gegen die Art u. Weise, in der PILOTY (vgl. S. 216) seine früheren Arbeiten über den Blutfarbstoff behandelt, u. betont seine Priorität in der systematischen Aufschließung des Hämatins. Sachlich stimmten PILOTYS Resultate mit seinen eigenen überein. Für die *Hämatinsäure* hält Vf. statt der PILOTYSchen Formel I. die Formel II. für besser. Vf. betont noch, daß der von



PILOTY bezweifelte Zusammenhang zwischen Gallenfarbstoffen und dem Blutfarbstoff durch die von ihm ausgeführte Darst. von Hämatinsäure aus Bilirubin sichergestellt sei.

Experimenteller Teil. *Versuche zur quantitativen Bestimmung der bei der Behandlung von Hämatoporphyrin mit Chromsäure auftretenden Oxydationsprodukte nebeneinander*. (Bearbeitet von A. Nicole.) Bei einer Oxydation von 5 g Hämatoporphyrin in 500 ccm W. u. 20 g H_2SO_4 mit 11,7 g CrO_3 in 100 ccm W. bei 55° wurden 0,95 g eines unl. Körpers, 0,65 g Harz, 3,0 g Hämatinsäure (2 Mol.), Ammoniak (0,5 g NH_4Cl), ca. 1,5 g CO_2 (4 Mol.) und Essigsäure (ca. 1,3 g Ba-Salz) (1 Mol.) erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 164–76. 6/8. [1/7.] Stuttgart. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochschule.) POSNER.

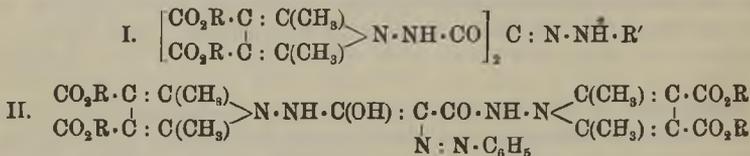
O. Piloty und S. Merzbacher, *Über die sogenannte Hämatopyrrolidinsäure*. (2. vorläufige Mitteilung über den Farbstoff des Blutes.) (Vgl. S. 216.) Durch Schmelzen der Zinkverb. der bisher noch nicht in reinem Zustande erhaltenen *Hämatopyrrolidinsäure* mit KOH wurde die *Hämatopyrrolcarbonsäure* in Substanz abgespalten und die andere ölige Hälfte des Moleküls in so beträchtlicher Menge gewonnen, daß sich ein annäherndes Bild von ihrer Zus. erhalten ließ. Das ölige Spaltungstück der Hämatopyrrolidinsäure wird vorläufig mit *Hämatopyrrolin* be-

zeichnet. — Wenn man die feuchte Zinkverb. der Hämopyrrolidinsäure bei ca. 120° in geschmolzenes KOH einträgt und dann über freiem Feuer erhitzt, so destilliert von 270° ein farbloses Öl über. Die Rk. ist nach längeren Erhitzen auf 320° beendet. In dem Destillat befindet sich das Hämopyrrol, in dem Rückstand die Hämopyrrolcarbonsäure an K gebunden. Die aus dem K-Salz gewonnene S. scheidet sich aus Ä. durch PAe. zunächst als fast farbloses Öl ab, das bald in Form von prismatischen Nadelchen erstarrt. Wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff wird die S. zweckmäßig als Pikrat isoliert. — Das als Hämopyrrolidin bezeichnete ölige Destillat wird bei ca. 30 mm Druck fraktioniert dest. Hierbei wird als Hauptbestandteil ein bei 80—105° sd. Öl erhalten, das aus einem bisher nicht zu trennenden Gemisch von wahrscheinlich zwei Pyrrolderivaten besteht. Das eine derselben hat ziemlich sicher die Zus. $C_8H_{15}N$ und stellt wahrscheinlich das dem Hämopyrrol entsprechende Pyrrolin dar. Außer diesem Gemisch läßt sich noch in geringer Menge ein höher sd. hellgelbes Öl (Kp_{30} , ca. 160°) isolieren, das stark alkalisch reagiert und einen intensiven Piperidingeruch besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3253—58. 25/9. [11/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

O. Piloty und S. Merzbacher, *Über eine neue Aufspaltung des Hämatorporphyrins (3. vorläufige Mitteilung über den Farbstoff des Blutes)*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Hämatorporphyrin wird durch schm. KOH unter B. von Stoffen zerlegt, die C und H in demselben Verhältnis enthalten wie Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure. Diese beiden Verb. sind als primäre Spaltungsprodd. des Hämatorporphyrins anzusehen u. nicht als entfernte Derivate desselben, wie es nach der sehr reichlichen H-Aufnahme bei der Spaltung mit reduzierenden Agenzien wahrscheinlicher erscheint. — Die Spaltung des Hämatorporphyrins mittels schm. KOH wird nach dem bei der Hämatorporphyrinsäure angegebenen Verf. ausgeführt. Hierbei werden die basischen (Destillat) und sauren (Rückstand) Komplexe des Farbstoffes gleichzeitig erhalten. Aus dem Destillat wird durch Ausäthern und Fraktionieren ein Öl, als *Hp-Pyrrol* bezeichnet, erhalten, das ein aus A in prismatischen Blättchen krystallisierendes Pikrat vom F. 126° (Zers.) gibt. Das Öl geht unter ca. 35° mm Druck zwischen ca. 70 und 90° über. Es wird in zwei Fraktionen aufgefangen, deren Zus. annähernd den Formeln C_8H_9N für die niedrig sd. u. $C_8H_{13}N$ für die hoch sd. entspricht. Beide Öle liefern mit $HgCl_2$ amorphe, in W. fast unl. Doppelverb. u. geben die Fichtenspanreaktion. — Aus dem Rückstand der Kaliumschmelze läßt sich in geringer Menge eine S. isolieren, die aus Lg + Bzl. in Blättchen vom F. ca. 100° (unscharf) krystallisiert, sich an der Luft braunrot färbt und verharzt. Sie gibt in äth. Lsg. kein Pikrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3258—61. 25/9. [11/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

Carl Bülow, *Über Mesoxalyl-bis-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäure-diäthylester-N-1-amid]-hydrazone*. Die in der Überschrift genannten Verb. (I.), die von BÜLOW und WEDLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4330; C. 1908. I. 26) durch Kombination von Mesoxalsäure-bis-hydrazidarylhydrazonen mit Diacetbernsteinsäureester dargestellt wurden, werden bei der Einw. von aromatischen Diazoniumsalzen auf das von BÜLOW und WEDLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3373; C. 1906. II. 1561) beschriebene Malonyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäure-diäthylester N-1-amid in Ggw. von Na-Acetat erhalten. — Behandelt man das eben erwähnte Malonylderivat in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$, so bildet sich das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonensäureester-N-1-amidoxim*, $C_{26}H_{34}O_{10}N_4 : C : N$. OH. In diesem wird beim Erwärmen mit Phenylhydrazin die Oximgruppe durch den Phenylhydrazonrest ersetzt. Mit Diamid gibt das Oxim ein *Hydrazon*, $C_{26}H_{34}$

$O_{10}N_4 : C : N \cdot NH_2$, und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. das *Aminomalonyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid*, $C_{26}H_{34}O_{10}N_4 : CH \cdot NH_2$. — Die *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidphenylhydrazon-(o,m,p)-carbonsäuren* (Formel I.: $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4 \cdot CO_2H$) verbrauchen bei der Titration in absol.-alkoh. Lsg. mit KOH in Ggw. von Phenolphthalein je 2 Atome K, verhalten sich also wie zweibasische SS. Die entsprechenden carboxylfreien Verb. zeigen unter analogen Bedingungen das Verhalten einbasischer SS. Hier nach ist bei Ggw. von Alkalien das mit * bezeichnete Hydrazon-H-Atom der unten angegebenen Formel als ein Träger saurer Eigenschaften anzusehen. Man darf wohl annehmen, daß es zum Carbonylsauerstoff wandert, und dabei die Hydrazon in die Azogruppe entsprechend Formel II. übergeht. Mit der Annahme der besonderen Reaktionsfähigkeit des primären Hydrazonwasserstoffs in obigen Verb. steht die Aufnahme nur einer einzigen NO-Gruppe durch das Mesoxalylbisdimethylpyrroldicarbon säureesteramidphenylhydrazon bei der Nitrosierung im Einklang.



Das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidoxim*, $C_{27}H_{25}O_{11}N_5$, wird aus Malonyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid in Eg. durch eine 25%ig. $NaNO_2$ -Lsg. bei höchstens 8° erhalten. Krystalle aus sd. Chlf. + Lg.; F. 171° ; zll. in sd. W. und Ä.; wl. in Lg. u. Bzl., ll. in A., Aceton, Eg. — Beim Erhitzen des Oxims mit Phenylhydrazin auf $170-175^\circ$ entsteht das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidphenylhydrazon* (s. u.). — Beim Erhitzen mit 60%ig. Hydrazinhydrat gibt das obige Oxim das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidhydrazon*, $C_{27}H_{26}O_{10}N_5$. Nadeln aus verd. A., F. $204-205^\circ$; ll. in A., Aceton, Chlf., kaum l. in Lg. und sd. W. — Das oben erwähnte Phenylhydrazon, $C_{33}H_{40}O_{10}N_6$ (Formel I., $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$), wird beim Hinzufügen einer Benzoldiazoniumchloridlsg. zu einer alkoh., auf 7° abgekühlten Lsg. von Malonyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid erhalten, die mit einer wss.-alkoh. Lsg. von Na-Acetat versetzt ist. Gelbe Nadeln aus sd. A., F. 269° ; ll. in Eg., Aceton, Chlf., weniger l. in A. und Bzl., unl. in Lg. und W., l. in 1%ig. KOH. Gibt die BÜLOWsche Phenylhydrazonprobe. — Durch Kochen des eben beschriebenen Esters mit 10%ig. NaOH entsteht das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säure-N-1-amidphenylhydrazon*, $C_{26}H_{24}O_{10}N_6$. Krystalle aus A., F. 209° unter Zers., l. in Aceton, Chlf., Eg., Methylalkohol, swl. in Bzl., unl. in Lg. Gibt die BÜLOWsche Phenylhydrazonprobe. Wird aus der Lsg. seines Na-Salzes durch Oxalsäure, aber nicht durch Essigsäure gefällt. — Das Mesoxalylbisdimethylpyrroldicarbon säureesteramidphenylhydrazon wird durch Zinkstaub und sd. Essigsäure unter Abspaltung von Anilin zu *Aminomalonyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid*, $C_{27}H_{37}O_{10}N_5$, reduziert. Nadeln aus Bzl., F. 219° . — Das *Nitrosomesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureesterphenylhydrazon*, $C_{30}H_{30}O_{11}N_7$, entsteht bei der Einw. von Salpetrigsäuregas auf das entsprechende Hydrazon in Eg.-Lsg. unter Kühlung. Krystalle aus A., F. 246° ; ll. in Eg., A., Chlf., Bzl.; swl. oder kaum l. in W. u. Lg. — Bei dem Vers., das Mesoxalyl-bis-dimethylpyrroldicarbon säureesteramidphenylhydrazon mit Hydrazinhydrat und A. im Rohr bei ca. 160° zur Rk. zu bringen, trat unter B. von N-1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester Spaltung ein.

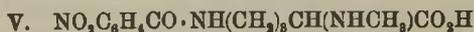
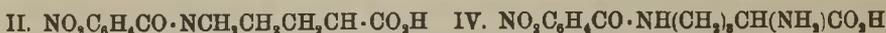
Das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid-p-tolyl-*

hydrazon, $C_{34}H_{42}O_{10}N_6$, wird aus dem BÜLOW-WEIDLICHschen Malonylderivat und p-Tolyldiazoniumsalz dargestellt. Gelbe Nadeln aus A., F. 242—243°; unl. in Lg. und W., sonst l. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid-otolylhydrazon*, $C_{34}H_{42}O_{10}N_6$. Krystalle aus A., F. 248°; ll. in Aceton, Chlf., Eg., weniger l. in A. und Bzl., unl. in Lg. und W. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid-m-xylylhydrazon*, $C_{35}H_{44}O_{10}N_6$. Aus dem Malonylderivat und einer Lsg. des Diazoniumchlorids des m-Xylidins. Krystalle aus A., F. 216°. — Aus der Malonylverb. und einer Diazoniumchloridlsg. des Acet-p-phenylendiamins wird in Ggw. von Na-Acetat bei 7° das *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid-p-acetaminophenylhydrazon*, $C_{35}H_{43}O_{11}N_7$ (Formel I., R = C_2H_5 , R' = $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$), gewonnen. Krystalle aus A., beginnt bei 186° zu erweichen, wird bei weiterem langsamen Erhitzen wieder fest und schm. völlig bei 225°.

Aus dem Malonylderivat und einer Diazoniumsalzlg., die man aus Anthranilsäure, HCl und $NaNO_2$ gewinnt, erhält man in Ggw. von Na-Acetat die *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidphenylhydrazon-o-carbonsäure*, $C_{34}H_{40}O_{12} \cdot N_6$. Krystalle aus A., F. 265—266°; fast unl. in W. und Lg., wl. in Bzl. und Chlf., ll. in Aceton und Eg.; langsam l. in w. $NaHCO_3$ -Lsg., leichter l. in Sodalg.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Zeigt die BÜLOWsche Rk. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidphenylhydrazon-m-carbonsäure*. In analoger Weise wie die o-Verb. mittels des Diazoniumchlorids der m-Aminobenzoessäure gewonnen. Gelbe Nadeln aus A., F. 234—235°; ll. in Chlf., Eg., l. in A. u. Bzl., unl. in Ä., Lg. u. W.; ll. in schwach erwärmter $NaHCO_3$ -Lsg. mit schwach gelber Farbe. Die Färbung in konz. H_2SO_4 ist relativ schwach; sie wird durch Bichromat nicht verändert. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidphenylhydrazon-p-carbonsäure*. Krystalle aus A., F. 286°. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid- α -naphthylhydrazon*, $C_{37}H_{42}O_{10}N_6$. Mittels α -Naphthyl Diazoniumchlorid dargestellt. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 272°; unl. in Lg., l. in Ä. und Bzl., ll. in A., Chlf., Eg. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid- β -naphthylhydrazon*, Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 223°. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amidphenylhydrazon-p-sulfosäure*, $C_{33}H_{40}O_{13}N_6S$ (Formel I.: R = C_2H_5 , R' = $C_6H_4 \cdot SO_3H$). Mittels Diazosulfanilsäure gewonnen. Krystalle aus Bzl. + A., F. 222—223°; zll. in W. und A. — *Mesoxalyl-bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester-N-1-amid- α -naphthylhydrazon-p-sulfosäure*, $C_{37}H_{43}O_{13}N_6S$ (Formel I.: R = C_2H_5 , R' = $C_{10}H_6 \cdot SO_3H$). Mittels Diazonaphthionsäure gewonnen. Braune Nadeln aus Bzl. + A., unl. in Lg., l. in h. W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in Eg. und A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3311—26. 25/9. [14./8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Emil Fischer und Géza Zemplén, *Synthese der beiden optisch-aktiven Proline*. Die m-Nitrobenzoyl- δ -aminovaleriansäure gibt mit Br u. P ein gut krystallisierendes Bromderivat, welchem die Vff. die Formel I. der m-Nitrobenzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure erteilen. Diese verliert schon bei mäßiger Einw. von Alkalien HBr und verwandelt sich in m-Nitrobenzoylprolin (II.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1022; C. 1909. I. 1230), welches sich über das Cinchoninsalz in die optischen Komponenten spalten läßt. Die d-Verb. glauben die Vff. rein erhalten zu haben. Sie zerfällt beim Kochen mit HCl in m-Nitrobenzoessäure u. das bisher unbekannte d-Prolin (III.), von welchem sich gleichzeitig entstehende Racemverb. durch das Kupfersalz abtrennen läßt. Durch Hydrolyse des rohen, nicht gereinigten l-m-Nitrobenzoylprolins entsteht ein Gemisch von l-Prolin und dl-Prolin, welche wieder durch das Kupfersalz getrennt wurden. — Die synthetischen aktiven Proline zeigen im wesent-

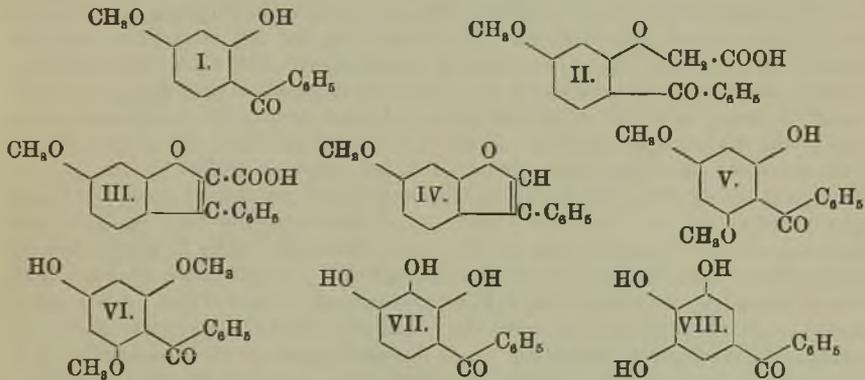
lichen die Eigenschaften des aus den Proteinen erhaltenen l-Prolins, doch ist das Drehungsvermögen der synthetischen Präparate höher, vielleicht infolge ihrer größeren Reinheit. — Mit NH_3 bezw. Methylamin setzt sich m-Nitrobenzoyl- δ -aminobromvaleriansäure um zu m-Nitrobenzoylornithin (IV.), bezw. m-Nitrobenzoylmethylornithin (V.), aus welchem letzterem durch Hydrolyse zweifellos das noch unbekanntes Methylornithin erhalten wird.



Experimentelles. *Benzoyl- δ -aminovaleriansäure*. Zur Darstellung empfiehlt C. SCHOTTEN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2247; C. 88. 1158) 20 g Benzoylpiperidin mit 400–500 ccm W. zum Sieden zu erhitzen und in etwa $\frac{1}{2}$ Stde. eine Lsg. von 20–25 g KMnO_4 einfließen zu lassen. Zur Darst. der m-Nitrobenzoyl- δ -aminovaleriansäure wendet man auf 20 g m-Nitrobenzoylpiperidin 800 ccm W. und 25–30 g KMnO_4 an; sie gibt (50 g) mit 6 g rotem P u. 125 g Br δ -m-Nitrobenzoylamino- α -bromvaleriansäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ (I., Mol.-Gew. 345,04); büschelförmig angeordnete farblose Nadelchen (aus h. 60%ig. A.), sintert gegen 120°, schm. vollständig bei 125°; sll. in Aceton, Essigester und h. A., wl. in Ä. und Bzl.; l. in 150 Tln. kochendem W.; gibt (5 g) mit 40 ccm wss. NH_3 nach dem Sättigen mit NH_3 -Gas bei 0° und 60-stünd. Stehen bei Zimmertemp. δ -m-Nitrobenzoylornithin, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_3$ (IV., 281,15); farbloses Krystallpulver aus mkr. keilartigen Formen; schm. unter Zers. gegen 250° nach vorheriger Bräunung. — α -Methylamino δ -m-nitrobenzoylaminovaleriansäure (m-Nitrobenzoylmethylornithin), $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (V., 295,17); aus 3 g m-Nitrobenzoylamino- α -bromvaleriansäure, gel. in 10 g 33%ig. wss. Methylamin nach 3 Tagen; farblose, feine Nadeln; färbt sich über 200° bräunlich u. schm. unter Zers. gegen 240°. — dl-m-Nitrobenzoylprolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ (II., 264,12); aus 100 g δ -m-Nitrobenzoylamino- α -bromvaleriansäure u. 1 l $\frac{1}{4}$ -n. NaOH bei 37° nach etwa 48 Stdn.; mkr. rhombenähnliche Täfelchen (aus h. W.), schm. unscharf zwischen 90–92°; sll. in Essigester, Chlf., Aceton u. h. A., l. in Ä., l. in etwa 40 Tln. h. W.; gibt mit wasserhaltigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nitrobenzoesaures Ba und dl-Prolin; gibt (27 g) mit 30 g Cinchonin in 120 ccm A. h. gelöst, dann unter vermindertem Druck eingedampft, bei der Verarbeitung mit W. das Cinchoninsalz des d-m-Nitrobenzoylprolins, farblose, feine Nadeln (aus 40 Tln. h. W.), schm. gegen 150° zu einer braunen Fl., diese gibt mit NaOH d-m-Nitrobenzoylprolin, mkr., meist sternförmig angeordnete Prismen (aus verd. wss. Lsg.); schm. nicht konstant bei 137–140°, also erheblich höher als die inaktive Verb.; ist in Ä. und W. schwerer l. als diese; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in $\frac{1}{4}$ -n. NaOH (0,0630 g gel. zu 2,7882 g) = +119,5°; gibt (4,5 g) beim Kochen mit 250 ccm 10%ig. HCl d-Prolin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (III., 115,08); kleine Prismen (aus warmem A. + Ä.), schm. und zers. sich bei raschem Erhitzen zwischen 215 u. 220°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. Lsg. (0,1026 g gel. zu 2,6544 g) = +81,5°; wurde aus dem Cu-Salz (krystallinische M. vom Aussehen des l-Prolinkupfers), das in A. leichter l. ist als das Cu-Salz des dl-Prolins, mit H_2S freigemacht. — l-Prolin. Darst. aus der Mutterlauge des Cinchoninsalzes des d-Nitrobenzoylprolins wie bei der d-Verb., zeigt gleiche Krystallform wie dieses und schm. ebenfalls zwischen 215 und 220° unter Zers.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. Lsg. (0,1580 g gel. zu 2,4443 g) = –80,9°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in alk. Lsg. (0,0462 g gel. in einem Gemisch von 3 Tln. $\frac{1}{4}$ -n. KOH und 2 Tln. W. zu 1,9654 g) = –93,0°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2989–97. 25/9, [9/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Sigmund Motylewski, *Über einige Methoxy-2-phenylcumarone*. Vf. hat die Rk. von KOSTANECKI und TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 901; C. 1909. I. 1336) auf einige rein aromatische *o*-Oxyketone übertragen. Als der *Benzoescorcinmonomethyläther* (I.; KOENIG, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4028; C. 1907. I. 263) mit *Bromessigester* in NaOC_2H_5 -Lsg. 12 Stdn. erwärmt wurde, entstand ein Gemisch zweier verschiedener Ester. Dasselbe wurde mit alkoh. Kali verseift, in W. gel., mit HCl gefällt, der Nd. in wenig NaOH aufgenommen und CO_2 eingeleitet; hierbei schied sich unangegriffen gebliebener *Benzoescorcinmonomethyläther* ab. Beim Ansäuern des Filtrats fiel die *5-Methoxy-2-benzoylphenoxyessigsäure* (II.) aus, die schon mit etwas *5-Methoxy-2-phenylcumarilsäure* (III.) verunreinigt war. Erstere S. ist in verd. A. leichter l. und krystallisiert in 6-seitigen Blättchen vom F. 114—115°; die cyclische S. fällt aus A. in rhombischen Blättchen oder Nadeln aus, welche bei 198° unter CO_2 -Entw. schm. — *5-Methoxy-2-phenylcumaron* (IV.) entstand durch trockne Dest. der S. III., wie auch durch kurzes Kochen von II. mit Acetanhydrid + Na-Acetat; Nadelchen; F. 41—42°; flüchtig mit Wasserdampf; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — Aus *Hydrocotoin* (*Benzophloroglucindimethyläther*; V.) und Bromessigester entstanden ebenfalls zwei, durch fraktionierte Krystallisation aus A. trennbare SS.; schwerer l. ist die *3,5-Dimethoxy-2-phenylcumarilsäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, Nadeln, F. 215° unter CO_2 -Entw., leichter l. die *3,5-Dimethoxy-2-benzoylphenoxyessigsäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Blättchen vom F. 140—141°. — Die beiden SS. lieferten analog wie die Monomethoxyverb. das mit Wasserdampf schwer flüchtige *3,5-Dimethoxy-2-phenylcumaron*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; Blättchen oder Nadeln aus A.; F. 83—84°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbbraun. — Diese Rkk. sind ein neuer Beweis (vgl. POLLAK,



Monatshefte f. Chemie 18. 736; C. 1908. I. 667) dafür, daß dem Hydrocotoin nicht die isomere Formel VI. zukommen kann. — In ganz ähnlicher Weise (vgl. auch E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1019; C. 1909. I. 1238) ließ sich zeigen, daß das aus Benzoessäure u. Pyrogallol darstellbare „*Alizaringelb A*“ Formel VII. und nicht Formel VIII. besitzt: Beim Behandeln mit Dimethylsulfat + Alkali bildete es einen *Monomethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (gelbliche Blättchen aus A., F. 164—165°), der dann bei wiederholter Methylierung in den *Dimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ (Blättchen aus A., F. 120—121°), überging. — Bei der Umsetzung mit Bromessigester lieferte letzterer direkt das *5,6-Dimethoxy-2-phenylcumaron*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Blättchen aus A.; F. 83—84°; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird von FeCl_3 grün, nach längerem Stehen violett gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3148—52. 25/9. [7/8.] Bern. Univ. Lab.)

STELZNER.

B. Fosse, *Die Basizität des Dinaphthopyranols zeigt sich nur in saurem Medium*. Bekanntlich verdrängt das Dinaphthopyranol (S. 1133) in essigsaurer Lsg. das Kalium des Kaliumpikrats unter B. von Dinaphthopyrylpikrat und Kaliumacetat. Das Pyranol ist aber keineswegs eine mit den Alkalihydraten vergleichbare starke Base, denn sein Chlorid, Bromid und Pikrat geben mit W. keine neutrale Lsg. Bei gewöhnlicher Temp. löst W. diese Salze nicht, in der Siedehitze zers. es dieselben in S. u. Pyryloxyd. Das Dinaphthopyranol entfernt sich in dieser Beziehung nicht nur von den Metallhydroxyden, sondern auch von den Carbinolen der Triphenylmethanreihe, welch' letztere selbst in wss. Suspension starke Basen sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 827—28. 5/8. Lille. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTEEB.

A. Ladenburg und W. Sobocki, *Ein neuer Fall von Stickstoffisomerie in der Piperidinreihe*. Ähnliche Verhältnisse wie beim Coniin u. Stillbazolin konnten Vff. auch beim *r*-Benzyl- α -piperocolin konstatieren. Je nach ihrer Darst. zeigen die aktiven δ -Benzylpiperocoline verschiedene Drehungsvermögen. — Das erforderliche *Picolin* erhielt man aus der rohen Base (Kp. 127—131°) über das durch Umkrystallisieren gereinigte Hg-Salz (LADENBURG); Kp. 128—128,5° (korr.). — Durch Reduktion mit Na + A. wurde hieraus das *r*-Piperocolin gewonnen. — HCl-Salz, Krystalle aus Aceton-A.; F. 208—209°. — Die Spaltung des *r*-Piperocolins geschah durch Umkrystallisieren des *d*-Ditartrats; das gewonnene *d*-Piperocolin hatte einen Drehungswinkel von 30,4°. Bei 3 voneinander unabhängigen Verss. wurde stets dieser Wert erhalten. Einen etwas größeren Winkel erhielt man einmal bei weniger sorgfältiger Reinigung des Piperocolinhydrochlorids; durch weiteres Umkrystallisieren des Ditartrats sank der Drehungswinkel.

Die Benzilylierung der racemischen Verb. erfolgt unter Erwärmung beim Mischen von *r*-Piperocolin und Benzylchlorid. Zur Beendigung der Rk. erhitzt man auf dem Wasserbad und treibt das unverbrauchte Benzylchlorid und nach dem Alkalischemachen die Base mit Wasserdampf ab. Das *r*-Benzylpiperocolin zeigt Kp.₄₇ 160—162°; Kp. 267° (korr.); färbt sich beim Sieden unter Atmosphärendruck anscheinend durch Berührung mit der Luft schwach gelblich. Im Vakuum frisch destilliert, hat die Base nur einen Stich ins Gelbe; bräunt sich bei längerem Stehen an der Luft. — Die Spaltung läßt sich mit Hilfe des Ditartrats leicht ausführen; nach 3-maligem Umkrystallisieren des Ditartrats zeigte das δ -Benzylpiperocolin im 5 cm-Rohr eine Drehung von 47,9°, nach 4-maligem 49,1°; die durch mehrfache Krystallisation erzielten Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. — Stellt man die Base durch Benzilylierung des optisch-aktiven *d*-Piperocolins (bei mäßiger Temp., um Racemisation zu vermeiden) dar, so dreht das erhaltene Benzylpiperocolin 50,1° nach rechts. Die nach dem Behandeln mit *d*-Weinsäure gewonnene Base dreht 50,4°, welcher Wert beim Umkrystallisieren des Ditartrats noch etwas steigt. Die Drehung der beiden Basen im 5 cm-Rohr zeigt demnach einen deutlichen Unterschied von 1,5°; D . u. n_D sind bei beiden identisch, D^{21} 0,9527; $n_D = 1,5187$; auch die Salze zeigen kaum Unterschiede; die Ditartrate schm. bei 67—69°. — $C_{13}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 110—112° (aus dem optisch-aktiven Piperocolin 112—114°). — Pt-Salze ließen sich nicht krystallisiert erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3152—56. 25/9. [9/8.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Karl Löffler und Max Flügel, *Über das ω -Oxy- α -propylpiperidin und eine neue Synthese des Piperolidins (δ -Coniceins)*. Von den drei möglichen Oxy- α -*n*-propylpiperidinen mit der Hydroxylgruppe in der Seitenkette war das ω -Oxy- α -*n*-propylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, bisher nicht bekannt. Dieses Alkin ist von den Vff. dargestellt worden. Durch Wasserabspaltung geht es in die Verb. $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH$: CH_2 über, deren B. a priori auch aus dem α -Piperocolymethyl-

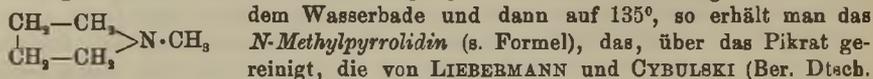
alkin erwartet werden könnte. Da aber keins der beiden aus dem letzteren Alkin gewonnenen Allylpiperidine mit der obigen Verb. identisch ist, so wird mit diesem Ergebnis die von LÖFFLER u. TSCHUNKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 929; C. 1909. I. 1404) gefundene Tatsache bestätigt, daß die beiden Allylpiperidine aus α -Pipercolylmethylalkin cis-trans-Isomere sind. — In dem ω -Oxy- α -n-propylpiperidin ließ sich die Hydroxylgruppe durch J ersetzen. Die erhaltene Jodbase spaltete beim Erhitzen mit NaOH HJ unter B. des von LOFFLER und KAIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 94; C. 1909. I. 549) beschriebenen *Piperolidins* (s. Formel) ab. Dieselbe Verb. wird als Hauptprod. aus dem Alkin selbst durch P_2O_5 oder durch konz. H_2SO_4 erhalten. — Die B. des ω -Oxy- α -propylpiperidins erfolgte aus der von EINHORN und LIEBRECHT beschriebenen Pyridylacrylsäure, $C_6H_4N \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, durch Überführung in ihren Äthylester und nachfolgende Reduktion des letzteren nach der LADENBURG'schen Methode.

Der *Pyridylacrylsäureäthylester*, $C_8H_8O_2N \cdot C_2H_5$, wird durch Einleiten von HCl in eine w. absol. alkoh. Lsg. der salzsauren Pyridylacrylsäure erhalten. Fast farblose Fl., die bei ca. 4° zu Nadeln erstarrt. Schm. bei Körpertemp.; Kp.₂₅ 161°. — $C_{10}H_{11}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln; F. 149°. — $(C_{10}H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 114°. — Läßt man eine h. absol.-alkoh. Lsg. des Esters auf Na fließen, so erhält man das ω -Oxy- α -propylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Etwas dickfl. Öl, Kp. 248°; D.₁₅⁴ 1,0043. — $C_8H_{17}ON \cdot HCl$. Zerfließliche Nadeln aus h. Aceton + wenig absol. A., F. 128°. — $C_8H_{17}ON \cdot HCl(HgCl_2)_6$. Körnige Krystalle, F. 182–183°. — Erhitzt man das Alkin mit rauchender HJ und rotem P im Rohr auf 125°, verd. den Bombeninhalt, aus dem sich das HJ-Salz der dem Alkin entsprechenden Jodbase in krystallinischer Form nicht gewinnen läßt, mit W. und erwärmt die stark alkal. gemachte Lsg. auf dem Wasserbade, so erhält man das *Piperolidin*, das sich durch Abblasen mit Wasserdampf isolieren und durch Darst. seines Pikrats reinigen läßt. — Beim Erhitzen einer Eg.-Lsg. des Alkins mit konz. H_2SO_4 auf 160–165° entsteht ein Gemisch von *Piperolidin* und geringeren Mengen α -*Piperidyl-3-propen*. Die Basen werden in alkoh.-äth. Lsg. mittels Pikrinsäure getrennt, wobei das Pikrat des Piperolidins sich ausscheidet, das ölige Pikrat der ungesättigten Base gelöst bleibt. — Das aus dem II. öligen Pikrat gewonnene α -*Piperidyl-3-propen*, $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, ist ein farbloses Öl; Kp. 170–171°; D.₁₅⁴ 0,8823; besitzt Coniceingeruch; ist leicht flüchtig; entfärbt $KMnO_4$. — HCl-Salz. Nadeln aus Aceton + A.; F. 202–203°. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen, F. 101°. — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Tafelförmige Krystalle aus W., F. 174°. — Beim Erhitzen eines Gemisches von P_2O_5 mit dem Alkin auf 135° werden die gleichen Basen wie bei der Einw. von H_2SO_4 in ähnlichen Mengenverhältnissen erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3420–27. 25/9. [12/8.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler und Curt Freytag, *Über eine neue Bildungsweise von N-alkylierten Pyrrolidinen*. Bromconiin, welches das Br in der Imidgruppe substituiert enthält, spaltet beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 Bromwasserstoff ab unter Schließung eines Pyrrolidinrings; es entsteht das „Piperolidin“ (δ -Conicein) (vgl. LÖFFLER, KAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 94; C. 1909. II. 549). Auf analogem Wege lassen sich N-alkylierte Pyrrolidinderivate aus aliphatischen Aminen vom Typus des Methyl-n-butylamins, z. B. dem Methyl-n-butylamin und Methylisoamylamin, nach der Bromierung am Stickstoff gewinnen (vgl. auch das folgende Ref.).

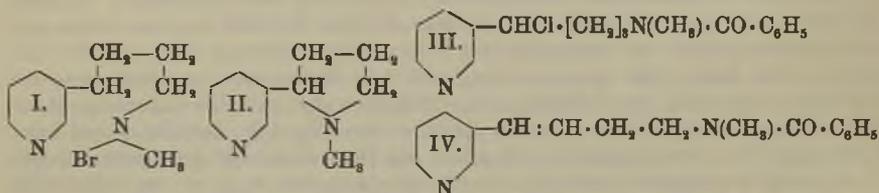
Zur Darst. des auf anderem Wege von FRANCHIMONT u. VAN ERP (Rec. trav. chim. Pays-Bas 14. 317) gewonnenen *Methyl-n-butylamins* wird eine 30%ige alkoh. Methylaminlsg. mit n-Butyljodid auf 100° erhitzt, das erhaltene Basengemisch in

salzsaure Lsg. mit NaNO_2 behandelt u. das als unl. Öl abgeschiedene Nitrosamin des Methylbutylamins (Kp. 191—195°) durch HCl -Gas zerlegt. — *Pikrat*. Blättchen aus A., F. 111—112°. — *Hg-Salz*. Nadeln. Schüttelt man das Methylbutylamin mit einer stark gekühlten Natriumhypobromitlsg., so scheidet sich das *Bromid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{Br}$, als schweres, hellgelbes, ziemlich beständiges Öl ab. — Trägt man das Bromid in konz. H_2SO_4 ein und erhitzt die Lsg. zunächst auf dem Wasserbade und dann auf 135°, so erhält man das



Chem. Ges. 28. 578; C. 95. I. 1031) angegebenen Eigenschaften zeigt. — *Methylpyrrolidin*. D.¹⁵ 0,7822. *Pikrat*. Feine Nadeln (aus A.-Aceton), die beim Stehen in derbe Krystalle übergehen; F. 221°. — HCl -Salz. Zerfließliche Nadeln. — Pt -Salz. Nadeln aus W. + A., zers. sich bei 220°. — Hg -Salz. Krystalle, F. 213 bis 214°. — *Jodäthylat*. Sehr zerfließlich. — *Chloräthylat*. Pt -Salz, $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_4$. Krystalle, F. 240—242°. — Au -Salz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$. Nadeln, F. 268°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3427—31. 25/9. [12/8.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler und Samy Kober, *Über die Bildung des i-Nicotins aus N-Methyl-β-pyridylbutylamin (Dihydrometanicotin)*. Nach dem im vorstehenden Ref. beschriebenen Verf. wurde aus dem am N bromierten N-Methyl-β-pyridylbutylamin (I.) das *Nicotin* (II.) dargestellt.



Nicotin wird nach den Angaben von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1058. 2863) durch Kochen mit Benzoylchlorid in das *N-Methylbenzoyl-β-pyridylchlorbutylamin* (III.) übergeführt. — Dieses gibt beim Kochen mit alkoh. KOH das *N-Methylbenzoylpyridyl-β-butylenylamin* (*Benzoylmetanicotin*, IV.). Die über das Pikrat gereinigte Base, die von PINNER als Öl beschrieben worden ist, krystallisiert aus Ä. in Nadeln vom F. 83°. — Aus der Benzoylverb. wird durch Erwärmen mit 20%ig. HCl auf dem Wasserbade das *Metanicotin* gewonnen. Kp. 272—274°; D.¹⁵ 1,006, reduziert saure KMnO_4 -Lsg. sofort. — Erhitzt man das Metanicotin mit rauchender HJ und rotem P auf 100° im Rohr, so lagert die Base HJ an. Das HJ -Salz der hierbei entstehenden Jodbase krystallisiert indes nicht. Gibt man zu dem HJ -Additionsprod. in einer Kältemischung Zinkstaub in kleinen Portionen, fügt dann nach 24-stdg. Rühren 25%ig. HCl hinzu und erwärmt schließlich nach weiterem 24-stdg. Rühren das Ganze auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der H -Entw., so erhält man das *Dihydrometanicotin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Die Base wird über das Pikrat gereinigt und stellt dann eine wasserhelle Fl. vom Kp. 258—259° dar, besitzt einen kaum merklichen Nicotingeruch, ist ll. in W., Aceton, Chlf. , weniger in Ä.; D.¹⁵ 0,959. — $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3)_2$. Nadeln aus W., F. 138°. — $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Rote Prismen, F. 198—199°. — *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_7$. Hellgelbe Nadeln aus Aceton; F. 161—162°; fast unl. in Ä., wl. in A., zl. in Aceton.

Gibt man Dihydrometanicotin zu einer stark gekühlten Lösung von unterbromigsaurem Natrium, so scheidet sich die am N gebromte Base (I.) als schweres,

gelbes Öl ab, das große Neigung zeigt, sich unter Explosionserscheinungen zu zers. — Aus dieser Bromverb. wird das *Nicotin* (II.) erhalten, wenn man sie zu konz. H_2SO_4 , die auf Zimmertemp. gehalten wird, hinzutropfen läßt und die erhaltene Lsg. nach 12-stdg. Stehen noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Höheres Erhitzen verschlechtert die Ausbeute. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3431—38. 25/9. [12/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Walter J. Dilling, *Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin, γ -Conicein und ein neues isomeres Coniin. Eine Zusammenstellung ihrer chemischen Reaktionen.* Vf. hat zuerst mit dem reinen Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin, γ -Conicein u. dem isomeren Coniin (γ, α', α' -Trimethylpiperidin, vgl. GUARESCHI, Atti della R. Accad. de Scienze d. Torino 43. 14/6.*; C. 1908. II. 1443), und dann mit Lagg. dieser Alkaloide und ihrer Hydrochloride eine große Zahl von Rkk. ausgeführt, die er in 2 großen Tabellen zusammengestellt hat. Des weiteren bespricht Vf. die einzelnen Rkk., sodann beschreibt er eingehend die *Melzersche Rk.* u. faßt die Resultate, die er mit dieser Rk. bei Coniin und den anderen Alkaloiden erhalten hat, in einer Tabelle zusammen. Zum Schluß gibt Vf. ein Verf. zur Unterscheidung des Coniins von seinen verwandten u. anderen Alkaloiden an. In einer salzsauren Lsg. lassen sich diese Alkaloide folgendermaßen erkennen: 1. Zu der neutralen Lsg. gibt man zuerst 1—2 Tropfen Sodalsg., dann einige Tropfen A. und CS_2 , kocht, fügt W. im Überschuß und wenige Tropfen Kupfersulfatsg. zu: Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin, γ -Conicein erzeugen eine braune Färbung. Spartein, Lobelin, Nicotin und das isomere Coniin geben eine grünlichgelbe oder keine Färbung. Letztere Alkaloide lassen sich dann mit Hilfe des Geruches, des Fröhdes-, des Mandelinsreagens und durch alkoh. Phenolphthaleinsg. unterscheiden. 2. Man fügt NaOH zur Lsg. und schüttelt mit Ä. aus und verdampft die äth. Lsg., Coniin, γ -Conicein bleiben als Fl. zurück, letzteres färbt sich mit konz. HCl grün, Conhydrin krystallisiert in flachen Platten, Pseudoconhydrin in Nadeln. 3. Es wird wie bei 1. verfahren, nur nimmt man an Stelle des $CuSO_4$ Uraniumnitrat u. schüttelt zum Schluß mit Toluol aus: Eine Rotfärbung des Toluols zeigt Coniin an, eine schwache Gelbfärbung oder keine Färbung Conhydrin oder Pseudoconhydrin. 4. Das Coniin wird mittels des NESSLERSchen Reagens isoliert. 5. Bei der Sublimation der nach 2. erhaltenen Krystalle bei Wasserbadtemp. gibt Conhydrin cholesterinähnliche Krystalle, Pseudoconhydrin Nadeln. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 34—37. 10/7. 70—72. 17/7. 102—4. 24/7.) HEIDUSCHKA.

Walter J. Dilling, *Die Isolierung der Coniumalkaloide aus tierischen Geweben und die Wirkung lebender Zellen und zersetzter Organe auf diese Alkaloide.* Vf. faßt die Resultate seiner Unters. wie folgt zusammen: 1. Am besten läßt sich Coniin durch Dest. aus tierischen Geweben isolieren. 2. Coniin scheint zers. zu werden durch die Wrkg. sowohl lebender Zellen, als auch zers. Gewebe. 3. Conhydrin u. Pseudoconhydrin können aus tierischen Geweben sowohl durch Extraktion mit A., als auch durch Fällung mit Phosphorwolframsäure isoliert werden. Aber diese Methoden geben nicht genügend konstante Resultate, um einen endgültigen Schluß auf die Wrkg. sowohl der lebenden Zellen als auch zers. Gewebe auf diese Gifte ziehen zu können. (Bio-Chemical Journ. 4. 286—99. [10/5.] Sep. Rostock. Pharmakol. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Em. Bourquelot, *Über ein allgemeines Verfahren zur Oxydation durch oxydierende Fermente.* Bezugnehmend auf die Publikation von BERTRAND u. MEYER (S. 455) zählt Vf. zunächst die fast sämtlich in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten auf, bei welchen durch die oxydierende Wrkg. eines Fermentes zwei aro-

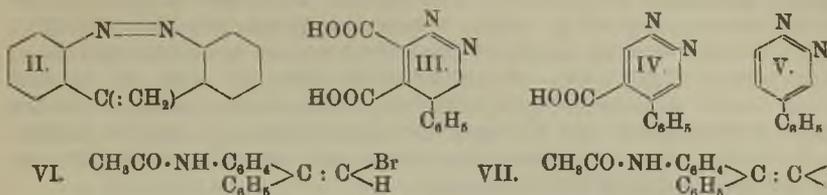
matische Kerne unter Austritt von je einem Atom H miteinander, und zwar durch Kohlenstoff verknüpft wurden. Studiert wurde die Oxydation beim Morphin, Vanillin, Guajacol, Thymol, Eugenol u. Isoeugenol. Vf. wendet sich darauf gegen die von BERTRAND u. MEYER geäußerte Ansicht, wonach es die Tyrosinase sei, welche die Umwandlung des *Morphins in Pseudomorphin* bewirke, indem er darauf hinweist, daß auch das tyrosinasefreie arabische Gummi das Morphin zu Pseudomorphin oxydiert. Möglicherweise ist die auf das Morphin wirkende Oxydase weder die Laccase, noch die Tyrosinase, sondern eine andere Oxydase, die *Morphinase*. Vf. warnt vor voreiligen Benennungen der l. Fermente u. Angabe ihrer Eigenschaften. DÜSTERBEHN.

B. Stoermer und H. Fincke, Eine neue Synthese von Cinnolinderivaten. Diese Basen waren nach dem älteren Verf. aus dem *o*-Phenylpropionsäurediazoniumchlorid nur schwer zugänglich; eine bequemere Darstellungsmethode haben Vf. aufgefunden, als sie, von stereochemischen Gesichtspunkten ausgehend, in gewissen *o*-Aminogem-diphenyläthylenen die NH_2 -Gruppe durch Hydroxyl ersetzen wollten; hierbei erhielten sie kein Phenol, sondern infolge einer Isomerisation des Diazoniumchlorids unter Ringschluß die salzsauren Salze von *4*-Arylcinnolininen:



Daß der Base I. diese und nicht die isomere Formel II. zukommt, ergibt sich besonders aus der Beständigkeit gegen Chromsäure, der eine semicyclische CH_2 -Gruppe nicht standgehalten hätte, ferner daraus, daß das *o*-Aminogem-diphenylbr-mäthylen, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: $\text{CH} \cdot \text{Br}$ — allerdings viel weniger glatt — dasselbe Phenylcinnolin lieferte. Auch die Nichtbildung einer analogen Verb. aus dem *o*-Aminodiphenylmethylcarbinol, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)(\text{OH})$, spricht dafür, daß eine olefinische Doppelbindung an dem Ringschluß beteiligt sein muß. — Durch oxydativen Abbau der Base I. ließ sich die *Phenylcinnolinsäure* (III.) gewinnen, die dann bei der CO_2 -Abspaltung die *Monocarbonsäure* IV. und schließlich das *Phenylpyridazin* (V.) ergab. — Die auffallend leichte und glatte Schließung des Cinnolinringes fand sich bei den Homologen *o*-Aminophenyltolyläthylen u. *o*-Aminodiphenylpropylen wieder; die Rkk. erinnern an die ebenfalls ohne Schwierigkeit vor sich gehende Anlagerung von Diazomethan und Diazoessigester an Äthylenbindungen, wobei ebenfalls cyclische Prodd. mit zwei benachbarten N-Atomen entstehen. — Die *Hydrohalogenide des 4-Phenylcinnolins* zeigen auffällige Farbenerscheinungen und besitzen zum Teil auch anomale Zus.: die gelben, orangen und roten Hydrojodide lösen sich in W. mit hellgelber, in Chlf. mit rotbrauner Farbe. Vielleicht handelt es sich hierbei — ähnlich wie bei den Methylphenylacridoniumsalzen (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 68; C. 1909. I. 545) — um je nach dem Lösungsmittel verschiedene Molekulargrößen der Salze. — Auch das rotbraune *Cinnolinjodmethylat* wird nach BUSCH u. RAST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 527; C. 97. I. 760) von A. mit brauner, von W. aber unter Verschwinden der Farbe gel. Das *Phenylcinnolinjodmethylat* ist intensiv rot und zeigt den einzelnen Solvenzien gegenüber ein analoges Verhalten; das *Chlormethylat* ist nur hellgelb gefärbt. Das besonders durch ein wl. Argentonitrat charakterisierte Phenylcinnolin ist ebenfalls, und zwar schwefelgelb, gefärbt, das aus ihm durch Abbau erhaltliche Phenylpyridazin ist dagegen farblos.

Will man das *o*-Aminobenzophenon, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in größeren Mengen darstellen, so ändert man zweckmäßig die Vorschrift von ULLMANN und BLEIER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4273; C. 1903. I. 332) dahin ab, daß man das Toluolsulfoanthranilsäurechlorid auf das Benzol im Vakuum einwirken läßt und ein an



der Luft bereits stark korrodiertes AlCl_3 hinzugibt. Beträchtliche Mengen des Ketons finden sich in der beim Eingießen der Doppelverb. in Eis entstehenden wss. Lsg. und scheiden sich aus dieser langsam als Chlorhydrat ab; bei der Verseifung des als Hauptprod. erhaltenen Toluolsulfon-*o*-aminobenzophenons genügen auf je 50 g 500 g konz. H_2SO_4 . — Das wl. Sulfat des *o*-Aminobenzophenons, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, bildet schwach fleischfarbene Kryställchen vom F. 112—113°. — Bei der Einw. von CH_3MgJ auf das Aminoketon in Ä. scheidet sich nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen der dunkelroten Mischung ein krystallinischer Nd. ab, den man mit Eis, konz. NH_4Cl -Lsg. und etwas NH_3 zerlegt. Man erhält dann das *o*-Aminodiphenylmethylcarbinol, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)(\text{OH})$, in theoretischer Ausbeute. Krystalle aus Lg., bezw. wenig Bzl. + Lg.; F. 84—85°; ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg. — Geht durch 1-stünd. Kochen mit 35%ig. H_2SO_4 glatt in *o*-Amino-*gem*-diphenyläthylen, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; über; Krystalle, F. 76—77,5°; zll. in A., Ä., Bzl., Eg., etwas schwerer in Lg.; das Chlorhydrat ist wl., das Pt-Salz schm. bei 195° unter Zers. Ein mit der alkoh. Lsg. der Base imprägnierter und dann mit rauchender HCl befeuchteter Fichtenspan färbt sich nach einiger Zeit tief orange; das Acetyl- und Benzoylderivat zeigen diese Rk. nicht. — Sulfat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Schwach rötliche Blättchen; F. 166—168°; ll. in W., A., unl. in Ä. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Kryställchen mit $\frac{1}{2}$ —1 Mol. C_6H_6 aus Bzl.; F. 149°; ll. in A., Ä., wl. in Bzl., unl. in Lg. — *o*-Acetylamino-*gem*-diphenyläthylen, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; durch Übergießen der Base mit Acetanhydrid dargestellt; Krystalle aus A., F. 122°; ll. in h. A., Aceton, Eg., swl. in Ä., Bzl., Lg. Wurde auch durch längeres Kochen des Carbinols mit Acetanhydrid + Na-Acetat erhalten, wobei als Zwischenprod. der *o*-Acetylamino-diphenylmethylcarbinolessigester, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$, auftritt, Krystalle vom F. 160—162°.

Bei Vers., die beiden theoretischen möglichen Stereoisomeren VI. und VII. zu gewinnen, wurde stets dasselbe *o*-Acetylamino-*gem*-diphenylbromäthylen erhalten, dem aus später mitzuteilenden Gründen die Formel VII. zukommen dürfte. Die Verb. entstand aus dem Acetylamino-diphenyläthylen und Brom in Eg; Kryställchen aus A.; F. 146°; ll. in h. A., l. in Bzl., CS_2 , wl. in Ä., Lg.; in 10%ig. HCl wl., in rauchender S. ll. — Wird durch 1-stdg. Kochen mit letzterer zum *o*-Amino-*gem*-diphenylbromäthylen, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{CH} \cdot \text{Br}$, verseift; Kryställchen aus A.; F. 87—88°; ll. in Ä., Bzl., wl. in Lg.; lieferte beim Acetylieren die Verb. vom F. 146° zurück; Abspaltung von Halogenwasserstoff war nur durch Kochen mit alkoh. Kali zu erreichen, doch entstand hierbei das erwartete Phenylindol nicht. — Pt-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NBr})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hellgelbbraunes Pulver, schm. bei ca. 209° unter Zers. — *o*-Aminophenyl-*p*-tolylmethylcarbinol, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2)(\text{OH})$, aus *o*-Aminophenyl-*p*-tolylketon und CH_3MgJ ; Krystalle aus A.; F. 92—93°; zll. in A., Ä., Bzl., schwerer in Lg. — Geht bei 1-stdg. Kochen mit 35%ig. H_2SO_4 in *o*-Amino-

phenyl-p-tolyläthylen, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) : \text{CH}_2$, über, ein in verd. SS. und organischen Solvenzien ll. Öl, vom Kp.₆₀ 224—226°. — Sulfat, $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Blättchen, F. 141—142°; ll. in A., Chlf., swl. oder unl. in Ä., Bzl., Lg. — *o-Aminodiphenyläthylcarbinol*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})$, aus *o*-Aminobenzophenon und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$; Blättchen; F. 101—102°; ll. in Bzl., Ä., h. A., swl. in Lg. — Liefert bei 1-stdg. Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 *o-Amino-gem-diphenylpropylen*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$; Krystalle aus Lg.; F. 50—52°; ll. in allen organischen Solvenzien. — Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Blättchen, F. 205—208°; sl. in A., wl. in verd. HCl, unl. in Ä. — Pt-Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbliche Kryställchen, die sich oberhalb 150° verfärben und bei etwa 191° unter Zersetzung schm. — Au-Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$. Rotes, krystallinisches Pulver, wird schon unterhalb 100° mißfarbig und schm. bei etwa 125° unter Zers.

Zur Darst. des *4-Phenylcinnolins* (I) wurde das *o*-Amino-gem-diphenyläthylen in 10%ig. HCl gel. und bei gewöhnlicher Temp. oder unter Eiskühlung mit so viel Nitritlsg. versetzt, bis KJ-Stärkepapier dauernd gebläut wurde; beim Reiben krystallisierte dann direkt das salzsaure Salz der Ringbase aus, das mit NH_3 zerlegt werden konnte. Schwefelgelbe, lichtbrechende Krystalle aus Lg.; F. 67—67,5°; in verd. SS. mit hellgelber Farbe ll.; in h. W. und Lg. wl., in A., Ä., Bzl. ll.; entfärbt KMnO_4 nur sehr langsam; liefert mit Brom in Eg. ein rotes Perbromid (?); ist bei gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar, wird von CrO_3 in Eg. nicht angegriffen. Entstand zu 22% der Theorie beim Diazotieren von *o*-Aminodiphenylbromäthylen in salzsaurer, nicht aber in schwefelsaurer Lsg. — Hydrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbe Krystalle aus 10%ig. HCl; F. ca. 130° unter Zers.; mit W. partiell zerfallend; in A. und Eg. ll., in Bzl., Chlf. wl., in Ä. unl. — Hydrobromid. Hellgelbe Krystalle, F. 202—204°. — Hydrojodide. Nur einmal wurde aus verd. jodwasserstoffsaurer Lsg. ein hellgelbes, sich beim Trocknen gelbrot bis rot färbendes Salz erhalten; meist entstanden dunkelorange Nadelchen des basischen Hydrojodids, $2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, vom F. 93—95°, die mit hellgelber Farbe in A. ll., in W. wl. und in Ä. swl. waren; die rotbraune Lsg. in wenig Chlf. entfärbte sich beim Schütteln mit viel W. — Das normale Salz $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$ wurde beim freiwilligen Verdunsten einer mit HJ versetzten alkoh. Lsg. der Base, zuweilen auch aus wss. Lsg. erhalten; rote, in A. ll., in W. wl., in Ä. swl. Krystalle; diese Lsgg. sind hellgelb bis gelb, während die Lsgg. in viel Nitrobenzol oder sehr viel Chlf. rotbraun erscheinen; durch Schütteln mit viel W. werden alle Lsgg. entfärbt. Das Salz zers. sich oberhalb 150° allmählich; an der Luft schwarzen sich beide Hydrojodide langsam infolge Oxydation zu Perjodid. — Phenylcinnolinsulfat, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, entstand, als eine mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. des *o*-Aminodiphenyläthylens in A. mit Amylnitrit versetzt wurde und nach Zusatz von Ä. 24 Stdn. stehen blieb, schied sich aber auch aus, als man Ä. zu einer alkoh. schwefelsauren Lsg. der Ringbase hinzugab; goldgelbe Kryställchen; F. 181—182°; zll. in verd. H_2SO_4 , wl. in A., swl. oder unl. in Ä. u. Lg. — Nitrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$. Hellgelbe Nadelchen aus verd. HNO_3 ; F. 156—157°; wl. in W., zwl. in A., swl. oder unl. in Ä., Bzl., Lg. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Verfilzte, tief goldgelbe Nadelchen aus Bzl.; sintert bei 147—148°, schm. klar bei 156—158°; ll. in A., schwerer in Ä., Bzl. — Pt-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hellbräunliche Kryställchen aus A. + HCl, die sich bei 235° zu verändern scheinen, bei 300° aber noch nicht geschmolzen sind. — Chloraurate. In wss.-salzsaurer Lsg. der Base entsteht das n. Salz $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$ als hellgelbes, in W. und A. wl. Pulver, das bei 158° sintert, bei höherer Temp. allmählich zu einer dunkelbraunen Fl. schm., sich aber bei 200° noch nicht zers. Durch Umlösen aus mit HCl versetztem A. geht es in das Salz $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{AuCl}_6$ über, das auch erhalten wird, wenn man die alkoh. Lsgg. gleicher Mengen Phenylcinnolinchlorhydrat und HAuCl_4 miteinander ver-

mischt; goldgelbe Krystalle, die bei 145–147° zu einer gelbbraunen Fl. schm. — Argentonitrat, $C_{14}H_{10}N_2, AgNO_3$. Gelbe, lichtbrechende Blättchen aus A., bei 260° unter Zers. schm.; swl. in W., A. — 4-Phenylcinnolinjodmethylat, $C_{14}H_{10}N_2, CH_2J$, durch mehrstündiges Erhitzen einer methylalkoh. Lsg. der Base mit Methyljodid im Rohr auf 100° dargestellt; rote Nadeln aus Holzgeist, die sich bei 220° unter Entw. von CH_3J zers.; in W. mit schwach gelber, in h. Eg. mit rotbrauner Farbe l.; Lsg. in w. Chlf. rot bis rotviolett; durch Schütteln mit viel W. werden die Fl. entfärbt; die alkoh. Lsg. wird durch NaOH grün, dann blaugrün, schließlich blau gefärbt. — *Chlormethylat*. Hellgelbe, in W. sl. Blättchen; die Zers. beginnt bei 70° und wird bei 115–120° plötzlich stärker; dann wird die Schmelze wieder fest, um sich bei 215–220° unter Braunfärbung zu zers.

Von Permanganat in alkal. Lsg. wird das 4-Phenylcinnolin zur 4-Phenylpyridazin-5,6-dicarbonssäure (4-Phenylcinnolinsäure; III.) oxydiert; Nadelchen aus W. + HNO_3 ; F. 220–221° unter Zers.; in W. und verd. SS. auch in der Wärme wl., in rauchender HCl ll., in A. zwl., in Ä., Lg., Bzl. wl. oder unl. Die Krystalle enthalten 1 Mol. H_2O , das sie weder im Vakuum über P_2O_5 , noch bei 24-stdg. Erhitzen auf 100° verlieren, während sie bei 120–130° innerhalb 3 Stdn. je 1 Mol. H_2O u. CO_2 abgeben. — Aus einer wss. oder alkoh. Lsg. der S. fällt $AgNO_3$ das saure Salz $(C_{14}H_8O_4N_2Ag_2)_2C_{14}H_8O_4N_2$ als hellgelbliches, in W. u. A. fast unl. Pulver, das sich bei starkem Erhitzen allmählich zers. — Aus dem NH_4 -Salz der S. wird dagegen das neutrale Salz $C_{14}H_8O_4N_2Ag_2 + H_2O$ gewonnen, ein gelblichweißes, in W. und A. unl., sich beim Erhitzen langsam zers. Pulver. — Ba-Salz, $C_{14}H_8O_4N_2Ba$. Blättchen, die sich beim Erhitzen allmählich zers. — 4-Phenylpyridazin-5-carbonsäure (IV.) bildet sich bei 4-stdg. Erhitzen der Phenylcinnolinsäure auf 125°; schwach bräunliche Kryställchen; F. 220–221° unter Zers.; wl. in h. W., leichter in h. A., unl. in Ä., Bzl., löst sich im Gegensatz zur Dicarbonssäure schon in k., verd. Mineralsäuren. — 4-Phenylpyridazin (V.) entstand als die Di- oder Monocarbonssäure für sich oder mit $BaCO_3$ gemischt im Vakuum erhitzt wurde; Kryställchen aus Lg.; F. 86–86,5°; ll. in A., Ä., Bzl. und SS., schwerer in Lg. — Pt-Salz, $(C_{10}H_8N_2, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Gelblich, fleischfarbener, krystallinischer Nd., F. 295 bis 300° unter Zers.; wl. in W., A. — Beim Diazotieren einer Lsg. des o-Aminophenyl-p-tolyläthylens in 10%ig. HCl schied sich das Hydrochlorid des 4-p-Tolylcinnolins, $C_{16}H_{14}N_2$, in gelblichen Kryställchen ab, die mit NH_3 zers. wurden. Die freie Base fiel aus Lg. in gelben Kryställchen vom F. 58–59° aus; ll. in A., Ä., Bzl., zwl. in Lg.; Nitrat und Hydrochlorid sind wl., das Sulfat ist leichter l.; in alkoh. Lsg. erhält man ein gut krystallisierendes gelbes Argentonitrat. — 3-Methyl-4-phenylcinnolin, $C_{16}H_{14}N_2$, aus diazotiertem o-Aminodiphenylpropylen; hell gelbbraune Krystalle aus Lg.; F. 135–136°; zll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg.; Lsg. in verd. SS. gelbbraun; die Salze sind leichter l. als die des 4-Phenylcinnolins; in alkoh. Lsg. bildet sich eine schön krystallisierende, gelbe $AgNO_3$ -Doppelverb. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{14}N_2, HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Blättchen, die sich beim Erhitzen rotbraun färben und oberhalb 180° zers.; swl. in W., A. — 3-Methyl-4-phenylcinnolinsäure, $C_{13}H_{10}O_4N_2 + H_2O$, wurde durch Oxydieren der eben beschriebenen Base mit wss. $KMnO_4$ -Lsg. gewonnen; feinkrystallinisches, in h. W. wl., in A. etwas leichter l. Pulver; F. 228–229° unter Zers.; beim Verdünnen der Lsg. in rauchender HCl mit W. fällt die S. sehr langsam in Kryställchen aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3115–32. 25/9. [4/8.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Otto von Fürth und Ernst Jerusalem, Über einige Versuche zum Abbau der Cholsäure. I. Über die Einwirkung der Kalischmelze auf Biliänsäure. 5 g reine Biliänsäure (F. 268–273°) wurden mit 17 g gepulvertem Ätzkalium und wenig W. $\frac{3}{4}$ Stdn. bis auf 220° erhitzt, die Schmelze in W. gel., mit H_2SO_4 gefällt, der Nd.

in 20 ccm 95%ig. A. gel., die Lsg. mit 50 ccm sd. W. versetzt, der ausgeschiedene krystallinische Bodensatz mit W. gewaschen, mit 50%ig. Essigsäure behandelt, dann mit Ä. gewaschen, in sd. Eg. gel., mit sd. W. versetzt. So wurden 0,2 g Substanz (mkr. Nadeln) gewonnen; bei 280—285° Bräunung, bei 289—300° Zusammenfließen zu braunen Tropfen. Zus.: 64,92 und 65,09% C, 8,09 und 7,95% H. Die Carbonylbest. weist auf die Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen hin. Es handelt sich hier demnach weder um typische Biliansäure, noch um Isobiliansäure, sondern vielleicht, die Richtigkeit der entsprechenden Formel $C_{24}H_{24}O_8$ vorausgesetzt, um eine weitere isomere Modifikation der Biliansäure. Jedenfalls zeigen die Verss., daß dem Atomverbande der Cholsäure, resp. der Biliansäure ein so außerordentlich festes Gefüge zukommt, daß dieses sogar der langdauernden Einw. der Kalischmelze ohne tiefgreifende Veränderung Widerstand zu leisten vermag. (Biochem. Ztschr. 20. 375—83. 3/9. [17/7.] Wien.)

RONA.

Physiologische Chemie.

Eberhardt und M. Dubard, *Biologische Beobachtungen über den Kautschukbaum von Tonkin (Bleekrodea tonkinensis)*. Dieser zur Familie der Moraceen gehörende, in Tonkin und Nordlaos einheimische Baum führt einen bis zu 70% Kautschuk enthaltenden Milchsaft, dessen Prod. dem Parakautschuk an Güte nicht nachsteht. Der Baum bevorzugt kalkreichen, für W. leicht durchlässigen Boden. Aus diesem Grunde sind die Gewebe besonders reich an Kalksalzen, und zwar sowohl an Oxalat (Drusen), wie an Carbonat (Cystolithen). Besondere Gebilde, wie Wurzelknollen und außen inkrustierte Cystolythe, dienen zum Aufspeichern des W., bezw. zur Erschwerung der Wasserverdunstung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 300—2. [26/7.*.]

DÜSTERBEHN.

Alexandre Hébert und André Kling, *Über den Einfluß der Radiumstrahlen auf die Chlorophyll- und respiratorische Funktion bei den Pflanzen*. Die Vff. haben den Einfluß von Radiumstrahlen auf die *Respiration* und *Assimilation* von Pflanzen in einer Atmosphäre studiert, deren Veränderungen durch gasanalytische Unterss. in bestimmten Zeiträumen konstatiert werden konnten. Es zeigte sich, daß die Ra-Strahlen keine nennenswerte Wrkg. auf die Zus. der Atmosphäre ausüben, wenigstens was den O- und CO₂-Gehalt anbetrifft. Unter dem Einfluß der Ra-Strahlen allein vermögen die Chlorophyllzellen den Assimilationsvorgang nicht zu bewirken. Doch scheint mit den Pflanzenzellen eine leichte Veränderung vor sich zu gehen, da die Assimilations- und Respirationsvorgänge bei Sonnenbelichtung unter sonst nicht veränderten Bedingungen nicht so intensiv verlaufen, wenn vorher eine Bestrahlung mit Ra-Strahlen stattgefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 230—32. [19/7.*.]

BUGGE.

Martin H. Fischer, *Bemerkungen zu einer kolloidchemischen Theorie des Lackfarbverweidens der roten Blutkörperchen*. Wird gepulvertes Fibrin mit neutralem Carmin stark gefärbt, so resultiert ein System, welches große Ähnlichkeit zeigt mit den roten Blutkörperchen; die Zurückhaltung und die Abgabe der Farbe erfolgt unter denselben Bedingungen wie die Zurückhaltung und Abgabe des Hämoglobins durch die roten Blutkörperchen. Man kann daher annehmen, daß die Kombination zwischen dem Hämoglobin und den übrigen Bestandteilen der roten Blutkörperchen ein Adsorptionsphänomen ist. Die Volumenänderungen der roten Blutkörperchen sind in erster Linie abhängig von Änderungen ihrer Kolloide; sie haben mit dem Austritt des Hämoglobins aus dem Stroma an sich nichts zu tun, wengleich beide

Vorgänge oft zusammen verlaufen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 146—50. September. Oakland.)

HENLE.

D. Charnas, Über die Darstellung, das Verhalten und die quantitative Bestimmung des reinen Urobilins und des Urobilinogens. Das Prinzip des Verf. besteht darin, daß der urobilinhaltige Harn vergoren, angesäuert und ausgeäthert, die Urobilinogenslg., wenn nötig, durch PAe. von beigemengtem Farbstoff befreit wird. Sodann wird das Urobilinogen entweder direkt mit Hilfe der EHRlich'schen Rk. quantitativ bestimmt oder durch Belichtung in Urobilin übergeführt, dieses durch Aussalzen weiter gereinigt und zur Wägung gebracht. Die genaueren Vorschriften sind die folgenden: 500 oder 1000 ccm des urobilinhaltigen, frischen Harns werden bis zum Eintritt der alkal. Rk. mit Ammoniumcarbonatlg. versetzt und 1—2 Tage im Brutofen belassen. Dann wird der Harn in einem geräumigen, offenen Gefäß mit gesättigter Weinsäurelg. stark sauer gemacht, wenn nötig abgesaugt, mit $1\frac{1}{2}$ —2-fachem Volumen Ä. ausgeschüttelt, die Ätherschicht mit W. gewaschen. Sollte diese stark gefärbt erscheinen, so wird das gleiche Volumen PAe. hinzugefügt, und der sich abscheidende Farbstoff durch wenig W. entfernt. In der nun nahezu farblosen äth. (bezw. äther-petrolätherischen) Urobilinogenslg. kann das Urobilin entweder spektrophotometrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden. Bei der spektrophotometrischen Best. nicht allzu geringer Urobilinnengen werden 1—2 ccm der Ätherlg. mit 0,2—0,5 ccm einer kaltgesättigten, äth. Lsg. von Dimethylparaamidobenzaldehyd in einem 10 ccm fassenden Meßzylinder gemischt, 2—3 Tropfen mit HCl-Gas gesättigter, absol. A. hinzugefügt und 2—3 Min. kräftig geschüttelt, sofort mit A. auf ein bestimmtes Volumen verd. und die Lsg. in den Trog des Spektrophotometers übertragen. Die Berechnung erfolgt nach $C = A E$, wo E der Mittelwert der gefundenen Extinktionskoeffizienten; $A = 0,000\ 017$ ist. C ist das Urobilingewicht in g, das in 1 ccm der äth. Lsg. enthalten war (über Best. bei sehr geringem Urobilingehalt vgl. Original). — Bei der gewichtsanalytischen Best. bringt man die äth. Urobilinogenslg. im Scheidetrichter ca. mit dem gleichen Volumen reinen W. zusammen und läßt im direkten Sonnenlicht einen Tag stehen. Die wss. Urobilinlg. wird nun filtriert, mit reinstem Ammoniumsulfat in Substanz gesättigt, der Nd. auf einem dichten Filter gesammelt, lufttrocken mit möglichst wenig absol. A. extrahiert, die filtrierte, alkoh. Lsg. in einem gewogenen Schälchen über P_2O_5 im (Kathoden-)Vakuum bei Zimmertemp. getrocknet und der trockene Urobilnrückstand zur Wägung gebracht.

Bei der alkal. Harngärung tritt ein mit dem Urobilinogen in engem Zusammenhang stehendes *Chromogen* auf, das sich vom ersteren durch sein spektrales Verhalten bei der EHRlich'schen Rk., seine Flüchtigkeit, durch das Fehlen des sauren Charakters, durch das Auftreten eines violetten Farbstoffs bei Einw. konz. SS., vor allem aber durch seine Stabilität u. sein Unvermögen, in Urobilin überzugehen unterscheidet, dessen Beziehungen zum Urobilinogen und zu Chromogenen der Indolreihe jedoch noch genauer untersucht werden muß. Das nach obigem Verf. gewonnene Urobilin dürfte als das reinste bisher dargestellte Präparat dieses Farbstoffs angesehen werden, da sein Extinktionsvermögen dasjenige des Hydrobilirubins von MALY um etwa das Dreifache übertrifft. (Biochem. Ztschr. 20. 401 bis 430. 3/9. [17/7.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Julius Stoklasa, Über die glucolytischen Enzyme im Pankreas. Zur Darst. der *glucolytischen Enzyme* des Pankreas wurde der bei 400—450 Atmosphären gewonnene Preßsaft mit absol. A. und Ä. gefällt, der abgesaugte Nd. im Vakuum bei 35—40° getrocknet. Ca. 4—7 g dieses Präparates im Gärbolben zu 50 ccm Disaccharoselg. hinzugefügt, brachten diese bei 37° längstens binnen 8 Stdn. in Gärung. In

den Verss., die binnen 8 Stdn. abgeschlossen waren, konnten CO_2 , Milchsäure, A., ferner Butter-, Essig- und Ameisensäure nachgewiesen werden. Bei Ggw. von Maltoselsgg. war die energischste Gärung zu verzeichnen, eine langsamere, schwächere bei der Lactoselsgg. Weitere Verss. zeigen ferner, daß die glucolytischen Enzyme im Pankreas nicht die Fähigkeit besitzen, die Hexosen (Glucose, Fructose, Galaktose) abzubauen. Durch die im Pankreas vorhandenen hydrolytischen Enzyme (eine Pankreasinvertase, eine Pankreasamylase, eine Pankreaslactase) werden die Disaccharide in Hexosen gespalten u. die gebildeten Hexosen durch die glucolytischen Enzyme in Gärung versetzt und weiter abgebaut. Bemerkenswert ist, daß durch die glucolytischen Enzyme im Pankreas nur diejenigen Hexosen vergären, die sich durch die Enzymhydrolyse bilden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 36—46. 11/9. [14/7.] Prag. Chem.-phys. Versuchsstat. an der K. K. böhmischen techn. Hochschule.)

RONA.

Julius Stoklasa, *Über die Zuckerabbau fördernde Wirkung des Kaliums. Ein Beitrag zur Kenntnis der alimentären Glucosurie.* Die Verss. des Vfs. an Zuckerrübenwurzeln, Kartoffelknollen, Gurkenfrüchten zeigen, daß bei Kaliumarmut des Pflanzenorganismus eine schwache Atmung zu konstatieren war, und umgekehrt. Es folgt daraus, daß das Kalium bei dem Abbau der Kohlenhydrate, also bei dem Atmungsprozeß überhaupt, unentbehrlich und an demselben durch katalytische Wrkg. beteiligt ist. — Der von Diabetikern ausgeschiedene Harn weist immer größere Mengen Kalium auf, als die in derselben Zeit ausgeschiedene Harnmenge von Gesunden. Zu den den Kohlenhydratstoffwechsel regelnden Stoffen, die die Pankreasdrüse an die Blutbahn abgibt, gehört in erster Reihe das Kalium. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 47—57. 11/9. [14/7.] Prag. Chem.-phys. Versuchsstat. an der K. K. böhmischen techn. Hochschule.)

RONA.

M. Suzuki, K. Yoshimura, M. Jamakava und Y. Irie, *Über die Extraktivstoffe des Fischfleisches.* (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 1—35. — C. 1909. II. 637.)

BRAHM.

Kurt Schern, *Über die Hemmung der Labwirkung durch Milch.* Die Unterss. ergeben, daß zur Gerinnung der pathologischen Milch das Mehrfache der normal wirksamen Labmenge erforderlich ist. Das „Mehr“ von zugesetztem Lab gibt den Maßstab ab für die Berechnung der Menge labhemmender Substanzen, die in einem mastitischen Eutersekret vorhanden ist. Es gelingt auch auf diesem Wege der Labhemmung, euterkrankte Kühe als auch pathologische Kühe zu ermitteln. (Biochem. Ztschr. 20. 231—48. 3/9. [7/7.] Bromberg. Abt. f. Tierhygiene des Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Landwirtschaft.)

RONA.

Elisabeth Cooke und Leo Loeb, *Über die Giftigkeit einiger Farbstoffe für die Eier von Asterias und von Fundulus.* Die Giftigkeit einer Anzahl von Farbstoffen für Seesterneier ist verschieden von der Giftigkeit derselben Farbstoffe für Funduluseier. Im wesentlichen hängt die Giftigkeit der Farbstoffe von der Permeabilität der verschiedenen Eier für die betreffenden Farbstoffe ab. Diese Permeabilität ist verschieden in verschiedenen Eiern und in verschiedenen Entwicklungsstadien desselben Eies. — Die Giftigkeit vom (lipoidlöslichen) Neutralrot im Lichte und vom (lipoidunl.) NaCl nimmt in ähnlicher Weise mit zunehmender Entw. von Fundulus-embryonen ab. Die Lipoidlöslichkeit einer Substanz kann demnach nicht der wesentliche, die Aufnahme von Substanzen in das Zellinnere bestimmende Faktor sein. — Zusatz von KCN, das gewisse Oxydationsprozesse hemmt, zu Lsgg. gewisser fluoreszierender Substanzen, verstärkt die Giftwrkg. derselben merklich. Daraus folgt, daß die bei der biologischen Wrkg. fluoreszierender Substanzen in Betracht kommenden *Oxydationsprozesse* sich von den bei der Atmung u. bei der

Zellteilung stattfindenden oxydativen Vorgängen wesentlich unterscheiden. (Biochem. Ztschr. 20. 167—77. 3/9. [29/6.] Marine biolog. Lab. Woods Holl, Mass., u. Lab. f. exper. Pathol. d. Univ. of Pennsylvania, Philadelphia.)
RONA.

Karl Thomas, *Über die biologische Wertigkeit der Stickstoffsubstanzen in verschiedenen Nahrungsmitteln. Beiträge zur Frage nach dem physiologischen Stickstoffminimum.* In ausführlichen Verss. behandelt Vf. die Frage nach dem Stickstoffminimum, besonders bei Zufuhr eines einzelnen Nahrungsmittels. Bei drei Versuchsreihen, alleinige Ernährung mit Kartoffeln, alleinige Ernährung mit Weizenmehl, alleinige Ernährung mit (Frauen) Milch konnte Vf. bei jeder Versuchsreihe einen verschieden hohen minimalsten N-Umsatz feststellen. Er ist um so größer, je mehr die N-Substanz in der Zus. der Kost hervortritt. Wird aber die N-Substanz durch reichliche Kohlenhydratbeigabe von dynamischen Leistungen ausgeschlossen, so tritt doch noch kein N-Gleichgewicht von gleicher Höhe ein. Die N-Substanz des Weizenmehls, der Kartoffeln und der Milch wird in verschiedenen Graden für den Eiweißbedarf des Körpers herangezogen. Das N-Minimum variiert nicht nur mit der Zus. der Kost hinsichtlich des Gehaltes an N-Substanz, Kohlenhydrat und Fett, auch die Herkunft der N-Substanz ist von Einfluß auf die Größe des N-Minimums. Weitere Unterss. betreffen das N-Minimum bei Zufuhr eines einzelnen Nahrungsmittels unter Zugabe von reichlich Kohlenhydraten. Bei Fisch-, Milch- u. Reiskost steigt die N-Ausfuhr nur wenig an, bei Weizen- u. Maismehl am meisten. Bei Fleischkost ist dagegen unter geeigneten Bedingungen die N-Ausscheidung kleiner als bei N-freier Kost. Ausgedehnte Verss. wurden auch über die biologische Wertigkeit angestellt. Dieselbe gibt an, wie viel Teile Körper N durch 100 Teile Nahrungs-N vertreten werden können. Auch über biologische Wertigkeit u. praktische Ernährung finden sich wertvolle Angaben. Die Einzelheiten und die ausführlichen Tabellen sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN] Physiol. Abt. 1909. 219—302. 16/9. Berlin. Physiol. Inst.)

BRAHM.

S. J. Levites, *Über die Verdauung der Fette im tierischen Organismus.* Die Fette erleiden mit oder ohne Beimengung anderer Nahrung im Magen nur eine ganz geringe Verseifung. Einer Aufklärung bedarf noch, warum das Eidotterfett als Eidotter verabreicht im Magen eine tiefgehende Spaltung erleidet. (Biochem. Ztschr. 20. 220—23. 3/9. [11/6.] St. Petersburg. Pathol. Lab. am K. Inst. f. exper. Med.)
RONA.

Elbert W. Rockwood, *Der Einfluß der Isomeren der Salicylsäure auf den Stoffwechsel.* Auf Grund vergleichender Stoffwechselversuche am Menschen mit o-m-p-Oxybenzoesäure konnte Vf. feststellen, daß die o-Verb. die Ausscheidung von Harnsäure im Harn vermehrt, während die m- und p-Verb. keinerlei Einfluß ausüben. Das Verhältnis von ausgeschiedener Harnsäure zur Phosphorsäure läßt den Schluß zu, daß bei Anwendung von o-Oxybenzoesäure oder deren Derivaten mehr eine das uricolytische Ferment hemmende Wrkg. beobachtet werden kann, als eine Reizung des nucleinspaltenden Fermentes. (Amer. Journ. Physiol. 25. 34—42. 1/9. Iowa. Univ. Chem. Lab.)
BRAHM.

Kornél v. Körösy, *Über parenterale Eiweißzufuhr.* Die Verss. zeigen, daß trotz Ausschaltung der Darmzirkulation nur verschwindend kleine Bruchteile des injizierten Eiweißes als solche im Harn erscheinen. Das Eiweiß wird also irgendwie im Körper retiniert (oder es wird auch abgebaut). Diese Ergebnisse sprechen eher gegen, als für die Richtigkeit der Annahme, daß jedes Eiweiß, um im Organismus

abgebaut werden zu können, vorher den Darm passieren muß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 68—79. 11/9. [11/8.] Budapest. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Alfred Schittenhelm, *Über die Umsetzung verfütterter Nucleinsäure beim Hunde unter normalen und pathologischen Bedingungen.* Die Unterss. bezwecken, mittels Stoffwechselferss. an Hunden festzustellen, wie unter normalen Verhältnissen die Umsetzung der verfütterten Nucleinsäure in ihrem quantitativen Verhältnis sich vollzieht, resp. in welchem Verhältnis die Abbauprodd. der in ihr enthaltenen Purinbasen im Urin wiedererscheinen. Verfüttert wurde das α -thymonucleinsäure Natrium. Was zunächst die Normalversuche anlangt, so zeigt es sich, daß von der Gesamtmenge der Purinabkömmlinge des Urins die Allantoinausscheidung 96,8% ausmacht, während die Harnsäureausscheidung nur 1,8%, die Purinbasenausscheidung nur 1,4% beträgt. Nach Verfütterung von je 8 g thymonucleinsäurem Natrium in drei aufeinander folgenden Tagen erscheint der gesamte Purinbasenanteil sofort in den Tagen der Verfütterung quantitativ wieder; davon fallen auf Allantoin 95%, auf Harnsäure 3% und auf Basen 2%. Die per os zugeführten Purinbasen werden demnach genau in demselben Verhältnis umgesetzt und ausgeschieden wie im endogenen Haushalt. Aus den Ergebnissen von subcutanen und intravenösen Injektionen lassen sich keine Schlüsse auf normale Verhältnisse ziehen. Die Hungerversuche ergaben, daß Allantoin ein ständiger Bestandteil des Hungerharnes vom Hunde ist, ferner daß die Ausscheidungsverhältnisse der Harnsäure, der Basen und des Allantoins in ihren quantitativen Beziehungen keinerlei Änderung erfahren. Weder die Gesamtmenge der Purinabkömmlinge im Harn, noch ihre Verteilung auf die einzelnen Komponenten ändert sich beim Übergang aus der Periode des N-Gleichgewichtes in die des Hungers. Auch die Verfütterung von Nucleinsäure hat im Hunger dieselben Wrkkg. wie beim gefütterten Hunde. Verss. an chronisch alkoholischen Hunden, um die Alkoholeinw. auf den Nucleinumsatz zu studieren, ergaben zunächst, daß die endogenen Werte für Allantoin, Harnsäure und Basen erheblich höher lagen wie in früheren Verss., was neben anderen Faktoren auch durch die Alkoholzufuhr bedingt ist. Verfütterung der Nucleinsäure führt auch hier zu einer gesteigerten Ausscheidung aller drei Bestandteile, am intensivsten und anhaltendsten des Allantoins. Beim kombinierten Hunger-Alkoholverss. war eine verlangsamte Ausscheidung des Allantoins zu beobachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 80—99. 11/9. [31/7.] Erlangen. Mediz. Klinik.) RONA.

Ernst Th. v. Brücke, *Der Gaswechsel der Schmetterlingspuppen.* Zur Widerlegung der Behauptungen von GRÄFIN VON LINDEN (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1909. 34—41; C. 1909. I. 1426) stellte Vf. eine große Reihe von Unterss. an. Es gelang, an 3 Serien von je 100 Segelfalterpuppen durch gasanalytische Methoden festzustellen, daß diese Tiere beständig Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausscheiden, daß also eine CO_2 -Assimilation aus der umgebenden Luft bei ihnen nicht vorkommt. Die Größe der CO_2 -Ausscheidung wächst mit steigender Temp. u. nimmt schon bei einem CO_2 -Gehalt der Atemluft von 10—15% merklich ab. Durchschnittlich scheiden 100 Puppen im Verlauf einer Stunde 1—2 ccm CO_2 aus. Der respiratorische Quotient für die untersuchten Schmetterlingspuppen betrug im Monat September im Mittel zwischen 0,9 und 1, im Monat April zwischen 0,6 und 0,7. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1909. 204—18. 16/9. Leipzig. Univ. Physiolog. Inst.) BRAHM.

Leone Lattes, *Über die Zuckerbildung in der künstlich durchbluteten Leber diabetischer Tiere.* Nach den Verss. des Vfs. erreicht die Zuckerbildung in der

künstlich durchbluteten Leber pankreasloser oder phloridzinvergifteter Hunde keine merklich höheren Beträge als in dem durch Arbeit oder Strychninkrämpfe von Glykogen befreiten Organ. (Biochem. Ztschr. 20. 215—19. 3/9. [14/7.] Frankfurt a. M. Städt. chem. physiol. Inst.)
RONA.

Rudolf Türkel, *Über Milchsäurebildung im Organismus. I. Die Milchsäurebildung bei der Autolyse der Leber.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. 1. Bei der aseptischen Autolyse der Leber geht neben der *Milchsäurebildung* eine energische Zerstörung dieser S. einher, die schon nach einigen Tagen zu einer Abnahme des Milchsäuregehaltes im Autolysengemenge führt. 2. Auch eine praktisch glykogen- und zuckerfreie Leber ist befähigt, bei der Autolyse Milchsäure zu bilden, und zwar nicht in auffallend geringerem Maße als eine solche von normalem Kohlenhydratgehalte. 3. Zusatz von Inosit bewirkte keine Steigerung der Milchsäurebildung. Nach Zusatz von Dextrose und von Alanin wurde in einigen Fällen ein Anstieg des Milchsäuregehaltes des autolysierten Organs beobachtet, in anderen Fällen wurde ein solcher Anstieg jedoch ganz vermißt; im allgemeinen erreichte derselbe keine solche Höhe, daß von einer direkten Umwandlung der Hauptmenge der zugesetzten Substanz in Milchsäure die Rede sein könnte. Die Verss. des Vfs., wie frühere anderer Autoren drängen zu der Annahme der Existenz eines Zellbestandteiles unbekannter Art, der die wichtigste Quelle der bei der Autolyse auftretenden Milchsäure bildet. (Biochem. Ztschr. 20. 431—44. 3/9. [17/7.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.)
RONA.

Otto von Fürth und Karl Schwarz, *Über den Einfluß intraperitonealer Injektionen von Trypsin und Pankreasgewebe auf die Stickstoffausscheidung und den Eiweißzerfall.* Die intraperitoneale Injektion größerer Mengen von GRÜBLERSchem Trypsin stört das N-Gleichgewicht in dem Sinne, daß die N-Ausscheidung im Laufe von 1—2 Wochen Unregelmäßigkeiten, bestehend in einer Reihe abwechselnder Erhöhungen und Senkungen, erfährt. Die Gesamtbilanz der N-Ausscheidung erfährt jedoch dadurch ebensowenig, wie durch parenterale Einführung von Pankreas-substanz als solcher in den Organismus mit Trypsin vorbehandelter Hunde eine Änderung, die im Sinne eines erhöhten Eiweißzerfalles und eines gewaltsamen Abbaues der Gewebseiweißkörper gedeutet werden könnte. Die hochgradige Toxizität parenteral eingeführten Trypsins oder Pankreasgewebes kann also keineswegs durch eine unmittelbare Beeinflussung des Eiweißstoffwechsels erklärt werden. (Biochem. Ztschr. 20 384—400. 3/9. [17/7.] Wien.)
RONA.

Lafayette B. Mendel und Stanley R. Benedict, *Die Wege für die Ausscheidung anorganischer Verbindungen. IV. Die Ausscheidung von Magnesium.* Auf Grund ihrer Unterss. konnten Vff. feststellen, daß 1. Mg-Salze, welche parenteral dem Tierkörper einverleibt werden, größtenteils innerhalb von 48 Stunden durch die Nieren ausgeschieden werden. Die Verss. wurden an Hunden, Katzen u. Kaninchen angestellt; als Mg-Salze dienten $MgSO_4$ u. $MgCl_2$, die subcutan u. intraperitoneal gegeben wurden. Die Ausscheidung durch den Darmkanal ist gering, da die Mg-Ausscheidung in den Faeces kaum vermehrt war. Eine nicht unbedeutliche Menge Mg wird von dem Organismus zurückbehalten. Die erhöhte Ausscheidung des Mg durch die Nieren ist von einer gesteigerten Ca-Ausscheidung begleitet, während die Ausscheidung von N oder Chloriden nicht verändert wird. Die Eisen-ausscheidung durch den Darmkanal scheint durch die Injektionen von Mg-Salzen etwas gestört zu werden. Die parenterale Einführung von $MgSO_4$ ruft bei Hunden u. Kaninchen nie eine purgierende Wrkg. hervor, bei $MgCl_2$ ist es unentschieden. Beide Salze rufen eine Diurese hervor. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

(Amer. Journ. Physiol. 25. 1—22. 1/9. YALE UNIV. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.)
BRAHM.

Lafayette B. Mendel und Stanley R. Benedict, *Die Wege für die Ausscheidung anorganischer Verbindungen. V. Die Ausscheidung von Calcium.* Im Anschluß an die Verss. über die Ausscheidung von Mg-Salzen (siehe vorsteh. Ref.) stellten Vff. noch Unterss. über die *Ausscheidung von Ca-Salzen* an. Es konnte nachgewiesen werden, daß nach intravenöser Injektion von CaCl_2 , der Überschuß durch die Nieren ausgeschieden wird. Kaninchen scheiden einen höheren Prozentsatz (50—60%) aus, als Hunde (15—20%). Eine erhöhte Ausscheidung durch den Darm ließ sich nicht nachweisen. Eine nicht unbeträchtliche Ca-Menge wird längere Zeit im Körper retiniert. Neben der erhöhten Ca-Ausscheidung durch den Harn geht eine Steigerung der Mg-Ausscheidung einher. Die Injektionen von CaCl_2 -Lsgg. waren von Diurese begleitet. (Amer. Journ. Physiol. 25. 23—33. 1/9. YALE UNIV. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.)
BRAHM.

M. Jaffé, *Über die Aufspaltung des Benzolringes im Organismus. 1. Mitteilung. Das Auftreten von Muconsäure im Harn nach Darreichung von Benzol.* Vf. ist es gelungen, aus dem Urin von Hunden und Kaninchen, die längere Zeit mit Bzl. gefüttert worden war, *Muconsäure* zu isolieren. Ihre Darst. geschah in folgender Weise. Der Urin wurde auf dem Wasserbad abgedampft, mit h. A. extrahiert, der Auszug nach Verdampfen des A. in W. gel., mit verd. H_2SO_4 stark angesäuert u. sehr gründlich mit Ä. ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden auf den 3. oder 4. Teil des Volumens konz., ca. 24 Stdn. stehen gelassen, wobei eine harzige, mit Krystallen durchsetzte M. sich ausschied, während aus der abgegossenen Ätherlag. während des Verdunstens weitere Krystallkrusten sich abschieden. Die Reinigung dieser erfolgte durch Lösen in h. W. unter Zusatz der gerade ausreichenden Menge NH_3 und durch Kochen mit wenig Tierkohle; aus dem Filtrat wurde die Substanz durch Ansäuern mit HCl in farblosen Krystallen gewonnen. Zus. u. Eigenschaften der Verb. stimmen mit der der *Muconsäure* überein (Zus. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, F. 289—290°, swl. in h. W., wl. in Ä., leichter l. in h. A.; aus W. mkr. Prismen oder dicke, rhombische Krystalle, Ag-Salz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$, amorph). Zur weiteren Identifizierung wurde der Methyläther dargestellt [aus h. A. breite Nadeln oder Blättchen, F. 151 bis 152°, Zus. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$], ihr Verhalten gegen Brom untersucht und konstatiert, daß die S., in Na_2CO_3 gel., Kaliumpermanganat augenblicklich entfärbt und bei genügendem Zusatz desselben ganz zerstört wird. — Aus dem Harn von 2 Hunden, die 60 g Bzl. (täglich je 3 g) per os erhalten hatten, konnten ca. 0,2 g reine Substanz isoliert werden. Bei Kaninchen, die das Bzl. im Gegensatz zu den Hunden sehr gut vertrugen, war die Ausbeute auch nicht größer und entsprach in maximo 0,3% des verfütterten Bzl. — Im normalen Harn findet sich bestimmt keine *Muconsäure*. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Aufspaltung des Bzl. in Form von *Muconsäure* in viel größerem Umfang vor sich geht, als der isolierten Menge entspricht. Sie wird jedoch, wie die Verss. zeigen, im Organismus schnell oxydiert. Bei subcutaner Injektion von 0,8 g reinem muconsauren Natrium bei einem Kaninchen gelangten nicht ganz 1% zur Ausscheidung; daraus läßt sich berechnen, daß im Stoffwechsel der Hunde und Kaninchen etwa 25—30% des resorbierten Bzl. in *Muconsäure* übergehen. Was die Oxydation der *Muconsäure* im Organismus anlangt, so wird anscheinend diese bei sehr lange fortgesetzter Benzolfütterung mehr und mehr bis zu völligem Verschwinden der *Muconsäure* gesteigert. — Mit der Darst. der *Muconsäure* ist zum ersten Male die Aufspaltung des Bzl. im Stoffwechsel in greifbarer Form bewiesen. — Nach Verfütterung von 40 g reinsten Tyrosins an

2 Kaninchen (täglich 2 g) fand sich keine Spur von Muconsäure im Harn. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 58—67. 11/9. [9/8.] Königsberg i. Pr.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Rosenblatt und M. Rozenband, *Über den paralysierenden Einfluß gewisser Säuren auf die alkoholische Gärung.* Die Verss. der Vf. hatten den Zweck, die Säurekonzentration zu ermitteln, welche einerseits auf die Gärung der Saccharose durch sogenannte Preßhefe noch ohne Einfluß ist (I.) und andererseits die Wrkg. der Hefe völlig aufhebt (II.). Ausgedrückt sind die Resultate in Gramm-Mol. pro l.

	I.	II.		I.	II.
Dichloressigsäure	$\frac{1}{3000}$	$\frac{1}{100}$	Milchsäure	$\frac{1}{900}$	2
Benzoessäure	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{60}$	Isobuttersäure	$\frac{1}{100}$	3
Salicylsäure	$\frac{1}{3000}$	$\frac{1}{60}$	Propionsäure	$\frac{1}{300}$	4
Monochloressigsäure	$\frac{1}{6000}$	$\frac{1}{50}$	n.-Buttersäure	$\frac{1}{300}$	5
Trichloressigsäure	$\frac{1}{4000}$	$\frac{1}{36}$	Schwefelsäure	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{10}$
Salpetersäure	$\frac{1}{8000}$	$\frac{1}{9}$	Oxalsäure	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{10}$
Isovaleriansäure	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{5}$	Malonsäure	$\frac{1}{300}$	5,6
Salzsäure	$\frac{1}{3000}$	$\frac{1}{5}$	Arsensäure	$\frac{1}{500}$	2
Ameisensäure	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{4}$	Phosphorsäure	$\frac{1}{3000}$	3
Benzolsulfosäure	$\frac{1}{3000}$	$\frac{1}{8}$	Citronensäure	$\frac{1}{300}$	3
Essigsäure	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{2}$	Methylarsensäure	$\frac{1}{1000}$	3
Äthylschwefelsäure	$\frac{1}{4000}$	2			

Die *p*-Oxybenzoessäure ist bei $\frac{1}{60}$, die Weinsäure bei $\frac{1}{300}$, die Bernsteinssäure bei $\frac{1}{3}$, die Borsäure bei $\frac{1}{4}$, die arsenige S. bei $\frac{1}{3000}$ Gramm-Mol. pro l noch ohne Einfluß auf die Gärung, während bei diesen SS. selbst eine gesättigte Lsg. noch nicht genügt, um die Gärung völlig zum Stillstand zu bringen. Auch einige saure Salze wurden in den Kreis der Unters. gezogen, doch zeigten sie selbst in gesättigter Lsg. nur eine relativ geringe Wrkg. auf die Gärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 309—12. [26/7.*]) DÜSTERBEHN.

Leonid Iwanow, *Über die Bildung der phosphororganischen Verbindung und ihre Rolle bei der Zymasegärung.* (Vgl. hierzu Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 281; C. 1907. I. 651.) Die bei der Vergärung von Zucker durch Zymon und Hefanol gebildete phosphororganische Verb. stellt eine Verb. der P_2O_5 mit einem seinen Eigenschaften nach einer Triose am nächsten stehenden Stoffe dar. Diese Synthese vollzieht sich mit Hilfe eines zum Typus der synthetisierenden Enzyme gehörigen Körpers, der *Synthesease*. Die *Triosophosphorsäure* wird durch Zymon und Hefanol unter B. von CO_2 , A. u. an organ. P_2O_5 vergoren; der unl. Rückstand des Zymons u. Hefanols vermag wohl Triosophosphorsäure, nicht aber Glucose zu vergären. Die Stimulierung durch Phosphate findet ihre Erklärung in der B. von gärfähiger Triosophosphorsäure.

Die *Glucosegärung* zerfällt in mindestens drei Phasen: 1. Depolymerisation der Glucose, 2. Vereinigung ihrer Prodd. mit P_2O_5 unter dem Einfluß des II. Enzyms *Synthesease*, 3. Spaltung der Triosophosphorsäure mittels des wI. Enzyms *Alkoholase* unter B. von CO_2 u. A. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 1—12. 19/7. [Jan.] Petersburg.) PROSKAUER.

A. Wolff, *Zur Benennung der Milchsäurebakterien.* Vf. teilt die Gründe mit, weshalb er sich der von LÖHNIS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18.

1907; 22. 553; C. 1907. I. 1346; 1909. I. 1179) vorgeschlagenen Gruppierung der Milchsäurebildner noch nicht anschließen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 55—58. 19/7. Kiel.)
PROSKAUER.

A. J. Perold, *Untersuchungen über Weinessigbakterien*. Vf. legte sich die Frage vor, wie die Essigsäurebakterien unter den verschiedenen Weinen verteilt sind, u. ob mit der Zeit nicht eine natürliche Auslese in den verschiedenen Weingebieten mit ihren verschiedenen klimatischen Verhältnissen u. daher verschiedenen Weinen stattgefunden hat, so daß für jede ausgeprägte Weintype nur eine oder einige Arten von Essigbakterien in der Heimat in Betracht kämen. Es wurde ferner untersucht, welche Mengen von A. die isolierten und angepaßten Essigbakterien vertragen, oder wie stark alkoholhaltig der Wein sein muß, um in seinem Ursprungsgebiet gegen den Essigtich geschützt zu sein. — Verschiedene Weine wiesen eine verschiedene Essigbakterienflora auf, und zwar enthielten die schweren Süßweine kräftig säuernde Essigbakterien, u. die leichteren mitteleuropäischen Weine weniger kräftig säuernde. Es gelang nicht, aus einem Weine zwei verschiedene Essigbakterienarten zu isolieren. Die Alkoholmengen, die den Wein gegen den Essigtich schützen, sind für die verschiedenen Essigbakterienarten verschieden, u. zwar für die stark säuernden Arten der schweren Süßweine recht hoch zu bemessen (15,5—16 Vol.-% A.). Saccharose war, mit einer Ausnahme, von deutlich hemmender Wrkg. auf die Essiggärung. Die Involutionsformen der Essigbakterien traten meist dann auf, wenn die Bakterien keine guten Lebensbedingungen vorfanden, wie z. B. gegen Ende der Säuerungsvers., und bei Ggw. reichlicher Mengen Essigsäure. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 13—55. 19/7. Kapstadt.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Kippenberger, *Neue Hinweise zur Gewinnung kaffein-, bezw. theinarmer Lebensmittel, nebst Erörterungen zum Patentgesetz vom 7. April 1891*. Besprechung eines neuen Verfs. an Hand der Patentaumeldung und des darauf erfolgten Vorbescheids. Das Verf. beruht auf der neuen Beobachtung, daß Kaffein u. Thein aus den hier in Betracht kommenden Nahrungs- und Genußmitteln ausziehbar sind, einerseits durch Behandlung mit erwärmten fetten Ölen (Glyceriden) und andererseits durch Glycerin sowie Aceton. An Stelle der Glyceride können, allerdings weniger gut, auch verwendet werden KW-stoffe der Fettreihe (Paraffine) und der aromatischen Reihe und deren Derivate (Alkyl- und Halogenderivate). Näheres s. Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1837—41. 17/9. [15/7.] Bonn.) RÜHLE.

W. Kuntze, *Studien über fermentierte Milch*. II. Kefir. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 737; C. 1908. II. 1949.) Die Kefirgärung stellt einen kombinierten Vorgang dar. Zuerst setzt eine Buttersäuregärung ein, die Hefe verhindert im Wettbewerb das Überhandnehmen derselben; daneben findet gleichzeitig echte Milchsäuregärung statt. Diese muß jedoch, durch die Konkurrenz gezwungen, langsamer verlaufen, als in Reinkultur. Schließlich behaupten in altem Kefir die Buttersäurebacillen das Feld. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 101—22. 2/8. [April.] Leipzig.)
PROSKAUER.

H. Fresenius, *Über Schwankungen im Fettgehalt der Kuhmilch*. (Vortrag auf dem VII. internat. Kongresse für angewandte Chemie in London 1909 in Sektion VII.) Vf. zeigt an einem Falle aus der Praxis, wie bedeutenden Schwankungen im Fettgehalte und in der D. reine Kuhmilch unterworfen ist, und daß es vor-

kommen kann, daß selbst die reine Mischmilch eines ganzen Milchviehbestandes den ortspolizeilichen Anforderungen nicht entspricht. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 559 bis 567.)
RÜHLE.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über den Käsefehler „Kurz“ (Kort)*. Dieser Käsefehler wird durch die B. von Paracaseinbilactat hervorgerufen, welche durch eine zur Neutralisation der Milchsäure ungenügende Menge Kalk befördert wird. Milch mit einem niedrigen Kalkgehalt ist zur B. „kurzer“ Käse besonders geneigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **24**. 122—29. 2/8. Hoorn [Holland]. Laudw. Vers.-Stat.)
PROSKAUER.

Bonn, *Notiz über den Gehalt an schwefliger Säure in nicht geschwefelten Bieren*. Der Vf. untersuchte eine Anzahl nordfranzösischer Biere, die nicht geschwefelt waren, auf ihren Gehalt an SO_2 , der aus den Materialien stammte. Er fand im l 0,0128—0,0256 g u. regt nun an, einen Normalgehalt an SO_2 festzusetzen, um die während des Brauens eingebrachte Menge feststellen zu können. (Ann. des Falsifications **2**. 44—45. Januar. Lab. Munic. agréé Lille.)
BLOCH.

Gayon, *Die schweflige Säure im Wein, Vorteile und Nachteile derselben*. Der Vf. bespricht die Anwendung der schwefligen S. als Gas, fl. SO_2 und als Sulfit in der Önologie u. die Berechtigung hierzu wegen ihrer entfärbenden, antiseptischen u. antidiastatischen Eigenschaften, welche kein anderer Körper in gleicher Brauchbarkeit zeigt. Alte Weine sind stark geschwefelt und zeigen dementsprechend großen Gehalt an Sulfaten. So enthielt der Weißwein l'Yquem von 1779 2,85 g K_2SO_4 , während vom jetzigen Gesetz nur 2 g geduldet sind. (Ann. des Falsifications **1**. 7—11. November 1908. Fac. des Sciences Bordeaux.)
BLOCH.

Adolf Günther, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik*. Berichtsjahr 1907/1908 (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **23**. 1; **24**. 347; **27**. 1; **29**. 1; C. **1906**. I. 101; II. 1367; **1907**. II. 1707; **1908**. II. 1455). Teil I. *Weinstatistische Untersuchungen*. Die Zahl der Weine und Moste, für welche das Ergebnis der chemischen Unters. hier mitgeteilt wird, verteilt sich auf die einzelnen Weingebiete wie folgt:

	Preußen	Bayern	Sachsen	Württemberg	Baden	Hessen	Elsaß-Lothringen
Weine	85	90	—	103	60	105	214
Moste	378	350	—	107	184	709	471

Den Berichten über die Weinunters. ist als Anhang der Nachweis des Weinver-schnittsgeschäfts im deutschen Zollgebiet i. J. 1908 und den Berichten über die Mostunters. die amtliche Statistik der Weinmosternte des Jahres 1908 beigegeben. — Der Bericht enthält ferner die *Ergebnisse der Beratungen der Kommission für die amtliche Weinstatistik* in Bingen am 24. und 25/9. 1908. Aus den Verhandlungen ist folgendes hier zu referieren:

Kullisch berichtete über die *chemische Zus. des gleichen Weines in verschiedenen Höhen des Fasses unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Hefe auf den über ihr lagernden Wein*. Auch bei längerer Lagerung eines ursprünglich in seiner gesamten Menge gleichartigen Weines findet man in verschiedener Faßhöhe die gleiche Zus., sofern der Wein schon von der Hefe der Hauptgärung getrennt war. Die unter diesen Umständen festgestellten Abweichungen liegen durchaus innerhalb der Fehlerquellen der analytischen Methoden. Anders verhalten sich Weine, die noch auf der Hefe lagern. In solchen Weinen weist der unmittelbar über der Hefe liegende Wein, etwa eine Schicht von 10—25 cm Höhe, in seinem Gehalt an Extrakt und Mineralbestandteilen, namentlich auch an N und P_2O_5 , in der Regel

wesentlich höhere Zahlen auf, als der übrige Faßinhalt. Die absterbende Hefe gibt an den über ihr lagernden Wein Teile ihres Zellinhalts ab, wodurch die chemischen und geschmacklichen Unterschiede bedingt sind. Je größer die chemischen Unterschiede sind, um so fehlerhafter ist der unmittelbar über der Hefe lagernde Wein. Um die durchschnittliche Zus. genau kennen zu lernen, ist ein Ablassen u. Durchmischen der Weine erforderlich; ist dies nicht möglich, so ist neben der Probe aus dem oberen Faßteil eine solche am Boden zu entnehmen. Bei allen gewöhnlichen Weinen überwiegen bei einer länger als 8 Wochen nach der Hauptgärung dauernden Belassung der Hefe im Wein die nachteiligen Wrkgg. der Hefe bei weitem alle übrigen Einflüsse des späteren Abstechens. Die Wrkg. des späten Ablassens ist daher bei der großen M. der gewöhnlichen Weine eine nachteilige, u. das um so mehr, je wärmer die betreffenden Keller sind. Eine Erhöhung des Alkoholgehaltes der Weine durch Vergärung des Glykogens der Hefe konnte niemals beobachtet werden.

v. der Heide berichtet über die *Best. der Bernstein- und Apfelsäure im Most und Wein* unter Vorführung einiger Extraktionsapparate (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 17. 291. 307. 315; C. 1909. I. 1525. 1610. 1611), und über das *V. von As in deutschen Weinen, sowie in Mosten und Weinen von Reben, die mit As-Verbb. behandelt worden sind, und über den As-Gehalt der in der Kellerwirtschaft verwendeten Schwefelschnitte*. Die Mengen von As, die gefunden wurden, sind durchschnittlich etwas geringer, als die vorjährigen Befunde (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 11; C. 1908. II. 1455). In 24 unter 38 Weinen war As nachzuweisen, deren Höchstgehalt 0,05 mg in 100 mg Wein betrug; das As kann nicht ausschließlich aus dem zum Einbrennen dienenden Schwefel herrühren.

Kulisch behandelt die Frage, ob *Zuckerungsverss. in erweitertem Umfange in den einzelnen Weinbaugebieten vorgenommen sind, zu welchen Ergebnissen diese geführt haben, und teilt statistische Unterss. an Weinen Elsaß-Lothringens über den Säurerückgang und die damit zusammenhängenden Veränderungen der Weine* mit. Bei den Weinen, die sehr geringen Lagen entstammten, war der Säurerückgang während der Entw. des Weines sehr stark, sofern der ursprüngliche Säuregehalt hoch war, u. die Moste einer n. Kellerbehandlung unterworfen worden waren. Bei Mosten mit 12—16‰ S. bildeten Säurerückgänge von 5—8%, die Regel. Der Säurerückgang trat bei allen untersuchten Weinen schon im ersten Halbjahr nach der Einlagerung, in der Regel schon in den ersten 6 Wochen nach der Hauptgärung ein; er wird in der Hauptsache durch die sich vollziehende Zers. der Apfelsäure verursacht. Ein gewisser Zusammenhang zwischen Säurerückgang u. B. von Milchsäure ist deutlich erkennbar; Weinsäure, abgesehen von der Weinsteinausscheidung, kann sich ebenfalls stark, und zwar gleichfalls in gesunden Weinen vermindern, was auf eine Zers. durch Organismen hindeutet. Beim Säurerückgang handelt es sich eben um physiologische Vorgänge von sehr verwickelter Natur. Ein erheblicher Rückgang der Milchsäure konnte nicht beobachtet werden. Pasteurisieren der Moste und deren spätere Vergärung mit Reinhefe hatte eine Unterdrückung der Zers. der Apfelsäure zur Folge. Diese Weine zeigten allgemein einen hohen Säuregehalt; bemerkenswert ist, daß das Pasteurisieren auch auf die Weinsäure erhaltend einwirkt.

Halenke teilte seine in letzter Zeit gemachten *Beobachtungen bei der Einfuhr französischer Weine hinsichtlich ihrer Beschaffenheit und Zus.* mit und Kulisch diejenigen über die *geschmacklichen Eigenschaften und chemische Zus. der Weine aus Oberlins direkt tragenden Amerikaner-Hybriden*.

Es folgen die Berichte der Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Unterss. betraut sind: C. von der Heide (Geisenheim) für Preußen, Th. Omeis (Würzburg) für Unterfranken und Aschaffenburg, Halenke

(Speyer) für die Pfalz, **Meissner** (Weinsberg) für Württemberg, **F. Mach** (Augustenberg) für Baden, **Mayrhofer** für die Provinz Rheinhessen, **H. Weller** (Darmstadt) für die Bergstraße, das Neckartal u. den Odenwald, **Paul Kulisch** (Colmar i. Els.) für Ober- u. Unterelsaß, sowie Lothringen, **Amthor** u. **P. Kraus** (Straßburg i. Els.) für den Unterelsaß.

II. Teil: *Moststatistische Untersuchungen*. Für Preußen berichtet **C. von der Heide**, für Unterfranken u. das Aschaffener Gebiet: **Th. Omeis**, für die Pfalz: **Halenke**, für Württemberg: **B. Meissner**, für Baden: **F. Mach**, für Rheinhessen: **Mayrhofer**, Bergstraße, Neckartal, Odenwald: **H. Weller**, Elsaß-Lothringen: **P. Kulisch**, **Amthor** und **P. Kraus**. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 32. 304—559. Sept.)
PROSKAUER.

K. Lendrich und **E. Nottbohm**, *Über den Kaffeingehalt des Kaffees und den Kaffeeinverlust beim Rösten des Kaffees*. Die der vorliegenden Literatur zu entnehmenden Werte für den Kaffeingehalt der hauptsächlichsten Handelssorten des Kaffees lassen erkennen, daß die Frage hiernach noch nicht genügend geklärt ist, zum Teil wohl als Folge der zur Anwendung gekommenen Verf. Vff. haben deshalb 20 verschiedene Kaffeessorten vor und nach dem Rösten nach ihrem Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 241; C. 1909. I. 1359) untersucht u. gleichzeitig auch den Röstverlust des Kaffees festgestellt. Nach den hierbei u. an 12 früher (l. c.) untersuchten Proben gefundenen Werten schwankt der Kaffeingehalt bei den Rohkaffees, einschließlich einiger wildwachsender Sorten, zwischen 1,05 und 2,83%, bei den gerösteten Kaffees zwischen 1,09 und 2,95%. Für kultivierten Kaffee wurden als Höchstwerte gefunden 1,65 und 1,68%. Ein Kaffeingehalt unter 1% wurde nie beobachtet, so daß anzunehmen ist, daß er in den im Handel vorkommenden Kaffees in der Regel nicht unter 1% liegt. Bei den von *Coffea arabica* abstammenden 24 Sorten schwankte der Kaffeingehalt nur zwischen 1,05 und 1,43%. Von den kultivierten Kaffees weist der Liberiakaffee mit 1,29—1,68% mit die höchsten Kaffeeinwerte auf. Einen Mittelwert für den Kaffeingehalt des Kaffees im allgemeinen aufzustellen, halten Vff. nicht für angezeigt; eher wäre dies für Kaffee gleicher Herkunft möglich, doch werden auch hier Kultur- und Erntebedingungen den Kaffeingehalt der Bohnen beeinflussen. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Röstverlust werden zusammengestellt; Vff. fanden hierfür 14,67—18,33% (je 300 g wurden auf einer zylindrischen Kaffeeröstmaschine mit Spiritusheizung geröstet, schnell abgekühlt u. gewogen) u. für den Verlust an Kaffeein beim Rösten 1,50—8,53% (berechnet aus dem gefundenen Kaffeingehalte des gerösteten Kaffees und dem hierfür unter der Annahme, daß beim Rösten kein Verlust an Kaffeein stattfindet, berechneten Werte). Diese Werte dürften sich noch etwas vermindern, da die beim Rösten abfallenden Samenhäutchen als Röstverlust mit in Rechnung gekommen sind. Der Kaffeingehalt der Samenhäutchen zweier, noch in den Hülsen befindlicher Kaffeeproben (Costarica u. Guatemala) betrug je 0,25%, der Hülsen 0,12 u. 0,07%, die Menge der Hülsen 14,78, bezw. 16,17%, der Samenhäutchen 1,20 bezw. 1,10%. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 299—308. 1/9. [8/7.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)
RÜHLE.

Heinrich Güth, *Zur Bewertung verschiedener Kakaopulver*. Vf. untersuchte 8 Proben der Preislagen von 1—2,40 Mark für das $\frac{1}{2}$ kg. U. Mk. konnten weder fremde Stärke, noch größere Mengen verholzter Elemente nachgewiesen werden, auch Gewürzelemente fehlten. Bei einigen der Proben hatte eine Auffärbung mit Fe_2O_3 stattgefunden. Die prozentische Zus. war folgende: W. 3,8—6,04; Ä.-Extrakt (Fett) 17,37—26,74; N-Substanz (Protein) 20,35—22,75; Asche 7,6—8,7; wasserlös-

liche Alkalität cem n. S. 2,5—5,45, entsprechend %, K_2CO_3 1,73—3,76. Das extrahierte Fett hatte ein mittleres Brechungsvermögen von 47,8 bei 40°. Zusätze, um den Kakao wohlgeschmeckender zu machen, konnten nicht ermittelt werden, auch spricht der normale Proteingehalt gegen Zumischung von Erdnußmehl und anderen Proteinährmitteln. Für die Fettbest. empfiehlt Vf. das GOTTLIEB-RÖSESCHE Verf. nach HANUS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11 738; C. 1906. II. 563), er fand es dabei zweckmäßig, das mit W. angeschüttelte Kakaopulver vor der Zugabe des NH_3 über Nacht stehen zu lassen. (Pharm. Zentralhalle 50. 699—700. 26/8.)

HEIDUSCHKA.

A. Auguet, Das Schwefeln der Nüsse. Der Vf. untersuchte drei Proben Nüsse, von denen zwei Proben geschwefelt waren, eine Probe mit 5 kg Schwefel auf 5000 kg Nüsse während 6 Stdn., die andere mit 8 kg S auf 5000 kg während 12 Stdn. Er fand, daß die *schweflige Säure* nicht in das Innere der Nüsse gedrungen war, und daß die Kerne deshalb keinerlei Schaden erlitten hatten. Danach trägt das Schwefeln keinen fälschenden Charakter, es soll nur den Schalen ein angenehmes Aussehen geben. Es soll auch in allen Nüsse produzierenden Ländern nur bei frisch gepflückten Nüssen in Anwendung sein. (Ann. des Falsifications 2. 80—81. Februar. Lab. Central de la Répression des Fraudes.)

BLOCH.

Ch. Arragon, Das Schwefeln der Nüsse. Die Unterss. und Schlüsse des Vfs. stehen in diametralem Gegensatz zu denen von AUGUET (vgl. vorsteh. Ref.) Das Schwefeln geschieht auch, um verdorbene Nüsse zu regenerieren, und um trockene zu verzüngen und sie durch Beladung mit W. schwerer zu machen. Er fand in französischen Nüssen in den Schalen 288 mg, in den Kernen 58 mg schweflige S. auf 1 kg; nach dreiwöchentlicher Lagerung ließ sich ein Gewichtsverlust von 10% konstatieren. Daher ist das Schwefeln von Nüssen als unnötig für gesunde Nüsse u. als ein Fälschungen ermöglichendes Vorgehen zu untersagen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 364—65. 5/6. [Mai.] Basel.)

BLOCH.

C. Debrun, Behandlung der Mandeln mit Eau de Javelle. (Vgl. vorst. Referate.) Der Vf. hatte Mandeln in Händen, welche mit Eau de Javelle gebleicht waren. Beim Waschen zeigte die erhaltene Lsg. die Rkk. des Cl. Äußerlich zeigten diese Mandeln das Aussehen von frischen, innen erschienen sie runzlig wie wenigstens 2 Jahre alte Mandeln. Dieses Verf. muß als Fälschung angesehen werden. (Ann. des Falsifications 2. 200. Mai. Lab. du Min. des Finances. Nice [Nizza].) BLOCH.

H. Wagner und J. Clement, Über die chemische Zusammensetzung von Suppentafeln. Nach Angaben über die Herst. werden die Ergebnisse der Unters. von 101 solcher Erzeugnisse tabellarisch geordnet zusammengestellt (vgl. Original!). Die Prodd. der einzelnen Firmen weichen in ihrer Zus. zum Teil erheblich voneinander ab; auch der Geschmack ist je nach der Art des verwendeten Fettes u. der Würzen sehr verschieden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 314—19. 1/9. [9/7.] Duisburg-Ruhrort. Staatl. chem. Unters.-Amt.)

RÜHLE.

Medizinische Chemie.

W. Caspari, Über die Behandlung von Infektionskrankheiten mit Radium. Die Die Verss. des Vfs., die an Meerschweinchen ausgeführt wurden, beziehen sich auf die Behandlung von lokaler Diphtherie, Milzbrand und Tuberkulose mit Radium. Bei lokaler Diphtherie wurde ein Fall von Heilung eines infizierten Tieres beobachtet. Doch erschwert die Giftigkeit von Ra-Ba-Salzen eine sichere Deutung der

Versuchsergebnisse. Bei der Behandlung von Milzbrand wurden negative Resultate erhalten. Die subcutane Injektion von Ra-Ba-Sulfat bei Drüsentuberkulose bewirkte keine wesentliche Besserung. Bei Hauttuberkulose wurden mit Bestrahlung durch ein Ra-Präparat günstige Wrkgg. erzielt, wenn auch eine Rettung der Versuchstiere nicht erreicht werden konnte. (Landw. Jahrb. 38. V. Erg.-Bd. THIEL-Festschrift. 351—73.)

BUGGE.

H. Bechhold und J. Ziegler, *Vorstudien über Gicht*. Die Unterss. der Vf. zeigen, daß, während im W. Harnsäure sich schwerer als *Mononatriumurat* löst, im Serum *Mononatriumurat* weit schwerer l. ist als Harnsäure. Für Harnsäure ist die Löslichkeit in inaktiviertem Rinderserum bei 37° (Übersättigung, bezw. nach Bezeichnung der Verf. „Überfüllung“) 1:1100, (Sättigung, bezw. „Füllung“) 1:1925. Das Lösungsvermögen von inaktiviertem Rinderblutserum bei 37° für *Mononatriumurat* 1:40000. — Verdünnung mit W. und physiologischer NaCl-Lsg. hemmt das Ausfallen von Harnsäure und *Mononatriumurat* aus Serum. OH-Ionen (NaOH) und H-Ionen (HCl) hemmen das Ausfallen der Harnsäure und *Mononatriumurat* aus Serum. Für das Ausfallen von Harnsäure und *Mononatriumurat* aus Serum durch Neutralsalze sind vor allem die Kationen maßgebend. Kalium, Lithium, Magnesium wirken hemmend, Natrium stets und Ammonium in den meisten Fällen fördernd auf das Ausfallen von Harnsäure und *Mononatriumurat*. Die Unterss. zeigen auch, daß das Blut der Gichtiker, im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen, mit Uraten oft übersättigt ist. (Über einige Gesichtspunkte bei der Gichttherapie vgl. Original.) Radiumemanation hemmt das Ausfallen der Harnsäure aus Serum, doch war ein Einfluß auf das Ausfallen von *Natriumurat* nicht zu konstatieren. (Biochem. Ztschr. 20. 189—214. 3/9. [14/7.])

RONA.

Vincenz Arnold, *Über das Vorkommen eines dem Urorosein nahestehenden Farbstoffes in gewissen pathologischen Harnen*. Vf. beobachtete bei Scharlachrekonvaleszenten neben Urorosein einen anderen roten Farbstoff („*Nephrorosein*“), der auch aus einem farblosen Chromogen entsteht und in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel von dem Urorosein sich nicht unterscheidet. Spektroskopisch ziemlich scharf begrenztes Band, bei mittlerer Konzentration der Amylalkoh. Lsg. von b bis ein wenig über die Mitte zwischen b und F sich erstreckend. — Reine Lsg. des Farbstoffes ist mattrot, in konz. ziegelrot. Eine schwach rotgefärbte Lsg. zeigt bereits ein intensives Spektralband. Das *Nephrorosein* entsteht bei Zusatz von SS. zum Harn viel langsamer als das Urorosein. Zur Prüfung des Harnes auf den Farbstoff versetzt man ihn mit ca. $\frac{1}{8}$ Vol. konz. HNO₃ oder mit $\frac{1}{8}$ Vol. konz. HCl unter Zusatz eines Tropfens 1%ig. Natriumnitritlsg. Übermaß an S. zerstört den Farbstoff. Durch Amylalkohol wird er quantitativ aufgenommen, der Extrakt wird durch Zusatz einiger Tropfen absol. A. sogleich geklärt. Das *Nephrorosein* ist unl. in Ä., Chlf., l. in Amylalkohol. Durch Alkalizusatz wird die Lsg. entfärbt. In normalem Harn wurde *Nephrorosein* nie gefunden, hingegen bei Nephritiden verschiedener Ursache und bei Infektionskrankheiten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 240 bis 243. 19/8. [14/7.] Lemberg. Abt. f. Infektionskrankheiten des allgem. Krankenhauses.)

RONA.

Giacomo Pighini, *Über den Cholesteringehalt der Lumbalflüssigkeit einiger Geisteskrankheiten*. (*Progressive Paralyse, Epilepsie, Dementia praecox*.) Es wurde Cholesterin vom Vf. bis jetzt nur in einigen Fällen von progressiver Paralyse, Epilepsie und *Dementia praecox* gefunden, in anderen Fällen von manisch-depressivem Irresein, von Pellagra, apoplektischer Demenz und Alkoholismus wurde es vermißt. Ggw. von Cholesterin in der Lumbalflüssigkeit fällt mit dem Höhepunkt der

erwähnten Karnheiten zusammen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 508—16. 4/9. [5/8.]
Wiss. Lab. d. psychiatr. Inst. von Reggio Emilia.)

RONA.

Pharmazeutische Chemie.

Luftensteiner, *Über physiologisch aktive Gruppen. II.* (Forts. von Pharm. Post 42. 177; C. 1909. I. 1184.) Der Vf. bespricht die bisher festgestellten *Zusammenhänge zwischen physiologischer Wirkung und chemischer Konstitution* bei den bekanntesten *Schlafmitteln*, insbesondere die wirksamen Gruppen oder Gruppierungen. (Pharm. Post 42. 533—34. 29/6.)

BLOCH.

E. Winzheimer, *Astrolin, ein neues Migränepulver.* Astrolin ist seiner chemischen Natur nach *methyläthylglykolsaures Antipyrin*, $C_8H_{10}O_3 - C_{11}H_{13}ON_2$. Darstellung: Durch Vereinigung molekularer Mengen von *Methyläthylglykolsäure*, F. 71—72°, und *Phenyldimethylpyrazolon*. Eigenschaften. Astrolin ist ein farbloses, nicht hygroskopisches Krystallpulver von schwachem Geruch und angenehm säuerlichem, daneben schwach bitterem, schnell verfliegendem Geschmack, F. 64 bis 65,5°. Es löst sich bei 20° in 0,6 Tln. W., in 0,5 Tln. absol. A., in 1 Tln. Bzl., in 0,7 Tln. Chlf., in 0,8 Tln. Essigäther, in 0,6 Tln. Aceton und in ca. 75 Tln. Ä.; von Bzn. und Lg. wird es nur in geringem Maße aufgenommen. Identitätsrk. und Prüfung auf Reinheit. Die wss. Lsg. (1:10) sei klar u. farblos, reagiere gegen Lackmus sauer, gegen Kongopapier fast neutral; stärkere Konzentrationen bläuen letzteres. Mit $FeCl_3$ und mit $NaNO_2$ gibt es die Rk. des Antipyrins. 1 g Astrolin verbrauche 6,53 ccm $\frac{1}{2}$ n. NaOH (Phenolphthalein). Aus dieser so mit NaOH (6,6 ccm) versetzten Lsg. soll sich durch Chlf. 0,61—0,62 g Antipyrin extrahieren lassen. Die von der Chlf.-Ausschüttlung zurückgebliebene wss. Lsg. werde durch $FeCl_3$ citronengelb gefärbt. Übersättigt man sie mit H_2SO_4 u. schüttelt nach Zusatz von Na_2SO_4 mit Ä. aus, so hinterlasse die getrocknete Ä.-Lsg. beim Abdunsten *Methyläthylglykolsäure* in farblosen Nadelchen. Astrolin verbrennt ohne Rückstand. — Es wird des weiteren durch eine Reihe von Verss. gezeigt, daß Astrolin eine einheitliche Verb. ist.

Zum Schluß beschreibt Vf. noch folgende Verb.: *Dimethylglykolsäureamid*, Platten vom F. 132—133°; *Dimethylglykolsäure-p-phenetidid*, Prismen vom F. 151 bis 152°; *Methyläthylglykolsäureamid*, Krystallfitter vom F. 112,5°; *Methyläthylglykolsäure-p-phenetidid*, Schüppchen vom F. 101°. Man gewinnt diese Verb. durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten auf 150—200° und Krystallisation aus w. Bzl. oder A. (Apoth.-Ztg. 24. 610—11. 25/8.; Pharmaz. Ztg. 54. 660—61. 25/8.; Pharm. Zentralhalle 50. 702—4. 26/8. Berlin. Chem. Fabrik J. D. RIEDEL, A.-G.)

HEIDUSCHKA.

K. Dieterich, *Die Wertbestimmung der galenischen Präparate.* Vf. polemisiert gegen FRIEDRICHS (S. 1272). Zur Sache bemerkt er folgendes: Die Unters. der galenischen Präparate ist zweifellos bis zu einem gewissen Grade Erfahrungssache, u. derjenige, der sich mit diesen Fragen intensiv beschäftigt, wird leichter eine diesbezügliche Bewertung ausführen als der Unerfahrene. Hieraus darf man aber nicht allgemein die Fähigkeit für derartige Unterss. abstreiten. Diejenigen, die auf diesem Gebiete nicht zu Hause sind, verweist Vf. auf seine Tabellen (S. 646). (Apoth.-Ztg. 24. 626. 28/8. Helfenberg.)

HEIDUSCHKA.

K. Dieterich und H. Mix, *Die Wertbestimmung der galenischen Präparate.* (Vgl. DIETERICH, S. 646.) Vff. geben in speziellen Tabellen eine Zusammenstellung

der Prüfungen der galenischen Präparate. (Pharm. Zentralhalle 50. 726—34. 2/9. Lab. d. Chem. Fabrik Helfenberg, A.-G.) HEIDUSCHKA.

B. Voiry, *Notiz über die Boraxtabletten*. Vf. kritisiert die Vorschrift des neuen Codex zur Bereitung dieser Tabletten u. schlägt vor, dieselbe wie folgt abzuändern. Man digeriert 50 g Siambenzoe zweimal mit je 500 ccm W., bereitet aus den vereinigten Auszügen und der nötigen Menge Tragant einen Schleim u. benutzt diesen zur Herst. von 1 g schweren, 0,1 g Borax enthaltenden Tabletten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 105—7. 1/8.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturehemie.

W. Krüger, *Untersuchung über die Ursachen und Bekämpfung der Herzfäule der Zuckerrüben*. (Vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 379; C. 1909. I. 1999.) Es wurden Kulturverss. mit Hafer, Erbsen und Serradella, sowie mit Zuckerrüben und Senf teils in reinem Sand, teils in Sand mit verschiedenen Torfzusätzen ausgeführt und sowohl die Ernteergebnisse für die einzelnen Teile der Pflanze ermittelt, wie auch die Zus. der Ernteprod. und die Alkalinität des Bodens festgestellt. Für die Kultur der Rübe und des Senfs erwies sich ein Torfzusatz hinsichtlich des Auftretens der Herzfäule als förderlich. Ausgeprägte Krankheit ging stets mit größerer Alkalinität des Bodens gepaart. Sobald sich die geringsten Anzeichen der Krankheit bemerkbar machen, empfiehlt es sich, den Wassergehalt der Gefäße herabzusetzen, die Umsetzung der ausgeschiedenen Stoffe zu unschädlichen Verbb. durch Zusätze wie Gips zu bewirken, den Humusgehalt zu erhöhen und den Boden zu durchlüften. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 709—15. August.) HENLE.

A. Morgen, C. Beger und F. Westhausser, *Weitere Untersuchungen über die Verwertung der nicht-eiweißartigen Stickstoffverbindungen der Futtermittel sowie der Ammoniumsalze durch das milchgebende Tier unter besonderer Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte*. Vff. haben ihre früheren Verss. (Landw. Vers.-Stat. 68. 333; C. 1908. II. 819) in erweitertem Umfange fortgeführt u. neben Fütterungs- u. Ausnützungsverss. an zahlreichen Milchtieren (13 Schafen u. 8 Ziegen) auch Ausnützungsverss. an 6 Hammeln angestellt. Die Verss., deren Einzelergebnisse hier nicht wiedergegeben werden können, haben im wesentlichen zu den gleichen Resultaten wie die früheren geführt. Das Eiweiß hat wiederum die höchsten Erträge geliefert, während bei teilweisem Ersatz des Eiweißes durch nicht-eiweißartige Stoffe oder Kohlenhydrate der Ertrag vermindert wurde. Jedoch wurden hinsichtlich der Wrkg. der einzelnen nicht-eiweißartigen N-Verbb., insbesondere bei den Ausnützungsverss. andere Beobachtungen gemacht. Vff. halten es für fraglich, daß die von ihnen vorher geteilte Ansicht von FRIEDLANDER, nach der aus nicht-eiweißartigen Stoffen durch Bakterientätigkeit unverdauliches Eiweiß gebildet werden könne, allgemein aufrecht erhalten werden kann, da die vorliegenden Beobachtungen mehr für eine Verdauungsdepression als Ursache der größeren Eiweißausscheidungen im Kot bei Verfütterung von nicht-eiweißartigen Stoffen sprechen. Sowohl die Übereinstimmung der Verss. mit Ammoniumsalzen und Asparagin mit denen, in welchen das Eiweiß z. T. durch Kohlenhydrate ersetzt wurde, wie auch die Verdaulichkeitserhöhung des Reineiweißes durch Beigabe von Kleber bei den Hammelverss. finden die einfachste Erklärung in der Abnahme einer Verdauungsdepression. Bei den Amidgemischen (Gras-, Futterrüben- und besonders beim Malzkeimextrakt) ist dagegen als weitere Ursache die B. von Bakterieneiweiß sehr wahrscheinlich.

Die vorliegenden Verss., wie auch die Beobachtungen anderer Forscher, deuten

darauf hin, daß die Ammoniumsalze und wohl auch das Asparagin sich anders verhalten, wie viele andere nicht-eiweißartige Verbb. Eine eiweißsparende Wrkg. konnte bei ihnen nicht festgestellt werden; indessen scheinen sie in anderer Weise vom Organismus verwertet werden zu können, worauf die höheren Erträge hinweisen. Die Ansicht, daß diese Stoffe durch Bakterien zwar nicht in Eiweiß, aber in andere hoch konstituierte, vom Organismus verwertbare Verbb. übergeführt werden kann, gewinnt durch neuere Verss. KELLNERS an Wahrscheinlichkeit.

Die Verss. haben wiederum bestätigt, daß der Wert der verschiedenen nicht-eiweißartigen N-Verbb. ein sehr verschiedener ist; die in der Pflanze vorkommenden Verbb. dieser Art, die hier verwendet wurden, insbesondere wenn sie tatsächlich eine Verdauungsdepression des Eiweißes hervorrufen, besitzen jedenfalls nur einen sehr geringen Wert. (Landw. Vers.-Stat. 71. 1—170. 12/8. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Milch, *Über Eiskristalle*. Kurze Beschreibung von mehrere Zentimeter großen tafelförmigen Eiskristallen, welche auf einem bereits zugefrorenen Teich durch Sublimation aus der Luft entstanden und in schräger Lage mit dem älteren Eis verwachsen waren. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 532—36. 1/9. Greifswald.)

ETZOLD.

Carl Benedicks, *Über eine neue Ausbildungsform für Perlit*. Vf. fand in einem auf 670° erhitzten Eisenstück (3,9% C, 0,75% Si, 0,37% Mn), das vor dem Erhitzen nur normalen lamellaren Perlit nebst Graphit und einzelnen Ferritkörnern enthielt, außer dem körnigen Perlit noch eine dritte anscheinend wenig beständige Zwischenform, die bei flüchtiger Betrachtung als ein gewöhnlicher, wenn auch grober lamellarer Perlit erscheint, bei den stärksten Vergrößerungen aber perlenschnurartige, in zweifacher Richtung parallele Reihen (*Perlenschnurgraphit*) zeigt, die auf einen Zusammenhang mit verschiedenen kristallographischen Orientierungen hinweisen. (Metallurgie 6. 567—68. 8/9. [März.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

G. Cesàro, *Der Hopeit*. Im wesentlichen kristallographische Beobachtungen an Material von Moresnet u. von Broken Hill. Die von SPENCER (Mineralogical Magazine 15. 1; C. 1909. I. 1191) abgeleiteten Formeln werden abgeändert, indem das Mineral β als basisches Pyrophosphat mit drei Molekülen Krystallwasser aufgefaßt wird: $3Zn_3(PO_4)_2 + 4Zn(PO_3)_2 + 7Zn(OH)_2 + 21H_2O$. Für den α -Hopeit ergibt sich keine so einfache Formel, doch führt der ermittelte Wassergehalt und die Beobachtung SPENCERS, daß eine auf 105° erhitzte Platte sich aus abwechselnd durchsichtigen u. undurchsichtigen Bändern zusammengesetzt erwies, auf die Vermutung, dieser α -Hopeit könne die Mischung eines basischen Meta- und eines basischen Paraphosphats sein. — Am Parahopeit führten die Winkelmessungen nicht zu übereinstimmenden Resultaten, er ist optisch-positiv, hat D. 3,31, Härte fast 4 und verliert bei 163° 1,9, bei 201° 11,6, bei 233° 15,5 und in der Rotglut 15,8% W. — Am *Tarbuttit* konstatierte Vf. fast das von SPENCER (l. c.) angegebene Achsenverhältnis, optisch-negativen Charakter, D. 4,12, Härte fast 4. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 567—93. [4/5.*].)

ETZOLD.

H. Buttgenbach, *Der Hopeit von Broken-Hill*. Mit Steinwerkzeugen vermischte Knochen größerer und kleinerer Säugetiere sind in das wasserhaltige Zinkphosphat übergegangen. Letzteres ist ebenso kristallisiert wie in Moresnet, besitzt

fast die Härte des Calcits, D. 2,78, ist nach drei Richtungen spaltbar und hat das Achsenverhältnis 0,575184:1:0,474186, Wegen der optischen Eigenschaften sei auf das Original verwiesen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 594—609. [4/5.*].) ETZOLD.

W. H. Twenhofel, *Silur von Arisaig, Nova Scotia*. Der paläontologischen Arbeit ist ein Abschnitt über das liegende Gestein beigegeben. Letzteres wurde bisher als verändertes Sediment betrachtet, stellt sich aber auf Grund einer Analyse sowohl als der mikroskopischen Prüfung als *Rhyolith* dar. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 143—64. August.) ETZOLD.

Georg Kaßner, *Über das Vorkommen von Rutil und Graphit in einem Gesteinspulver*. Ein Gesteinspulver aus Südwestafrika von rötlichgrauer Farbe, das auf einen Gehalt an Zinn geprüft werden sollte, hinterließ nach der dreifachen Aufschließung mit Flußsäure, mit konz. H_2SO_4 und dem Schmelzfluß aus Soda und Schwefel einen Rückstand, der glitzernde Kryställchen von Rutil, TiO_2 u. makroskopisch nicht wahrnehmbaren Graphit enthielt. Im Pulver waren daneben noch Silicate des Al, Fe, Ca, der Alkalien etc. enthalten. (Apoth.-Ztg. 24. 561—62. 4/8. Pharmaz. Abt. des Chem. Inst. der Univ. Münster.) BLOCH.

Fr. Tucan, *Kurze Notiz über Dolomit*. PFAFF kommt (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 23. 529) zu dem Resultat: Dolomit entsteht durch Umsetzung von Mg-Salzlsgg. und kohlensaurem Kalk und Anhydrit bei Ggw. von NaCl unter Druck von 40—200 Atmosphären und wahrscheinlich auch noch bei höheren Drucken. Die beste Einw. scheint zwischen 40 und 60 Atmosphären zu sein. Sind die Lsgg. nicht stark konzentriert oder in der Verdünnung des Meereswassers, so entstehen schwach Mg-haltige Kalke, nähern sie sich der Konzentration, so bilden sich dem Normaldolomit gleich oder ähnlich zusammengesetzte Dolomite. Vf. fand nun bei der Unters. von kroatischen *Dolomiten* und *Kalksteinen* stets Cl, und zwar bei ersteren regelmäßig so viel mehr, daß sich beide Gesteine auf Grund dieser Cl-Rk. unterscheiden ließen. Neben Cl wird Na durch W. aus dem Gesteinspulver ausgelaugt, außerdem enthalten der Dolomit sowohl wie der Kalk Ca-Sulfat. Sowohl das Cl wie das Sulfat konnten in Dolomiten nicht mariner Entstehung nicht nachgewiesen werden; der Cl-Gehalt scheint von dem an Dolomitsubstanz abzuhängen, so daß möglicherweise nur die dolomitischen Kalksteine NaCl führen. Wenn PFAFF die Gesteine mit über 11% Mg-Carbonat Dolomite, die mit weniger als 7% Kalksteine nennt, so hält Vf. dem entgegen, daß er porphyrisch struierte Schiffe mit winzigen Kalkkörnern als Grundmasse und Dolomitkrystallen als Einsprenglingen sah, daß demnach keine Lücke von 7—11% Mg-Carbonat existieren kann, sondern alle Übergänge zwischen Kalk und Dolomit vorhanden sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 506—9. 15/8. Agram.) ETZOLD.

Charles Baskerville, *Die Ölschiefer von Kanada*. Der Vf. berichtet zuerst über Albertit, ein stark verändertes Erdpech oder Bitumen, dann hauptsächlich über Albertschiefer, große Lager von schwarzem, braunem und grauem Schiefer in Albert und Westmoreland Counties in Neu-Braunschweig und über die durch Dest. daraus gewonnenen Öle. Das Rohöl war schwarz, hatte D. 0,92, der Flammpunkt lag bei 194° F. = 90° C., der Stockpunkt bei 54° F. = 12,5° C.; S-Gehalt 0,62%, Heizwert 18474 BTU. Es ist von halbasphaltischer Natur. Beim Destillieren im ENGLERSchen App. bei 2,5 ccm Destillat pro Minute bis zu einer Temperatur von 740° F. = 395° C. wurde ein in CS_2 l. Rückstand von 10% der angewandten Menge erhalten. Das aus der Retorte entweichende Gas bestand aus 29,67% CO_2 , 5,06%

CO, 1,33% schweren KW-stoffen, 11,02% leichten KW-stoffen und 52,92% H; Heizwert desselben 305,1 BTU. pro Kubikfuß, D. 0,613. Die Raffinerie des Rohöles ergab auf 1 t des Schiefers: Naphtha 0,6 Brit. Gall., Brennöl 4,3, Gasöl 5,6, Putzöl 0,8, Schmieröl 4,1, Paraffin (fest) 1,1, Gesamt 16,5 Brit. Gall. Rückstand 1,5 Brit. Gall., Kreosot, Teer, Pech, Koks etc. 22,0 Brit. Gall. Die Dichte schwankte zwischen 0,892 und 0,925, die Ammoniumsulfatausbeute, nach BAYLAY bestimmt, zwischen 67 u. 111 Us pro t. (Petroleum 4. 1231—34. 4/8. [27/5.*] College of the City of New-York. Vortrag vor d. VII. internat. Kongreß f. angewandte Chemie. London.)

BLOCH.

J. Joly, *Über den Radiumgehalt des Seewassers*. Vf. diskutiert die Differenzen zwischen den Befunden von EVE (S. 929) und den seinigen. Neuere Verss., die größtenteils in dem Werke „Radioactivity und Geology“, S. 46, veröffentlicht sind, bestätigen im allgemeinen die früheren Verss. des Vfs. Jedenfalls scheint der Gehalt des Seewassers an Radiumemanation an den verschiedenen Orten stark zu variieren. Zu dem gleichen Ergebnis führen die Verss. von KNOCHE (Physikal. Ztschr. 10. 157; C. 1909. I. 1192), die der Vf. auf absoluten Ra-Gehalt umrechnet. (Philos. Magazine [6] 18. 396—407. Sept.)

SACKUR.

Analytische Chemie.

Armand Gantier, *Methoden zum Auffangen und Aufbewahren der Gase der Fumarolen, Quellen und vulkanischen Böden*. Vf. beschreibt die Apparate, welche er zum Auffangen und Aufbewahren der aus den Erdspalten der Fumarolen, aus vulkanischem Boden und aus Quellen sich entwickelnden Gase benutzt. Die Anordnung der Apparate ist durch 2 Figg. im Text erläutert. Der App. wird zuerst mit Hilfe eines Aspirators mit dem aufzufangenden Gase gewaschen und letzteres dann in das Sammelgefäß geleitet, welches zuvor evakuiert worden war. Handelt es sich, wie bei den Fumarolen, um stark mit Wasserdampf beladene Gase, so wird das Sammelgefäß mit einer zuvor gewogenen, mit CaCl₂ gefüllten Glasröhre verbunden, um das Glas trocknen und vor einer Zers. während der Aufbewahrung schützen zu können. Enthalten die Gase, z. B. Quellengase, sehr viel CO₂, so wird letztere zuerst durch Kalilauge entfernt und nur der Gasrückstand aufgesammelt. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 245—50. [26/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Hugo Fischer, *Über die physiologische Wirkung von Bodenauszügen*. *Ein Beitrag zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung*. Für die Vergleichung der Bakterienvegetationen verschiedener Böden können aus dem Faulnisvers. keine Schlüsse gezogen werden; das Gleiche gilt für vergleichende Unterss. über die Denitrifikationskraft der Böden. Fäulnis und Denitrifikation werden von vielerlei Bakterienarten eingeleitet, und genügt unter Umständen ein Keim, um bei rascher Entw. desselben sehr starke Zers. hervorzurufen. Etwas anders erscheint der Fall für die Nitrifikation und N-Sammlung zu liegen. Die Umsetzungen müssen im natürlichen Substrat studiert werden, durch die Wasserkulturen erhält man ein gänzlich verschobenes Bild; letztere würden vielleicht von Erfolg sein, wenn die Methode REMY-LÖHNIS in der Richtung der BEIJERINCKschen Anhäufungskulturen weiter ausgebaut würde. Dagegen kann die chemische Unters. der nach LÖHNISscher oder anderer Vorschrift hergestellten Bodenauszüge vielleicht noch eine Zukunft haben. Vf. legt die Gründe dar, weshalb das REMY-LÖHNISsche Verfahren (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 525; C. 1907. I. 585) keine exakten

Resultate liefern kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 62—74. 19/7. Berlin. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. u. Inst. f. Versuchswes. u. Bakteriolog. d. Landw. Hochschule.)
PROSKAUER.

Leonardo Martinotti, *Über die Technik der Demonstration von eosinophilen Zellen*. Das beste Fixierungsmittel für die Schnittpräparate ist reiner und neutraler, absoluter Methylalkohol (5—10 Minuten). Zu empfehlen ist auch A.-Ä.-Gemisch ($\frac{1}{3}$ —2 Stdn.), sowie die Anwendung von nicht zu hoher Wärme. Zur Fixierung von Stücken eignen sich Sublimat, Formol und besonders Methylalkohol. Auch Äthylalkohol kann zur Demonstration eosinophiler Zellen Verwendung finden. Die besten Färbemittel für acidophile und oxyphile Granulationen sind die Farbstoffe aus der Gruppe der „Eosine“; hier sind zu nennen Eosin bläulich, Eosin rein französisch, und Eosin extra Höchst, ferner Methyleosin, Safrasin etc. Das geeignetste Lösungsmittel für Eosin ist destilliertes W., dem man 30% Glycerin zugesetzt hat. Man verfährt am besten nach den Methoden von JENNER und von MAY-GRÜNWALD. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 4—28. 10/6. Bologna. Dermatologische Klinik zu Bern.)
BUGGE.

C. Paal und August Ganghofer, *Über die Bestimmung der Salpetersäure mit Nitron*. Kritik einer Arbeit von HES (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 81; C. 1909. I. 579), in der das Verf. von PAAL und MEHTENS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 410; C. 1906. II. 1530) zur Best. des Salpeters in Fleisch mittels Nitron als einer Nachprüfung bedürftig bezeichnet worden ist. Durch erneute Verss. in kalt bereiteten wss. Fleischauszügen können Vf. die Brauchbarkeit des Nitronverfs. zur Best. des Salpeters in Fleisch von neuem bestätigen. Durch andere Verss. wird auch die Verwendbarkeit dieses Verfs. zur Nitratbest. in Fil., die Dextrin, Pepton oder Gelatine enthalten, dargetan. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 545 bis 555. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
RÜHLE.

P. Jannasch und W. Jilke, *Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallphosphaten der Ammoniumsulfidgruppen*. Es ist den Vf. gelungen, die quantitative Zers. der Metallphosphate der Ammoniumsulfidgruppe durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom zu erreichen. Der einfache, hierzu benutzte App. ist im Original abgebildet. Wird Ferriphosphat erst zum Trocknen im CO_2 -Strom geglüht, dann 1 Stde. lang schwach im CCl_4 -Strom geglüht und schließlich durch gelindes Erhitzen im CO_2 -Strom das kondensierte CCl_4 übergetrieben, wobei ein ca. 8 cm langes mit Glaswolle gefülltes Stück des Verbrennungsrohres aus dem Ofen herausragt, so erhält man ein eisenfreies Destillat, das die Phosphorsäure quantitativ enthält. Auch bei den übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe gelang die Trennung leicht und sicher, wie durch Beleganalysen gezeigt wird; nur beim Aluminiumphosphat versagte die Methode bisher. Es wurde nachgewiesen, daß bei der stattfindenden Rk. CO_2 , Phosgen u. Phosphoroxyclorid, aber außerdem noch eine größere Menge organischer Verbb., entstehen, die aber nicht näher untersucht worden sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 113 bis 127. 17/7. [April.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

P. Jannasch und Henry F. Harwood, *Über die quantitative Verflüchtigung der Vanadinsäure aus ihren Verbindungen durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom*. (Vorläufige Mitteilung.) Mit Hilfe des im vorstehenden Ref. erwähnten App. läßt sich auch die Vanadinsäure im Tetrachlorkohlenstoffstrom quantitativ bestimmen. Das Absorptionsmittel in der ersten Vorlage besteht aus verd. HNO_3 , während die am Ende befindliche Kugeltreppe nur W. enthält. Die Substanz wird

in einem Schiffchen aus glasklarem Quarz im SCHOTTschen Verbrennungsrohr erhitzt. Das Destillat wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in verd. H_2SO_4 aufgenommen, zur Überführung in Divanadylsulfat, $V_2O(SO_4)_2$, in der Wärme mit SO_2 behandelt, letztere durch CO_2 vertrieben u. nun mit Permanganat titriert. Die Permanganatlsg. wird auf abgewogenes Metaammoniumvanadinat, NH_4VO_3 , eingestellt.

Bei der Analyse von *Vanadinit*, bezw. *Endlichtit* wurde im Rückstand Gangart und Bleichlorid, im Destillat Arsen (mit H_2S als Trisulfid) und Vanadin bestimmt. Beim *Carnotit* wurde der Rückstand in HCl gelöst, Eisen u. Uran nach der Hydroxylaminmethode getrennt und außer diesen beiden Metallen Kalk, Magnesia und Kali bestimmt. H_2O und CO_2 wurden in besonderen Proben bestimmt. Der *Carnotit* (gelbe, amorphe Stücke aus Montrose in Colorado) ergab folgende Werte:

	UO_3	Fe_2O_3	K_2O	V_2O_5	H_2O	CaO	MgO	CO_2	Quarz
I.	16,40	5,65	5,29	7,06	4,13	1,78	1,49	1,05	57,26
II.	16,04	5,47	5,27	7,04	4,13	1,65	1,25	1,05	57,49
III. ¹⁾	42,68	14,70	13,76	18,37	10,49	—	—	—	—

¹⁾ Die dritte Reihe gibt die nach Abzug der zufälligen Bestandteile errechneten Werte.

Trennung von Vanadinsäure und Phosphorsäure. Obwohl Natriumphosphat im CCl_4 -Strom, sowie im Chlorstrom keine Phosphorsäure, Natriumvanadinat dagegen alle Vanadinsäure abgibt, gelingt eine Trennung beider nicht, indem beträchtliche Vanadinmengen im Rückstand bleiben. Setzt man nun Kochsalz zu und erhöht Dauer u. Temp. des Verf., so gehen beide SS. quantitativ über. Ein weiterer Vers. zeigte, daß man in der Tat auch im *Kaliumphosphat* nach vorherigem Mischen mit Kochsalz die Phosphorsäure im CCl_4 -Strom quantitativ bestimmen kann. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 127—34. 17/7. [April.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

P. Jannasch und Henry F. Harwood, Über die Verflüchtigung von Borsäure beim Erhitzen derselben in einem Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkoholstrom. Während sich Borsäure im CCl_4 -Strom nicht verflüchtigen läßt, gelingt die Verflüchtigung bei mäßiger Glühhitze in 1 Stde. quantitativ, wenn man dem CCl_4 $\frac{1}{4}$ Vol. Methylalkohol zusetzt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 134. 17/7. [April.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. Grete, Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung mit alkalischer Molybdätlösung und Leim. Vf. berichtet über einige Verbesserungen der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2762; C. 88. 1399) beschriebenen, seither ständig in Gebrauch befindlichen Methode. Gegen die Verwendung salpetersaurer Molybdänlsg. spricht besonders deren geringe Haltbarkeit; man ersetzte sie deshalb durch ammoniakalische, welche unbegrenzt haltbar ist. Die zur Beendigung der Rk. erforderliche S. wird dann der neutralisierten Lsg. der Phosphorsäure zugesetzt. Da jedoch mit wachsender Säuremenge der Verbrauch an Molybdänlsg. zunimmt, so muß die angewandte Säuremenge bekannt sein. Sämtliche Rkk. vollziehen sich in der früher angegebenen Weise; die alkal. Molybdänsäurelsg. wird beim Eintröpfeln in eine h., saure, leimhaltige Lsg. ohne sichtbare B. eines Nd. von Molybdänsäure zers.; in Ggw. von H_3PO_4 dagegen entsteht sofort der gelblichweiße, flockige Nd. der Phosphorsäure-Molybdänsäure-Leimverb.; durch Kochen wird diese unter partiellem Leimverlust und NH_3 -Eintritt in ein lebhaft gelbes bis orangerotes, körniges Pulver umgewandelt, welches sich sehr rasch zu Boden setzt.

Vf. beschreibt die Herst. der für die Ausführung der Methode erforderlichen Lsgg., sowie die Arbeitsweisen. Das Prinzip ist folgendes. Ein bei Anwesenheit von Leim (auch ähnlichen Substanzen, wie Peptonen) erzeugter Phosphorsäure-Molybdänsäure-Nd. erscheint weißlich und sehr voluminös, so daß sehr kleine Mengen P_2O_5 noch als deutliche Wolke in der klaren Fl. erkennbar sind; nach dem Aufkochen setzt sich der Nd. leicht ab. Auf neuen Zusatz einer kleinen Menge Molybdänsäurelsg. entsteht, solange noch Spuren H_3PO_4 vorhanden sind, wieder der voluminöse, leimbaltige Nd. Durch wiederholtes Aufkochen, Absitzenlassen und Hinzufügen von Molybdänsäure läßt sich der Endpunkt der Titration scharf feststellen. — Die Auflösung der Substanzen erfolgt oft zweckmäßig mit HNO_3 , bei kalkreichen Mineralien jedoch besser mit h., konz. H_2SO_4 , damit zugleich ein Überschuß von CaO , event. SiO_2 , aus der Lsg. entfernt wird; HCl ist möglichst zu vermeiden; organische SS., wie überhaupt größere Mengen organischer Stoffe, dürfen nicht vorhanden sein. In Citratlsgg. ist daher die H_3PO_4 am besten mit Magnesiamixtur auszufällen; der abfiltrierte Nd. wird dann in HNO_3 gel. Wasserlösliche H_3PO_4 kann direkt titriert werden, falls sie nicht zuviel freie S. enthält. Mit H_2SO_4 aufgeschlossene Thomasmehle werden nach der Neutralisation direkt titriert.

Alle stärker sauren Lsgg. werden vor der Titration unter Zusatz von etwas Methylorange zunächst mit NH_3 neutralisiert und dann mit einem ganz geringen Überschuß von verd. HNO_3 angesäuert. Hierauf erst fügt man eine abgemessene Menge Ammoniumnitrat-Salpetersäurelsg. hinzu und erhitzt. — Lsgg., die weniger als etwa 4% P_2O_5 enthalten, titriert man auch, indem man zu denselben einen Zusatz von 25 ccm H_3PO_4 -Lsg. von bekanntem Gehalt macht, der später durch entsprechenden Abzug zu berücksichtigen ist. — Vf. beschreibt genau das von ihm bei der Ausführung der Bestst. angewendete Verf. Etwaiges Übertitrieren läßt sich durch Zugabe einer bestimmten Menge H_3PO_4 u. Zurücktitrieren wieder gut machen. — Mineralische Verunreinigungen schaden der Methode nur, wenn sie in recht großen Mengen auftreten. — Es lassen sich von zwei geübten Arbeitskräften stündlich bis 20 Bestst. fertiger Lsgg. ausführen. Die vorzügliche Brauchbarkeit der Methode ist durch sehr viele Prüfungen erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3106—15. 25/9. [26/7.] Zürich. Lab. d. Schweiz. Agrikulturchem. Anst.) JOST.

Gunner Jörgensen, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten*. Unter Bezug auf seine früheren Mitteilungen (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 273 u. 46. 370; C. 1906. II. 359 u. 1907. II. 559) über Modifikation der Phosphorsäurebest. gibt Vf. eine Anweisung zur Analyse von Phosphaten: 5 g des Phosphates werden in einem 250 ccm-Kolben mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,21) 15 Minuten gelinde erwärmt und nach dem Auffüllen und Filtrieren 50 ccm vom Filtrat in einem 250 ccm-Becherglas mit 165 ccm Molybdänsäurelsg. (100 g Ammoniummolybdat werden in 280 ccm Ammoniak (D. 0,97) und 300 ccm W. gel. und unter Schütteln in 700 ccm HNO_3 (D. 1,21) eingegossen und 24 Stdn. stehen gelassen) versetzt und alles 10 Minuten auf dem Wasserbade unter Umrühren auf 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen, Filtrieren und Auswaschen mit Ammoniumnitratlsg. (aus 40 g Ammoniumnitrat und 10 g HNO_3 im l oder aus 90 ccm HNO_3 [D. 1,4] + 1500 ccm W. + 80 ccm NH_3 [D. 0,91] und Auffüllen auf 2 l), wovon jedesmal 20 ccm zu verwenden sind, wird der Nd. wieder in 100 ccm 2 $\frac{1}{3}$ % NH_3 gel. und das Filtrat durch achtmaliges Auswaschen des Filters mit dem gleichen NH_3 auf 180 ccm gebracht. Nun wird die Fl. zum Sieden erhitzt, und nach Entfernung der Flamme werden 30—35 ccm Magnesiamixtur (50 g $MgCl_2$ + 6 H_2O und 150 g NH_4Cl werden mit W. zum l gel.) aus einer Bürette unter Umrühren tropfenweise zufließen gelassen; das Umrühren muß bis zum Erkalten fortgesetzt werden, damit der Nd. kristallinisch wird. Nach

4 Stdn. kann auf einem mit Asbest beschickten Platinsiebziegel filtriert werden. (The Analyst 34. 392—93. September.) DITTRICH.

v. Soxhlet, *Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen*. Der Berichterstatter begründet einen Antrag des Düngemittelausschusses, der in folgender Form zum Verbandsbeschluß erhoben wird: Nach den bisherigen Erfahrungen des Verbandes haben sich für die Best. der citronensäurelöslichen P_2O_5 als zuverlässig erwiesen u. sind daher als anwendbar zu bezeichnen: 1. Das Salzsäureverf. mit Abscheidung der SiO_2 , 2. die direkte Fällung nach BÖTTCHER-WAGNER in Verb. mit der KELLNERSchen Vorprüfung, 3. die Methode von NAUMANN, 4. die Darmstädter Methode, 5. die Methode von v. LORENZ. In Differenzfällen entscheidet die zuerstgenannte Methode. Literaturnachweise zu 1—3: Landw. Vers.-Stat. 60. 374, zu 3: Chem.-Ztg. 27. 120 u. 155, zu 4: Landw. Vers.-Stat. 66. 263, zu 5: Landw. Vers.-Stat. 55. 183 u. 66. 203, zu allen Methoden Landw. Vers.-Stat. 66. 257. Der Analysenspielraum für citronensäurelösliche P_2O_5 wird auf 0,3% festgesetzt. (Landw. Vers.-Stat. 71. 220—24. 12/8. Verhandl. der 26. Hauptvers. d. Verb. Landw. Vers.-Stat. Köln. 20/9. 1908.) MACH.

v. Soxhlet, *Die Bestimmung des Kalis in Kalidüngesalzen*. Nach den Ausführungen des Berichterstatters, die durch 2 die Fehlerquellen der Platinmethoden behandelnden, im Anhang beigefügten Schreiben von v. SOXHLET und NEUBAUER ergänzt werden, wird folgender Antrag von KELLNER u. WAGNER zum Verbandsbeschluß erhoben: Nach den bisherigen Erfahrungen des Verbandes haben sich für K_2O -Bestst. als zuverlässig erwiesen u. sind daher für die Unters. der Kaliumsalze als anwendbar zu erklären: 1. Die Methode von FRESSENIUS mit voller Abscheidung, beschrieben in dessen Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. II. 210, 2. die abgekürzte Methode von FRESSENIUS, beschrieben ebenda 292, 3. die abgekürzte Methode nach der Beschreibung von C. MÜLLER (Landw. Vers.-Stat. 49. 7) und 4. die Überchlorsäuremethode nach der Beschreibung von AUMANN (Landw. Vers.-Stat. 62. 217). In Differenzfällen entscheidet die erstgenannte Methode. Der Analysenspielraum für Kali in allen Kaliumsalzen beträgt 0,3%. (Landw. Vers.-Stat. 71. 181—205. 12/8. Verhandl. d. 26. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. Köln. 20/9. 1908.) MACH.

Jacob S. Goldbaum und Edgar F. Smith, *Versuch zur Trennung der alkalischen Erden auf elektrolytischem Wege*. Im Anschluß an ihre Unterss. über die elektrolytische Trennung der Alkalimetalle (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1705; C. 1909. I. 581) berichten Vff. über Verss. zur *Trennung der Erdalkalimetalle*. Es wurde gefunden, daß das Zersetzungspotential von Strontiumchlorid 0,16 V höher liegt, als das von $BaCl_2$, während der Zersetzungswert von Mg-freiem $CaCl_2$ 0,13 V höher ist als der entsprechende Wert von $SrCl_2$. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen war es möglich, ein Gemisch von $BaCl_2$ und $SrCl_2$ zu trennen, obgleich eine Zers. von Spuren Bariumamalgam in der inneren Zelle nicht vermieden werden konnte. Dagegen ließen sich Gemische von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ nicht in befriedigender Weise trennen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 900—2. Aug. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania. Lab. of JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

J. C. Galletly und G. G. Henderson, *Die quantitative Trennung von Blei und Wismut*. Vff. versuchten, Blei und Wismut durch Fällung des letzteren als Phosphat zu trennen, ohne daß es ihnen, auch bei verschiedentlicher Abänderung des Verf., gelang, gut stimmende Zahlen zu erhalten. Auch die CLARKSche Methode (Journ. Soc. Chem. Ind. 19. 26; C. 1900. I. 629) gab nicht immer gute Resultate.

(The Analyst 34. 389—91. September. Glasgow. Technical College. Department of Chemistry.)
DITTRICH.

A. Gutbier und F. Falco, Bestimmung von Chlor neben Palladium und quantitative Bestimmung des Palladiums durch Reduktion mit Alkohol in alkalischer Lösung. Es wird empfohlen, das Verf. von FRENKEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 1. 228; C. 1892. I. 880) zur Best. des Cl in Pd-Verbb. wie folgt auszuführen: Die abgewogene Menge des Tetrahalogenopalladoats wird in wenig W. gel., mit Cl-freier, aus Na bereiteter NaOH bis zum Wiederauflösen des entstehenden Nd. versetzt, A. im Überschusse zugegeben und durch Einsetzen des Becherglases in ein siedendes Wasserbad wieder verdampft; nach wenigstens einmaliger Wiederholung der Zugabe und des Abdampfens des A. wird auf einem Asbesteller längere Zeit gekocht u. dann vom Nd. abfiltriert. Der Nd. wird bis zur neutralen Rk. wiederholt mit W. ausgekocht, auf dem Filter gesammelt, nach dem Trocknen bei 100° im ROSESCHEN TIEGEL verascht, dann kurze Zeit an der Luft, dann unter H und endlich im O-freien CO₂-Strome geglüht, in dem man auch erkalten läßt. Filtrat und Waschwässer werden eingeeengt und dienen zur Best. des Cl. (Vgl. S. 339.) (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 555—59. [März.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) RÜHLE.

C. Neuberg und E. Kansky, Über die Isolierung aliphatischer Alkohole. Zur Abscheidung kleiner Mengen aliphatischer Alkohole eignet sich sehr gut das α -Naphthylisocyanat: $C_{10}H_7N:CO + HO \cdot R = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COOR$. Diese bilden sich beim gelinden Erwärmen der Komponenten (im offenen, eventuell mit kurzem Steigrohr versehenen Reagensglase) bei manchen primären Alkoholen quantitativ, bei den sekundären und tertiären ist die Ausbeute meist schlechter. Für völligen Ausschluß von W. ist Sorge zu tragen. Das Urethan fällt nach kurzem Stehen oder nach einem Tage krystallinisch aus; das Reaktionsprod. wird mit h. Lg. ausgekocht, woraus die α -Naphthylisocyanatverb. des Alkohols meist in prächtigen Krystallen sich ausscheidet.

n-Propyl- α -naphthylurethan, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus 1,4 g Propylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Ausbeute 3,7 g. Aus Lg. lange Tafeln, F. 80°. — *Isopropyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH(CH_3)_2$. Aus 1,4 g Isopropylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Ausbeute 3,3 g. Aus Lg. lange Tafeln. F. 105—106°. — *n*-Butyl- α -naphthylurethan, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot (CH_2)_3CH_3$, aus 1,6 g *n*-Butylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. Tafeln. Ausbeute 4 g. Erweicht bei 69°, schm. bei 71—72°, ll. in organischen Lösungsmitteln. *Isobutyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus 1,6 g Isobutylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. feine Nadeln. Ausbeute 2,2 g schm. bei 103—105°. — *Sek. Butyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus 1,6 g sek. Butylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. lange Tafeln. Ausbeute 3,9 g. F. 97—98°. — *Tert. Butyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot C(CH_3)_3$, aus 1,6 g tert. Butylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. lange Tafeln. Ausbeute 1,7 g. F. 100—101°. — *Isoamyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus 2 g Isoamylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus verd. A. dünne Tafeln. F. 67—68°. Ausbeute 2,2 g. — *Opt.-akt.*

Amyl- α -naphthylurethan, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} < CH_3 \\ < C_2H_5 \end{matrix}$, aus 2 g opt.-akt. Amylalkohol (99% ig.) und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Ausbeute 3,7 g. Aus Lg. feine Nadeln. F. 82°. — *Sek. Amyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)_2$, aus 2 g sek. Amylalkohol und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. Büschel feiner

Nadeln. F. 76—79°. — *Tert. Amyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO - C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$, aus 2 g *tert. Amylalkohol* und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. spießige Kristalle (Tafeln). F. 71—72°. — *n-Heptyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot C_7H_{15}$, aus 2,5 g *n-Heptylalkohol* und 3,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. feine Nadeln. F. 62°, Ausbeute 3,9 g. — *n-Octyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO(CH_2)_7CH_3$, aus 2 g *n-Octylalkohol* u. 2,4 g α -Naphthylisocyanat. Aus Lg. spießige Nadeln. F. 66°, Ausbeute 3 g. — *Cetyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot (CH_2)_{15}CH_3$, aus 2,7 g *Cetylalkohol* und 1,7 g α -Naphthylisocyanat; aus Lg. feine Nadeln. F. 81—82°. Ausbeute 3,8 g. — *Allyl- α -naphthylurethan*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$, aus 1,5 g *Allylalkohol* und 3,4 g α -Naphthylisocyanat; aus Lg. Büschel von Tafeln. Ausbeute 3,4 g. F. 109°. (Biochem. Ztschr. 20. 445—49. 3/9. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Gustav Bayer, *Methoden zur Verschärfung von Adrenalin- und Brenzcatechinreaktionen*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. folgendermaßen zusammen. Beim Einwirken aromatischer Aminosulfosäuren (α -Naphthylaminsulfosäure, *p*-Aminohenzolsulfosäure) auf *Brenzcatechin* und *Adrenalin* findet in neutraler und in schwach saurer Lsg. bei Zimmertemp. eine Umsetzung statt, die eine Änderung der Eisenchlorid-, Chromat- u. der FRÄNKEL-ALLERSchen Rk. zur Folge hat. Gleichzeitig kommt auch eine mehr oder minder bedeutende Steigerung der Empfindlichkeit zustande. Die Rkk. unter Zusatz von Sulfanil-, bzw. Naphthionsäure übertreffen alle anderen Adrenalinreaktionen an Empfindlichkeit, sind aber weniger spezifisch als die FRÄNKEL-ALLERSche Probe. Für mikrochemische u. biologische Zwecke dürfte die durch Sulfanilsäure bedingte Modifikation der Eisen- u. Chromreaktion von Wert sein. Die Jodrk. des Adrenalins wird durch Alanin und durch Phenylalanin, vielleicht auch noch durch andere Eiweißabbauprod. verstärkt; dieser Umstand erklärt die Angabe von ABELOUS, SOULIÉ und TOUJAN (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 57. 589), daß der Adrenalingehalt von Nebennierenbreien nach Zusatz von Faulflüssigkeiten oder Autolysaten zunimmt. In Wirklichkeit handelt es sich nicht um eine postmortale Produktion des Adrenalins, sondern um eine Verschärfung des chemischen Nachweises. (Biochem. Ztschr. 20. 178—88. 3/9. [12/7.] Innsbruck. Inst. f. allgem. u. exper. Pathol. d. Univ.) RONA.

Otto Warburg, *Maßanalytische Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen*. Die Modifikation des PETTENKOFERSchen Verf. durch den Vf. läßt eine genaue Titration kleiner CO_2 -Mengen zu; benützt wurde dabei die Beobachtung, daß h. Barytwasser die CO_2 schneller absorbiert als kaltes. Die Anordnung zeigt nachstehende Fig. 48. Als Titrationsfl. dient $\frac{1}{10}$ -n. HCl, die mit ausgekochtem W. auf das 10fache verd. wird; das Barytwasser wird so hergestellt, daß etwa 1 cem 1,3 cem $\frac{1}{100}$ -n. HCl entspricht. Das Phenolphthalein wird der $\frac{1}{100}$ -n. HCl zugesetzt. — Im allgemeinen genügt es, die kohlensäurehaltige Fl. durch einen Tropftrichter einzuführen, der in dem Gummistopfen des Fraktionierkolbens steckt. Die Best. wird wie folgt ausgeführt: In den Fraktionierkolben wird etwas verd. H_2SO_4 gegeben und 1 Stde. im CO_2 -freien Luftstrom gekocht; dann läßt man erkalten, eine abgemessene Menge Barytwasser in die Vorlage einfließen und bringt das Absorptionsgefäß (A) in das Bad, das auf 80° gehalten wird. Der Hahn h wird dann geschlossen, die zu untersuchende Fl. zugegeben u. der Inhalt des Fraktionierkolbens in ca. 20 Minuten zum Sd. gebracht. Unter fortgesetztem Sd. leitet man 10 Min. langsam und 30 Min. schneller (1800 cem pro Stde.) Luft durch den App. Nach dieser Zeit wird das Absorptionsgefäß auf Zimmertemp. abgekühlt, die Klemme K

geöffnet und unter lebhaftem Schütteln titriert; wenn fast Entfärbung eingetreten ist, wird *K* geschlossen. Die Fl. steigt in die Kugeln und spült sie aus. Jetzt wird *K* wieder geöffnet und auf völlig farblos titriert. 1 mg CO_2 läßt sich in

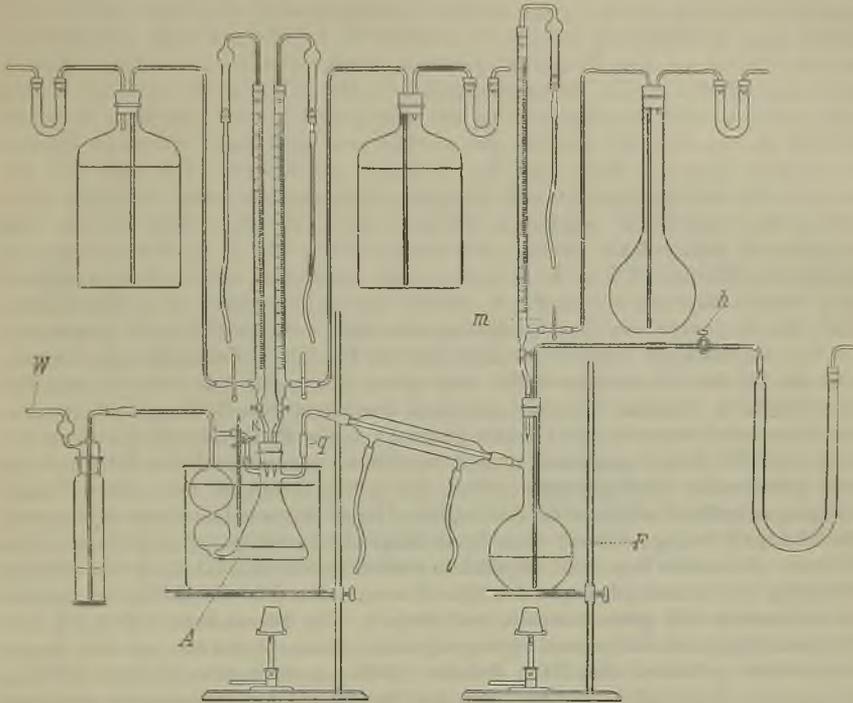


Fig. 48.

10 ccm Fl. so auf 4–5% bestimmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 261–64. 19/8. [20/7.] Heidelberg. Mediz. Klinik.)

RONA.

B. Trommsdorff, Über biologische Eiweißdifferenzierung bei Ratten und Mäusen.

Zur Unterscheidung benutzte Vf. nicht nur das von UHLENHUTH und WEIDANZ angegebene Präcipitationsverf., sondern auch das Überempfindlichkeitsphänomen. Zunächst ergab sich, daß mittels des ersterwähnten Verf. durch ein von Kaninchen gewonnenes Antirattenserum die Natur angetrockneter Mäuse-, bezw. Rattenblutflecke stets mit absol. Sicherheit unterschieden werden konnte. Auch im Alexinbindungsvers. ließ sich die Differenz der beiden Eiweißarten erweisen, das anaphylaktische Verf. versagte aber bei der Differenzierung. Daraus geht zugleich hervor, daß die die Überempfindlichkeit auslösenden Stoffe von den die B. der alexinbindenden Körper veranlassenden Stoffen verschieden sind; zur Frage der Differenz der präcipitinogenen Stoffe von den die Anaphylaxie auslösenden dürfen dagegen die Verss. nicht herangezogen werden. Das Präcipitinverf. verdient ferner vor der Alexinbindung bei der Unterscheidung von Eiweiß den Vorzug. (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 32. 560–67. Sept.)

PROSKAUER.

Eduard Pfüger, Meine Methode der quantitativen Analyse des Glykogens und die Arteigentümlichkeit der Substanzen des Tierleibes. Die genaue Best. des Glykogens

in den Organen wird folgendermaßen ausgeführt. 100 g mit der Fleischhackmaschine zerkleinertes Organ werden eingetragen in einen Kolben, der bereits 100 ccm KOH von 60% enthält und schon längere Zeit im sd. Wasserbad auf 100° erhitzt worden ist. Nachdem der Kolben 10 Min. im sd. Bad war, wird er herausgehoben, geschüttelt u. dann wieder in das sd. Bad zurückgebracht. Das wird dann 20 Min. nach Beginn der Erhitzung wiederholt. Sobald die Erhitzung 2 Stdn. gedauert hat, wird der Kolben aus dem Wasserbad gehoben, durch einen kontinuierlichen Wasserstrahl abgekühlt u. in ein Becherglas entleert. Mit 200 ccm W. wird der Kolben reingspült, so daß die Lsg. auf ca. 400 ccm gebracht wird, die man dann mit 800 ccm A. von 96% Tr. versetzt, gut umrührt und über Nacht mit einem Ubrglas verschlossen hinstellt, damit sich das Glykogen gut absetze. Die über dem Nd. stehende Fl. wird in ein zweites Becherglas abgegossen und sofort mit Hilfe eines sehr großen, mit Hahn versehenen Trichters durch ein Faltenfilter filtriert. Der Glykogennd. wird auf ein zweites schwedisches Filter von 15 cm Durchmesser gebracht, der Nd. mit 66%ig. A. gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos abfließt; dann wäscht man mit absol. A., Ä., zuletzt wieder mit absol. A. — Das Faltenfilter, das die dekantierte Fl. aufgenommen hat, wird nun mit 66%ig. A. gewaschen.

Um das Glykogen von den verunreinigenden Flocken u. Farbstoffen zu trennen, wird das feuchte schwedische Filter über einem Becherglas von 300—500 ccm Gehalt entfaltet u. die ganze Schmiere mit einem Platinspatel ins Becherglas übertragen. Das Filter wird dann auf den Trichter gebracht, u. das Faltenfilter wird darüber befestigt, sd. W. darauf gegossen, so daß das Filtrat das untere Filter füllt und die noch anhaftenden Glykogenspuren löst: das ganze Glykogen mit seinen Verunreinigungen befindet sich nun im Becherglas. Durch längeres Umrühren bringt man das Glykogen in Lsg., filtriert dann durch Glaswolle in ein geeichtes Kölbchen von 200 ccm. Die trübe Lsg. wird abgekühlt, vorsichtig mit HCl (D. 1,19) bis deutlich Flöckchen sich ausscheiden versetzt (0,5—2 ccm). Man fällt bis zur Marke, wartet, bis die Flocken sich gesenkt haben, und filtriert. Das Filtrat kann sofort mit dem Polarisationsapparat auf seinen Glykogengehalt untersucht werden. — Auf diesem Wege wurde gefunden, daß 100 g Frösche 0,6965 g (polarimetrisch), bzw. 0,6947 g (titrimetrisch bestimmt) enthalten. Bei der Seltenheit der Inkongruenz zwischen Polarisation und Titration wird man sehr oft auf Inversion und Titration verzichten dürfen.

Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß das Glykogen aller Tiere u. aller Organe dieselbe Substanz ist; die Arteigenschaft fehlt also dem Glykogen. Dies gilt auch für die übrigen tierischen Kohlenhydrate und die Fette. Nur die Eiweißstoffe besitzen die Arteigentümlichkeit. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die Cholsäure, die auch Arteigentümlichkeit besitzt, aus dem Gefüge des Eiweißmoleküls stammt. In der Erkenntnis dieser Ausnahmestellung der Eiweißkörper, haben wir ein höchst wertvolles Mittel, um den Beziehungen der verschiedenen Stoffe des Tierkörpers näher zu treten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 362—78. 14/9. Bonn. Physiol. Lab.)

RONA.

H. Cappenberg, *Der Cholesteringehalt der Eier als Grundlage für die Beurteilung von Eierteigwaren.* Die Beurteilung nach dem Gehalte an Lecithinphosphorsäure bietet wegen der Zersetzlichkeit des Lecithins Schwierigkeiten. Deshalb wird das Cholesterin als sehr stabile Konstante empfohlen, von dem die Eier 0,18 g auf 1 Ei von 50 g enthalten. (Chem.-Ztg. 33. 985. 18/9.)

RÜHLE.

H. Weller, *Die Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch.* Gegenüber einer abfälligen Kritik seines Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 591; C. 1906. I. 94) durch FENDLER u. KUHN (S. 69) hebt Vf. unter Hinweis auf

die inzwischen damit gesammelten Erfahrungen nochmals die Vorzüge seines Verf., in bezug auf Schnelligkeit der Ausführbarkeit und die geringen hierzu benötigten Milchmengen, und dessen Zuverlässigkeit hervor. Casein konnte Vf. in keinen nach seinem Verf. gewonnenen und darauf untersuchten Milchschnitzmengen nachweisen. Die von FENDLER und KUHN vorgeschriebene Behandlung des Milchschnitzes mit NH_3 , A. und Ä. ist vollständig unrichtig, da hierdurch auch Stoffe gel. werden, die als Milchschnitz anzusehen sind, und somit hierfür zu geringe Werte gefunden werden müssen; außerdem ist das Verf. von FENDLER u. KUHN zu langwierig und umständlich. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 18. 309—13. 1/9. [3/7.] Darmstadt.) RÜHLE.

E. Bost, Fr. Franz und B. Heise, *Beiträge zur Photographie der Blutspektren, unter Berücksichtigung der Toxikologie der Ameisensäure*. Vff. beschreiben Verss. mit einem Spektrograph, mit dem es — wie die der Abhandlung beigelegten Photographie beweisen — gelingt, Bilder zu gewinnen, die die im Spektroskop gesehenen Spektren nach der Lage und der Art der Begrenzung der Streifen richtig wiedergeben. Namentlich ist die geradlinige Begrenzung der Banden und Streifen in den Photographien hervorzuheben. An Stelle der bisher üblichen Zeichnung der Spektren tritt hierbei eine völlig objektive Fixierung des Bildes. Die Photographie, welche Vff. bei ihren Verss. gewonnen haben, umfassen das sichtbare Gebiet des Spektrums, sowie das gesamte Violett, und geben nicht nur die begrenzten Bänder und Streifen, sondern auch alle Schatten und Übergänge von diesen in die nicht absorbierten Gebiete des Spektrums wieder. Sie zeigen die geringen Verschiedenheiten der Lage, z. B. der CO-Hämoglobinstreifen im Leuchtgasblut gegenüber den Bändern im Spektrum des n. Blutes u. sogar die einzelnen Stadien, welche die Streifen des O-Hämoglobins bei dessen Umwandlung in CO-Hämoglobin auf dem kleinen Raum von einigen $\mu\mu$ bis zur endgültigen Einstellung durchlaufen. Die photographischen Aufnahmen der Absorptionserscheinungen von Blut in Lsgg. verschiedener Konzentration (sog. Konzentrationsreihen) lassen die spektralen Erscheinungen der einzelnen Blutfarbstoffe in den in Betracht kommenden Verdünnungen mit einem Blick übersehen. Vff. halten bei der spektralen Unters. von Blutlsgg. die von ihnen zuerst systematisch ausgeführte Durchprüfung von Konzentrationsreihen für unerlässlich, um sich ein richtiges Bild über das spektrale Verhalten des betreffenden Blutfarbstoffes zu verschaffen. Für den n. Blutfarbstoff u. seine wichtigsten Derivate haben Vff. die mit Hilfe der Photographie darstellbaren spektralen Eigentümlichkeiten zur fehlerfreien Darst. gebracht, wodurch sich manche in der Fachliteratur vorliegende irrtümliche Anschauungen über Auftreten oder Lage oder Ausdehnung oder Begrenzung von Streifen und Bändern richtig stellen und strittige Fragen klären lassen; das gilt z. B. für die spektralen Eigenschaften des Methämoglobins. So konnte durch Anwendung der Photographie dargetan werden, daß, entsprechend der unmittelbaren Betrachtung mit dem Spektroskop, die Ameisensäure im Blute damit behandelter Tiere keine spektroskopisch erkennbare Methämoglobinbildung hervorruft.

Im zirkulierenden Blut von mit Anilin vergifteten Katzen gelang es, mittels spektroskopischer Unterss. des Ohrs den für Methämoglobin typischen Streifen im Orange des Spektrums sicher zu erkennen. Vff. empfehlen daher, auch beim Menschen die Durchleuchtung des Ohrs zum Zwecke der spektroskopischen Blutunters. in geeigneten Fällen vorzunehmen. Bei Vergiftungen, die zur Methämoglobinbildung führen, dürfte sich im kreisenden Blute während des Lebens des Erkrankten die Ggw. von Methämoglobin spektroskopisch feststellen lassen; auch kann gehofft werden, in anderen Vergiftungsfällen oder bei schweren Blutveränderungen durch die spektroskopische Betrachtung des Ohrs während des Lebens

Änderungen des Blutfarbstoffes in seinem spektralen Verhalten zu erkennen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 32. 223—304. Sept. Berlin.) PROSKAUER.

S. Dezani, *Die Prüfung des Pepsins nach der offiziellen italienischen Pharmakopöe*. Vf. bespricht die Prüfungsvorschrift der italienischen Pharmakopöe u. vergleicht sie mit derjenigen anderer Pharmakopöen, schließlich schlägt er folgendes vor: 1. Nur eine Prüfung der proteolytischen Wirksamkeit vorzuschreiben und die Angabe anderer Rkk. zu unterlassen. 2. Die zur Eiweißverdauung nötige Menge Pepsin nicht über 0,1 g anzugeben. 3. Sich auf die Lsg. des Eiweißes zu beschränken. 4. Die HCl-Menge so zu erhöhen, daß sie 0,25% HCl beträgt. 5. Die Größe der verwendeten Eiweißwürfel festzusetzen. (Giorn. Farm. Chim. 58. 338—46. August. [23/4.] Turin. Mediz. u. Iatrochem. Lab. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

B. Schulze, *Vergleichende Fettbestimmungen nach der Ausschüttlungs- und Extraktionsmethode*. Berichterstatter erörtert die Ergebnisse von vergleichenden Unters., welche veranlaßt durch die Arbeit von B. SCHULZE, SCHLICHT u. BIALON (Landw. Vers.-Stat. 68. 451; C. 1908. II. 825) von den Versuchstationen Bonn, Breslau, Marburg, Möckern und Pommritz mit 3 getrockneten Schlempen u. 2 Hanfkuchen ausgeführt wurden. Hiernach hat die Extraktion nicht vorgetrockneter Substanz bei Trockenschlempen bis um 3% zu hohe Fettzahlen geliefert, während die Mittelzahlen bei Extraktion vorgetrockneter Substanz sowie bei Ausschüttlung vorgetrockneter und nicht vorgetrockneter Substanz besser übereinstimmen. Das Ausschüttungsverf. zeigte keine Vorzüge. Eine Behandlung wie bei den Melassegemischen gab ungleichmäßige Zahlen. Bei der Extraktion von Hanfkuchen nach dem Vortrocknen wurde meistens etwas weniger Fett gefunden, wie bei Ausschüttlung nicht vorgetrockneter Substanz. Eine Änderung der Verbandmethode für die Best. des Fettes in Futtermitteln kann daher nicht empfohlen werden. (Landw. Vers.-Stat. 71. 239—43. 12/8. Verhandl. d. 26. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. Köln. 20/9. 1908.) MACH.

E. Louise, *Über eine neue analytische Methode durch Mischbarkeitskurven; ihre Anwendung bei den Speiseölen*. (Vgl. LOUISE u. SAUVAGE, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 183; C. 1907. II. 1455.) Beim weiteren Studium der l. c. beschriebenen Methode machte Vf. die Erfahrung, daß die Mischbarkeitskurve stark von der Feuchtigkeit des Öles und dem Wassergehalt des Acetons abhängig ist, u. daß es zur Erzielung genauer Resultate notwendig ist, mit trocknen Ölen und einem sich stets gleich bleibenden Aceton zu arbeiten. Die Unters. erstreckte sich auf 9 Proben Olivenöl und je 2 Proben Sesam-, Cotton- und Arachisöl. Bei den verschiedenen Proben ein u. desselben Öles sind die Mischbarkeitskurven nahezu parallel und einander sehr ähnlich. Die Kurven des Sesam- u. Cottonöles entfernen sich sehr von denjenigen des Olivenöles, während die Kurve des Arachisöles sich weniger von den letzteren unterscheidet. — Berechnet man die Temp. der Mischbarkeit als Funktion der in den betreffenden Substanzen enthaltenen Wassermenge, so kann man auf diese Weise den Wassergehalt, z. B. der Öle, bestimmen. — Die begrenzten Gemische von Aceton und Petroleum, sowie von Petroleum und absol. A. ermöglichen die Ausarbeitung einer neuen Methode der Alkoholometrie, der Prüfung des Petroleums, Anilins, Glycerins, verschiedener äth. Öle etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 284—86. [26/7.*]) DÜSTERBEHN.

L. Laband, *Beiträge zum Nachweise einiger tierischen Fette in Gemischen mit anderen tierischen Fetten nach dem Polenskeschen Differenzverfahren*. Das von POLENSKE ausgearbeitete Verf. zur Best. der FF. und EE. führt in der Hand ver-

schiedener Versuchsansteller zu übereinstimmenden Werten, wenn die Vorschriften genau eingehalten werden. Auf Grund eines umfangreichen Untersuchungsmaterialies gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß das Verf., so weit die Erfahrungen reichen, wohl den *Nachweis von Rinderfett in Schweineschmalz* ermöglicht, für die Beurteilung der Reinheit von *Butter* jedoch nur im Zusammenhang mit den übrigen Konstanten ein Urteil gestattet und bei Butter mit mittleren oder hohen VZZ. oder REICHERT-MEISSLSchen Zahlen selbst bei hohen, über die von POLENSKE angegebene obere Grenzzahl hinausgehenden Differenzzahlen vorläufig nur bedingten Wert beizsetzt. (Vgl. auch FRITZSCHE, S. 53.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 289—99. 1/9. Bremen. Chem. Lab. des Beschauamtes für ausländisches Fleisch.)
RÜHLE.

J. F. Hoffmann, *Die Wasserbestimmung im Hopfen*. Zwecks Best. des Wasser-
gehaltes im Hopfen mit Hilfe des HOFFMANNschen Wasserbestimmers empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. 50,0 in einer Fleischhackmaschine zerissener Hopfen werden mit 400 cem Terpentinöl und 100 cem Toluol versetzt und mit mäßiger Flamme eines Bunsenbrenners auf 145—148° erhitzt, bis die Birne des Meßgefäßes ungefähr $\frac{3}{4}$ gefüllt ist. Die Flamme muß so reguliert werden, daß die Destillation in etwa 12 Minuten beendet ist. Die erhaltenen Werte sind befriedigend. (Wchschr. f. Brauerei 26. 460—61. 18/9. Berlin.)
BRAHM.

A. Job und Clarens, *Vereinfachter Typ eines Ureometers mit konstantem Volumen*. Vf. haben den leicht zerbrechlichen, etwas teuren App. von JOB (Journ. Pharm. et Chim. [6] 12. 417; C. 1900. II. 1212) in folgender Weise vereinfacht. Der im Original abgebildete App. besteht aus einem Hg-Manometer und einer 125 cem-Flasche mit eingeriebenem Glasstopfen, den man durch einen gut passenden, dreifach durchbohrten Gummistopfen ersetzt. Dieser Gummistopfen trägt die Röhre *a*, welche die Flasche mittels eines Gummischlauches mit dem Manometer verbindet, eine 2 cem-Pipette und die Röhre *c*, welche dazu dient, die Pipettenröhre mit dem Luftraum der Flasche in Verb. zu setzen, was durch einen mit einem Quetschbahn versehenen Gummischlauch durchgeführt wird. Das Manometer besteht aus einer U-förmigen Röhre, die an einem Holzgestell befestigt ist. Zwischen den beiden Schenkeln des Manometers ist ein vertikal verschiebbarer Maßstab angebracht.

Man gibt in die Flasche ein bestimmtes, stets gleiches Volumen Hypobromitlösung (z. B. 20 cem), füllt die Pipette durch Saugen mit der harnstoffhaltigen Fl., schließt den Quetschbahn u. setzt den Stopfen in den Flaschenhals, und zwar stets gleich tief ein. Man stellt jetzt den bei *c* offenen App. in ein Gefäß mit W. von der Temp. des Arbeitsraumes, wartet einige Zeit, verbindet dann den Gummischlauch der Röhre *c* mit der Pipette, öffnet den Quetschbahn, schüttelt die Flasche bis zum Aufhören der Gasentw., bringt den App. in das Kühlwasser zurück und liest den Druck ab. — Diesen Überdruck multipliziert man mit einem Koeffizienten und erhält so direkt den Harnstoffgehalt pro 1 Harn. Den Koeffizienten kann man durch 2—3 Bestat. mit einer Harnstofflg. von bekanntem Gehalt ermitteln oder auch aus dem frei gebliebenen Luftraum der Flasche und dem Fassungsvermögen der Pipette berechnen. So entspricht z. B. bei Verwendung einer 125 cem-Flasche, 20 cem Hypobromitlg. und 2,2 cem Harn jeder mm Überdruck genau 0,2 g Harnstoff pro 1 Harn. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 97—100. 1/8.) DÜSTERBEHN.

A. Job und Clarens, *Darstellung von Hypobromit aus Bromid für die Harnstoffbestimmung*. Vf. empfehlen, die Hypobromitlg. 5 Minuten vor dem Gebrauch durch Mischen von 20 cem Eau de Javelle mit 1 g KBr zu bereiten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 100—1. 1/8.)
DÜSTERBEHN.

Luigi Ermanno Cavazza, *Mikrochemische und physiologische Studien über die Tannine*. (Vgl. Separatdruck; C. 1908. II. 2045.) Es wurden folgende Tannate erhalten: Indium-, Lanthan-, Iridium-, Yttrium-, Palladium- und Certannate. Zur mikrotechnischen Unterscheidung eignet sich ferner AuCl_3 , das je nach der Konzentration der angewandten Lsg. verschiedene Prodd. liefert. Auch FeCl_3 kann zur Unterscheidung der Tannine verwendet werden. Wichtiger ist die Anwendung des *Ammoniummetavanadinats*, NH_4VO_3 . Tabellarisch werden die zur Unterscheidung dienenden Rkk. von *Brenzcatechin*, *Caffeetannin*, *Pyrogallol*, *Resorcin*, *Phloroglucin*, *Vanillin*, *Hydrochinon*, *Salicylsäure* mit FeCl_3 , NH_4VO_3 , KOH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ti_2CO_3 , $\text{NO}_2(\text{NO}_3)_2$, AuCl_3 u. PdCl_2 zusammengestellt.

Weitere Verss. bezwecken, quantitativ den Gehalt der Blätter und Zweige von Eiche, Kastanie, Tamariske und Tanne an Tanninen festzustellen. Ein Minimum konnte bei Sonnenaufgang, ein Maximum gegen 4 Uhr nachmittags beobachtet werden. Im Mai findet eine Abnahme des Gehaltes der Blätter an Tanninen statt; im September läßt sich ein Maximum feststellen. Für den Tanningehalt in Zweigen kamen außerdem Ende Dezember und Juli als Zeiten eines Maximums in Betracht. Für viele Monate scheint die Menge des Tannins der Blätter in umgekehrtem Verhältnis zu derjenigen der Zweige zu stehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 59—64. 10/6. [Jan.] Bologna.)

BUGGE.

J. Marcusson, *Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel*. Als Mittel zum Verscheiden von Terpentinöl kommen hauptsächlich in Betracht Benzin, Kienöl, Harzessenz, Benzol und seine Homologen, Tetrachlorkohlenstoff und regeneriertes Terpentinöl. Zusatz von *Benzin* (D. 0,73—0,80; $n_D = 1,419$ —1,450) erkennt man an der Erniedrigung der D. und des n_D des Terpentinöles; ist der Zusatz nur gering, so bestimmt man entweder die Brechungsindices der einzelnen Fraktionen des zu prüfenden Öles oder nach UTZ den n_D der nach dem HERZFELDSchen H_2SO_4 -Verf. erhältlichen, in H_2SO_4 unl. Anteile. *Kienöl*zusatz verrät sich nach HERZFELD durch alsbaldige Bräunung eines eingeführten Stückchens Kalis; verharzte Öle müssen vor der Prüfung rektifiziert werden. Bis zu 10% herab wird Kienöl ferner, wenn auch nicht immer mit sicherem Ergebnis, nach dem gleichen Autor durch Auftreten einer gelbgrünen Färbung beim Schütteln des zu prüfenden Öles mit wss. schwefeliger Säure nachgewiesen. *Harzessenz* verrät sich durch niedrigen Siedebeginn (unter 150°) und durch das Eintreten der von GRIMALDI (Chem.-Ztg. 31. 1145; C. 1908. I. 175) angegebenen Farbenrk. *Benzol* und seine Homologen (*Toluol*, *Xylol*), *Solventnaphtha* (D.¹⁵ 0,869—0,882; $n_D^{15} = 1,498$ —1,501) und *Schwerbenzol* (D.¹⁵ 0,933; $n_D^{15} = 1,525$) erniedrigen die Bromzahl des Terpentinöles und lassen sich im ursprünglichen, nicht nach HERZFELD oder UTZ mit H_2SO_4 vorbehandelten Terpentinöl scharf durch ihren hohen n_D , zum Teil auch durch ihre höhere D. nachweisen; bei Ggw. nur geringer Mengen destilliert man fraktioniert und prüft die einzelnen Fraktionen, von denen die erste, wenn Bzl. vorliegt, entsprechend niedrig siedet, auf ihren n_D . Bei reinem Terpentinöl nimmt der Brechungsindex ganz allmählich zu, und der Unterschied zwischen dem n_D der ersten und der letzten Fraktion ist nur gering; bei Ggw. von Benzol-KW-stoffen ist er bei der ersten Fraktion stets höher als bei den nächstfolgenden, bei Schwerbenzol weisen auch die höhersd. Fraktionen sehr hohe Indices auf. *Tetrachlorkohlenstoff* läßt sich qualitativ durch die BEILSTEINSche Probe und durch die Auscheidung von KCl nachweisen, wenn man das Öl mit alkoh. KOH kocht; die sorgfältige fraktionierte Dest. ergibt niedrigsd. Anteile, die spezifisch schwerer sind als W. Die zugesetzte Menge erfährt man aus einer Chlorbest. nach CARIUS. *Regeneriertes Terpentinöl* ist solches, das als Nebenprod. bei der Darst. künstlichen Camphers aus amerikanischem Terpentinöl gewonnen wird; es enthält außer Pinen

Umwandlungsprodd. dieses KW-stoffs, wie Limonen, Terpinen, Terpinolen und wohl auch Cymol, und unterscheidet sich in der Regel von unverändertem Terpentinöl durch höheres Brechungsvermögen, niedrigere Bromzahl, größeren Gehalt an in H_2SO_4 unl. Anteilen und weit höheren Kp. (im wesentlichen zwischen 170 und 175°), manchmal auch durch vermindertes Drehungsvermögen. Verdacht auf Ggw. regenerierten Terpentinöles liegt, wenn andere Zusätze, wie Kienöl, Bzn. etc., ausgeschlossen sind, dann vor, wenn nicht 75—80% des betreffenden Öles bis 162° übergehen.

Von allen angeführten Mitteln wird Benzin am häufigsten zur Verfälschung von Terpentinöl verwendet. Die quantitative Best. dieses Körpers wurde früher nach dem von BURTON herrührenden HNO_3 -Verf. ausgeführt, wobei man sich des von HERZFELD konstruierten App. bediente; an Stelle dieses Verf. trat dann das von HERZFELD ausgearbeitete H_2SO_4 -Verf., das aber nach Erfahrungen des Vfs. zwei erhebliche Fehlerquellen aufweist, denn erstens zeigen manche Terpentinöle nach der vorhergehenden doppelten Behandlung mit H_2SO_4 erheblich größere Abscheidung, als HERZFELD angibt, und zweitens wird bei der Behandlung mit H_2SO_4 nicht allein Terpentinöl, sondern auch das in der Mischung etwa enthaltene Bzn. beträchtlich angegriffen. Am besten bewährt hat sich, worauf Vf. schon hingewiesen hat (vgl. C. 1908. II. 206), das abgeänderte BURTONsche HNO_3 -Verf., wonach man die HNO_3 bei -10° auf das Öl einwirken läßt; da es aber ebenso wie das H_2SO_4 -Verf. den Mangel hat, zu niedrige Werte für den Benzingealt zu liefern, denn die aromatischen und olefinischen Bestandteile der Benzine gehen ebenfalls in die HNO_3 über, so muß man nach Erfahrung des Vfs. in folgender Weise arbeiten: Man läßt 10 ccm des zu prüfenden Öles in einem vom Vf. in Gemeinschaft mit G. WINTERFELD konstruierten App. (s. folgendes Ref.) in 30 ccm HNO_3 (D. 1,52), die auf -10° abgekühlt sind, unter Umschütteln im Laufe von $\frac{1}{3}$ —1 Stde. eintropfen; nach beendeter Rk. füllt man mit gekühlter konz. HNO_3 nach, so daß das unangegriffene Bzn. in den graduierten Halsteil des App. gelangt, wo nach Erwärmung auf Zimmertemp. sein Volumen abgelesen werden kann. Wenn dies geschehen, gießt man die in einem Scheidetrichter abgetrennte salpetersaure Lsg. in 150 ccm W., erwärmt $\frac{1}{4}$ Stde. lang im sd. Wasserbade und schüttelt nach dem Erkalten mit etwa 100 ccm Ä. aus; die abgetrennte äth. Lsg. wird einige Male mit W., dann mit Kalilauge (50 g KOH in 500 ccm W. und 50 ccm A.) und abermals mit W. gewaschen, mit etwas $CaCl_2$ getrocknet u. endlich vom Ä. befreit. Der nach Entfernung des Ä. nur noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte, rotbraune, ölige Rückstand — ein Gemisch aromatischer Nitroverb. — wird gewogen und das Gewicht unter Zugrundelegung einer mittleren D. von 1,15 für das Gemisch in ccm umgerechnet, die den direkt abgelesenen ccm für Bzn. hinzuzuzählen sind. Nach den vom Vf. mitgeteilten Versuchsergebnissen wichen die nach diesem Verf. gefundenen Werte von dem wahren Benzingealte um höchstens 2,6% ab. Nach Angabe des Vfs. ist es sogar möglich, nach diesem Verf. bis zu einem gewissen Grade auch die Art — nicht aber auch stets die Herkunft — des in einer Mischung mit Terpentinöl vorliegenden Benzins (Kp. 100—180°) zu ermitteln. Man bestimmt dazu die D. des in HNO_3 unl. Anteiles und ferner, wieviel Prozente des Gesamtbenzins der in HNO_3 l. Anteil ausmacht; D. 0,72—0,73 läßt auf amerikanisches, 0,74—0,75 auf galizisches oder rumänisches, 0,76—0,77 auf indisches und 0,78 auf russisches Bzn. schließen, während sich von amerikanischem oder russischem Bzn. 8—10%, von galizischem und rumänischem 15—20%, von indischem 22% und mehr in HNO_3 lösen. Die Best. der Art des Bzn. ist jedoch stets dann unsicher, wenn die Mischung nur geringe Mengen dieses Körpers enthält. (Chem.-Ztg. 33. 966—67. 14/9. 978—79. 16/9. 985—87. 18/9. Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt.)

HELLE.

J. Marcusson und G. Winterfeld, Apparat zur Bestimmung von Mineralöl in Terpentinöl. Ein etwa 100 ccm fassendes Glaskölbchen, in dessen engen, genau geteilten und mit der äußeren Umgebung kommunizierenden Hals ein Tropftrichter von 10 ccm Inhalt eingeschliffen ist. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. **33.** 987. 18/9.)
HELLE.

Holde, Erfahrungen mit Normalbenzin und Asphaltbestimmungen in dunklen Mineralölen. Zur Ausführung der Asphaltbest. in dunklen Mineralölen war im Einvernehmen mit dem Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik ein „Normalbenzin“ geschaffen worden (vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West **25.** 209; **26.** 281), das von ungesättigten u. Benzolkohlenwasserstoffen (also asphaltlösenden) möglichst frei, einheitlich zusammengesetzt, von D. 0,695 bis 0,705 und den Siedegrenzen 65—95° sein sollte (über 95° dürfen höchstens 5%, sd.). Der Vf. berichtet über dreijährige Erfahrungen mit diesem Normalbenzin (vgl. auch HOLDE, EICKMANN, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West **25.** 150; C. **1907.** II. 1124) u. über die Entstehungsgeschichte des Normalbenzins. Er gibt in Tabellen die Best. des Asphaltgehaltes in schwerem Wietzer Rohöl I/1012 mit Benzin von D. etwa 0,70 bei +15°. Danach zeigen die beglaubigten Benzine nur geringe Unterschiede in der Menge des ausgeschiedenen Asphalts, wenn zu gleicher Zeit ausgeführte Best. verglichen werden. Dagegen zeigen ältere Best. (von 1905 u. 1906) erheblich niedrigere Werte im benzinunl. Asphalt, der allmählich beim Stehen des Rohöles anzuwachsen scheint, durch physikalische Umlagerungen oder durch Zusammenschluß ungesättigter Verb. zu höher molekularen in Bzn. wl., auch von ungesättigten Verb., die in den aus Mineralschmierölen abgeschiedenen Harzen enthalten sind. Auch Verss. über Veränderungen des Asphaltgehaltes von Zylinderölen in einer CO₂-Atmosphäre weisen auf eine derartige Anreicherung durch Zusammenschluß von ungesättigten Anteilen hin. Vielleicht ist die abgeschiedene Asphaltmenge auch beeinflußt vom Ausflockungszustand, in welchem sich jeweilig die im Überschuß vorhandenen Asphaltteile befinden. Die sich ausscheidenden Asphaltstoffe sinken langsam zu Boden, daher kann das Öl am Boden der Fässer öfter einen höheren Gehalt an in Bzn. oder A.-Ä. unl. Asphalt zeigen, als das Öl in den oberen Schichten. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West **27.** 143—48. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde. Abt. 6 für Ölprüfung.) BLOCH.

Hans Wrede, Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Aufnahmefähigkeit von Fasern für Farbstoffe. Man knetet Fasermaterial mit 25 g Trockengehalt stark durch, quirlt mit 500 ccm W. zu einem Brei an, fügt 200 ccm einer 1% ig. Farbstofflg. zu, füllt mit W. zu 1 l auf, schüttelt gut durch, läßt 1 Stde. stehen u. filtriert. Im Filtrat bestimmt man den Farbstoffgehalt colorimetrisch; andererseits kann man die gefärbten, getrockneten Fasern mit ebenso behandeltem Material vergleichen — Farbstoffmenge, Konzentration der Lsg., Temp. und Einwirkungs-dauer lassen sich variieren. Methylenblau u. ein substantiver Farbstoff nebeneinander lieferten Resultate, die für die Beurteilung von Cellulosefasern bei Versuchskochungen wertvolle Anhaltspunkte gaben. Die Methode ermöglicht besonders auch die Unterscheidung an Fasern verschiedenen Bleichgrades. (Chem.-Ztg. **33.** 970. 14/9.)
HÖHN.

Technische Chemie.

Giovanni Morselli, Die Chemie als nationalökonomischer Faktor und als Element der sozialen Entwicklung. Vortrag in der Gesellschaft zur Förderung u. zum Schutz der italienischen chemischen Industrie. — Überblick über die Entw. der

chemischen Industrie, mit besonderer Berücksichtigung spezieller Zweige der Technik. (Boll. Chim. Farm. Erg.-Sep. 23 SS. [4/6. 1908.*] Mailand.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Lepsius, *Die Elektrolyse in der chemischen Großindustrie*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2892—2916. 25/9. [13/3.*]) JOST.

William George Toplis, *Fortschritte der Trinkwasserreinigung in Philadelphia*. Die Arbeit enthält Mitteilungen über die Reinigung des Trinkwassers von organischen Stoffen durch Sedimentation u. Fällung u. speziell über die in Philadelphia im großen ausgeführten Methoden. Diese bestehen darin, daß man das W. erst in offenen Bassins sedimentieren läßt, dann durch Schnellfilter zur Vorfiltration schiebt, um den Rest der Schwebeteilchen zurückzuhalten. Von hier gelangt das W. in gedeckte Hauptfilter (Feinfilter) zur bakteriologischen Reinigung. Vf. beschreibt die Erneuerung der Filter, das Waschen ihres Sandes und gibt die Kosten des Verf. an. Die Filtrate werden chemisch und bakteriologisch kontrolliert. (Amer. Journ. Pharm. 81. 220—27. Mai. [20/4.] Philadelphia.) PROSKAUER.

H. v. Kéler, *Anorganische Großindustrie*. Bericht über die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der Industrie des Schwefels, der Schwefelsäure nach dem Kammer- u. Kontaktverf., der Sodadarst. nach dem LE BLANCschen und SOLVAYschen Verf., der Fabrikation der Ätzalkalien u. der Staßfurter Industrie, von Sulfat und HCl, Cl, HNO₃, NH₃, Cyan u. Cyanverbb, Carbiden und Siliciden, H₂O₂ und Persalzen, Hydrosulfiten, Verbb. der Erdalkalien u. Schwermetalle, sowie Stickstoffwasserstoffsäure. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1396—1406. 9/7. 1445—51. 16/7. Köln. [27/3.* u. 19/4.]) BLOCH.

F. Schönfeld und M. Hardeck, *Der Schwand bei der Gärung*. Durch ihre Verss. konnten Vf. nachweisen, daß die bei der Gärung eintretende Schwundung erheblich niedriger ist, als allgemein in der fachwissenschaftlichen Literatur (3—4,5%) angegeben oder von Praktikern (4—7%) gerechnet wird. Die Verss. wurden mit der niedrigvergärenden D-Hefe u. der hochvergärenden K-Hefe in 60 hl-Bottichen angestellt, und betrug der Schwand bei mittlerer Vergärung 1,4%, bei Hefe mit hoher Vergärung 2%. Die Vermehrung gegenüber den in 20 hl-Bottichen gefundenen Resultaten beruht auf der stärkeren Lüftung. Eine Verminderung des Gesamtvolumens bei der Gärung findet nach den Verss. der Vf. nicht statt. Zur Volumenbest. diente ein Winkeleisen, dessen kurzer Schenkel auf den Bottichrand aufgelegt wird, während der längere, mit einer feingeteilten, in Millimeterabstand markierten Skala versehene Schenkel in das Bier hineingetaucht wird. (Wechschr. f. Brauerei 26. 437—38. 11/9.) BRAHM.

Victor Henri und Joseph Schnitzler, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die Essiggärung des Weines*. Die unter Verwendung einer Hanauer Quecksilberquarzlampe ausgeführten Verss. ergaben, daß die ultravioletten Strahlen die Essiggärung des Weins aufheben. Die Ggw. von Luft ist für die Wrkg. der ultravioletten Strahlen notwendig; wirksam sind nur die äußersten Strahlen von weniger als 3021 Å Wellenlänge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 312—14. [26/7.*]) DÜSTERBEHN.

Carl G. Schwalbe, *Die Färberei im Jahre 1908*. Jahresbericht über die Fortschritte der Bleicherei und Färberei der Gespinnstfasern mit einer kurzen Besprechung einiger einschlägiger neuerer Arbeiten analytischer und wissenschaftlicher Natur. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 129—37. Septbr. Darmstadt.) HENLE.

L. E. Andés, *Pflanzenleime*. Hierunter versteht man mehr oder weniger dickflüssige Prodd. zum Ersatz für tierischen Leim, Stärkekleister und ähnliche Klebmittel, die, ohne mit W. verd. zu werden, stets gebrauchsfertig sind, nicht verderben und sich zum Kleben, sowie als Farbenbindemittel eignen. Sie werden in der Regel aus Stärke oder Cerealienmehl hergestellt. Man verfährt zu ihrer Darst. meist so, daß man die Stärke oder auch Mehl mit W. zu einer gleichmäßigen M. verarbeitet, dann ein Aufschließungsmittel (Alkalien, Alkalicarbonate, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Manganchlorür etc.) zufügt und alles mit Rührwerk tüchtig durcharbeitet, wonach man die zur richtigen Konsistenz erforderliche Menge W. beigibt oder auch erhitzt und dann durch geeignete Rührvorrichtung längere Zeit durcharbeitet. Alle mit Alkalien hergestellte Pflanzenleime zeigen alkal. Rk., die durch Zusatz von SS. beseitigt werden muß, da sonst sowohl die zu klebenden Substanzen (Papier etc.), als auch die mit dem Leim zu vermischenden Farben ungünstig beeinflusst werden. Ein Pflanzenleim ist nur dann brauchbar, wenn er nach dem Trocknen feste Schichten von homogener Beschaffenheit, nicht aber Stärke in kaum veränderter Form zurückläßt. Vf. gibt Vorschriften zur Darst. von Pflanzenleim mit a) $MgCl_2$, b) $CaCl_2$, oder $MnCl_2$, c) $NaOH$, d) Alaun, ferner beschreibt Vf. die Herst. von Pflanzenleim unter Verwendung von tierischem Leim, bezw. von Harz oder Harzseife, doch muß bezüglich dieser technischen Rezepte auf das Original verwiesen werden. (Seifensieder-Ztg. 36. 1081. 8/9. u. 1105—6. 15/9.) ROTH-Cöthen.

Edmund Stiasny, *Über negative Adsorption und die Bestimmung der Schwellwirkung von Säuren auf Hautpulver und Blöße*. (Vortrag in der Sitzung der österr. Sektion des I. V. L. I. C. am 11/6. 1909.) Durch viele Gründe wird die Auffassung gestützt, daß die Gerbwirkg. ein Adsorptionsvorgang ist, bei dem ein kolloid gel. Stoff durch die Blöße aufgenommen und durch sekundäre Vorgänge unauwaschbar gemacht wird. Es scheint, daß die Übergangsglieder zwischen den reinen Kolloiden u. den reinen Krystalloiden reichlich adsorbiert werden u. als gerbende Substanzen wertvoll sind. Reine Kolloide sind hierzu wegen des vielfach beobachteten Mangels jeglicher Adsorbierbarkeit nicht geeignet; z. B. wird das Hydrosol des $Fe_2(OH)_3$, und nach HERZOG u. ADLER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2 S. 3; C. 1908. I. 1433) auch Eieralbumin, von Hautpulver nicht adsorbiert; wohl aber nimmt der oberflächenwirksame Stoff von dem Lösungsmittel auf, so daß die zurückbleibende Lsg. erhöhte Konzentration zeigt. In einem solchen Falle wird von negativer Adsorption gesprochen. Nach HERZOG (l. c.) kann diese Erscheinung nur ein quellbarer Stoff liefern, der mit einer semipermeablen Membran umgeben ist, wie er dies für chromiertes Hautpulver annimmt, mit dem HERZOG und ADLER ihre Verss. ausführten. Diese Anschauung ist aber, wie Vf. durch Verss. nachweist, nicht richtig, da weißes Hautpulver, ein stofflich einheitliches Material, mit Eieralbuminlsg. auch, u. zwar in erhöhtem Maße, negative Adsorption zeigt. Durch weitere Verss., die eingehend beschrieben werden (cf. Original!), wurde die Schwellwirkung von SS. (H_2SO_4) auf Hautpulver mittels der negativen Adsorption studiert. Den Verss. liegt die Annahme zugrunde, daß bei Ggw. von SS. das Hautpulver (weißes) einer Albuminlsg. mehr W. entziehen würde, als bei Abwesenheit von SS., und daß sich dann aus der Konzentrationserhöhung der Lsg. die Menge des aufgenommenen W. und damit der Schwellungsgrad ermitteln ließe; gleichzeitig konnte durch Titration die Säureadsorption festgestellt werden. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß die Wasseraufnahme nicht in dem erwarteten Maße größer ist, als bei Abwesenheit von SS., ferner, daß bei zunehmender Konzentration der S. ($1/100$ — $1/20$ -n.) die Schwellung zunimmt, daß sie aber bei weiterer Zunahme ($1/10$ — $1/1$ -n. H_2SO_4) deutlich wieder abnimmt.

Diese mit Hautpulver erhaltenen Ergebnisse lassen sich, wie weitere Verss. mit H_2SO_4 und Essigsäure mit Blöße ergeben haben, nicht auf Blöße übertragen, da hierbei strukturelle Momente, die sich durch Beeinflussung der Capillarwrkg. geltend machen müssen u. bei Hautpulver ausscheiden, mitzuspielen scheinen. Die Ergebnisse dieser Verss. sind, daß stärkere SS. ($\frac{1}{1}$ — $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 u. $\frac{1}{1}$ — $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure) eine Schrumpfung der Blöße veranlassen. Bei abnehmender Konzentration tritt Abnahme der Schrumpfung, dann beginnende und zunehmende Schwellung bis zu einer Grenze ($\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 u. $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure) ein, über die hinaus die Schwellung stetig wieder abnimmt. Da die Schwellung der Blößenstücke zu sehr von der Textur des einzelnen Stückes abhängt, so daß genügend übereinstimmende Doppelbestat. nie erhalten werden, so wurde von einer Fortführung der Verss. abgesehen. (Der Gerber 1909; Collegium 1909. 302—4. 28/8. 313—18. 11/9.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 213471 vom 13/5. 1908. [1/10. 1909].

Ewald Herzog, Barmen, *Verfahren zur Erhöhung der Haltbarkeit mit Zinnchlorid erschwerter Seide*. Dem Farbbad oder dem Avivagebad oder auch beiden wird *unterschwefligsaures Natrium* oder ein anderes l. unterschwefligsaures Salz zugesetzt. Hierdurch wird die schädliche Wirkung der Zinnerschwerung fast vollkommen aufgehoben.

Kl. 8m. Nr. 213472 vom 3/1. 1906. [29/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 168395 vom 14/1. 1904; vgl. C. 1906. I. 1197.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung einer dauernd haltbaren, ohne weitere Zusätze unmittelbar zur Führung der Gärungsküpen verwendbaren Paste mit reduziertem Indigo*. Die Abänderung des durch Patent 168395 geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von *Indigo* hier reduzierten Indigo (*Indigweiß*) mit den gebräuchlichen Küpengärungsmitteln und alkal. wirkenden Substanzen, wie Alkalien und Erdalkalien, anteigt. Hierdurch wird erzielt, daß man bei der Anwendung der Paste in der Färberei sofort eine Küpe erhält, ohne daß der Gärungsprozeß abgewartet werden muß. Der Zusatz von Gärungsmitteln zur Paste ist auch in diesem Fall erforderlich, um den durch die Luftoxydation aus der Küpenflotte sich ausscheidenden Indigo wieder zu reduzieren.

Kl. 8m. Nr. 213473 vom 5/6. 1908. [29/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von gelben Färbungen auf der ungebeizten pflanzlichen Faser*. *Dibenzoyl-1,5-* und *-1,8-diaminoanthrachinon* haben die Eigenschaft, die pflanzliche Faser nach der Küpenfärbemethode in schönen u. echten, goldgelben Nuancen anzufärben.

Kl. 8m. Nr. 214038 vom 15/10. 1908. [30/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204442 vom 9/10. 1907; vgl. C. 1909. I. 230.)

Richard vom Hove jr., Burscheid, Louisenthal, *Verfahren zur Nachbehandlung von Färbungen mit Sulfinfarbstoffen*. Das Verf. des Hauptpatents ist nicht nur für Schwarz, sondern auch für Blau, Braun und andere mit *Sulfinfarben* hergestellte Färbungen anwendbar. Es hat sich bei allen untersuchten Sulfinfarben wie *Immedialbraun*, *Immedialbordeaux*, *Katigenindigo*, *Schwefelbraun* usw., bewährt.

Kl. 8m. Nr. 213581 vom 9/10. 1907. [1/10. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung hell- bis dunkelbrauner Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.* Das Verf. zur Erzeugung hell- bis dunkelbrauner Färbungen auf Pelzen, Haaren, Federn u. dgl. besteht darin, daß man diese mit Chrom-, Kupfer-, Chrom- und Kupfer- oder Kupfer- und Eisenbeizen behandelten Stoffe mit Lsgg. der nicht-substituierten o-Diamine des Benzols und Toluols, zweckmäßig unter Zusatz von Oxydationsmitteln, behandelt. In der Patentschrift sind die Färbungen mit 1,2-Diaminobenzol, 2,3-Diaminotoluol und 3,4-Diaminotoluol angeführt.

Kl. 8n. Nr. 213474 vom 27/3. 1908. [29/9. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Atzen von Thioindigo- und Indigofarbstoffen.* Es hat sich gezeigt, daß man mit Hilfe von Zinnoxidul bei Ggw. eines Alkalis die mit Farbstoffen der Thioindigo- und Indigo-gruppe auf Baumwolle erzeugten Färbungen, z. B. selbst dunkle Indigofärbungen, ätzen kann. Das vorliegende Verf. eignet sich für Weiß- und Buntätzen, wozu letztere man durch Zusatz von Farbstoffen erzielt, die gegen das angewandte Reduktionsmittel widerstandsfähig sind, wie z. B. Indanthren- oder Schwefelfarben. Ein Zusatz von Zinkoxyd zur Druckfarbe oder von Formaldehyd zum Abziehbad erhöht die Ätzwirkung.

Kl. 12h. Nr. 213710 vom 10/10. 1907. [4/10. 1909].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren und Einrichtung zur Hintereinanderschaltung von Flammenbogen für Gasreaktionen.* Unter Verwendung eines hochgespannten, die Flammenbildung einleitenden Hilfsstromes werden alle Flammen bis auf eine durch den besonderen Hochspannungsstromkreis überbrückt.

Kl. 12o. Nr. 212908 vom 16/11. 1906. [28/9. 1909].

Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von Borneol aus Isoborneol und dessen Estern.* Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß die Ausbeute an Borneol beim Erhitzen von Isoborneol mit Alkalimetall und einem indifferenten Lösungsmittel mit steigender Temp. zunimmt, und daß eine vollständige Umlagerung des Isoborneols in Borneol erreicht wird, wenn Isoborneol mit Alkalimetallen in Toluol, Benzin oder ähnlichen indifferenten Lösungsmitteln im Autoklaven etwa 15 Stdn. auf etwa 250—270° erhitzt wird. An Stelle von Natrium oder anderen Alkalimetallen kann man auch mit gleichem Erfolge Alkalialkoholate bei Ggw. von A. oder eines indifferenten Lösungsmittels anwenden, jedoch geht man dann mit der Temp. zweckmäßig noch etwas höher auf etwa 290—300°, um die Umlagerung im Verlauf eines Tages quantitativ zu gestalten. Bei diesen Rkk. ist es nicht nötig, die äquivalente Menge Alkalimetall, bezw. Alkoholat anzuwenden. Man kann auch Erdalkalimetalle, bezw. -alkoholate verwenden. Säureester des Isoborneols, z. B. Isobornylacetat, kann man direkt mit Alkalialkoholat in Borneol umwandeln, wenn man ein Äquivalent Alkali und ein Äquivalent oder geringere Mengen Alkalimetall in alkoh. Lsg. anwendet.

Kl. 12o. Nr. 214042 vom 13/7. 1907. [1/10. 1909].

Joh. Herm. Lütkehermölle, Crefeld-Bockum, **Lambert Weitz** und **Georges Rée**, Brüssel, *Verfahren zur Darstellung von Isobornylestern aus Pinenhalogenhydrat.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Einw. von metallischem Zink auf Pinenhalogenhydrat in Ggw. von organ. SS. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Isobornylacetat und von Isobornylbenzoat. Diese Ester sollen zu Isoborneol, zwecks Gewinnung von Campher verseift werden.

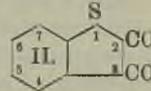
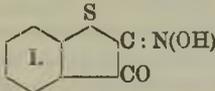
Kl. 12o. Nr. 213371 vom 6/12. 1907. [30/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 208634 vom 11/7. 1907; vgl. C. 1909. I. 1520.)

Walther Schoeller und Walther Schrauth, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung der Salze von Quecksilberfettsäuren und der entsprechenden Anhydride*. Das im Hauptpatent beschriebene Verf. zur Darst. von α -substituierten Quecksilberfettsäuren bleibt auch anwendbar, wenn statt der dort benutzten Ester die Salze von Malonsäure oder Monoalkylmalonsäuren in alkal. Lsg. für die Kondensation mit Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalz verwandt werden. Die in der Wärme entstehende Lsg. ergibt alsdann beim Ansäuern unter lebhafter Kohlensäureabspaltung α -quecksilbersubstituierte Fettsäuren. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Oxyquecksilberessigsäureanhydrid (aus Malonsäure) und α -Oxyquecksilberbuttersäureanhydrid (aus Äthylmalonsäure).

Kl. 12o. Nr. 213458 vom 5/11. 1906. [2/10. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen, seinen Homologen und Derivaten dieser Verbindungen*. Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von salpetriger S. auf 3-Oxy-(1-)thionaphthen eine chinongelbe stickstoffhaltige Substanz entsteht, welche wahrscheinlich die Konstitution (I.) besitzt und daher das 2 Isonitrosoderivat oder das 2-Oxim von 2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen (II.) darstellt. Durch Verseifung des Oxim wird das 2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen selbst erhalten. Es ist zweckmäßig, das Oxim nicht direkt zu verseifen, sondern es zunächst durch Behandlung mit Reduktionsmitteln in die entsprechende Aminoverb. überzuführen



und diese dann durch Oxydationsmittel in das 2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen umzuwandeln. Es ist hierbei nicht erforderlich, das Oxim in isolierter Form anzuwenden, sondern man kann die aus 3-Oxy-(1-)thionaphthen und salpetriger S. entstehende Reaktionsmasse direkt zur Überführung in das Diketodihydrothionaphthen verwenden. Analog wie das 3-Oxy-(1-)thionaphthen verhalten sich seine Homologen und Derivate. 2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen-2-oxim [2-Isonitroso-2,3-diketodihydro-(1-)thionaphthen] bildet langgestreckte, seidenglänzende, weiche Prismen; F. 168°; in h. W. zll., in k. W. wl. In A., Eg., Aceton, Bzl. und Ä. ll. Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot, durch W. unverändert fällbar. Lsg. in verd. Sodalsg. goldgelb. Essigsäureanhydrid gibt ein gelbes, alkal. Acetylderivat (F. 168°); Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. ein Phenylhydrazon (weiche, braungelbe Prismen, F. 154°).

5-Methyl-2-isonitroso-2,3-diketodihydro-(1-)thionaphthen (aus 5-Methyl-3-oxy-(1-)thionaphthen) schm. bei 185°. — 5-Chlor-2-isonitroso-2,3-diketodihydro-(1-)thionaphthen (aus 5-Chlor-3-oxy-(1-)thionaphthen) schm. bei 188°.

2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen (aus dem 2-Oxim) kristallisiert aus W. oder besser aus Essigsäure in orangegelben Prismen, F. 118°; in Eg., Aceton, Bzl., A. und Lg. ll. Lsg. in konz. Schwefelsäure orange. In Sodalsg. erst in der Wärme l. Phenylhydrazin gibt in essigsaurer Lsg. ein Phenylhydrazon (feine, orangegelbe Prismen, F. 162°); Anilin liefert ein hellbraunes Prod. vom unscharfen F. 80°. — 5-Methyl-2,3-diketodihydro-(1-)thionaphthen bildet rotgelbe Prismen, F. 143—144°. — 5-Chlor-2,3-diketodihydro-(1-)thionaphthen kann aus Essigsäure als gelbes Krystallpulver, F. 148—149°, erhalten werden.

Kl. 12o. Nr. 214040 vom 21/6. 1908. [1/10. 1909].

Georg Muth, Langen b. Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure neben Kryolith*. Das Verf. zur Herst. von Oxalsäure neben Kryolith ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder Alkalioxalate in einer Lsg. von Tonerdesulfat auflöst u. diese Lsg. mit wss. oder gasförmiger Fluorwasserstoffsäure behandelt; oder daß man Alkalioxalate mit anderen Tonerdeverbb. als den obengenannten, beispielsweise mit Tonerdehydrat, bei Ggw. von W. vermischt u. auf die Mischung Fluorwasserstoffsäure einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 214041 vom 5/12. 1905. [2/10. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von formaldehydhydroschwefligsaurem Zink*. Aus Formaldehyd u. schwefeliger S., bezw. aus formaldehydschwefeliger S. entsteht beim Erhitzen mit Zinkstaub auf etwa 100°, bezw. bei mehrtägigem Durchrühren bei gewöhnlicher Temp. ein wl. Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure. Es hat sich nun gezeigt, daß man die Umsetzung so leiten kann, daß als Endprod. das ll. Zinksalz der formaldehydhydroschwefeligen S. entsteht. Dieses erhält man, wenn man die genannten Komponenten unter Kühlung oder bei gewöhnlicher Temp., bezw. unter Vermeidung stärkeren Erhitzens nur so lange aufeinander einwirken läßt, als noch keine nennenswerte Abscheidung des wl. Formaldehydzinksulfoxylats erfolgt. Die Arbeitsweise der Patente 202 825 und 202 826 (C. 1908. II. 1477) soll hierbei ausgenommen werden.

Kl. 12o. Nr. 214043 vom 12/7. 1908. [2/10. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten aus den Stickstoffderivaten der Methylen-sulfoxylate*. Die Ausgangsprod. dieses Verf., die Stickstoffderivate der Methylen-sulfoxylate, sind diejenigen Prodd., welche sich bei der Reduktion der Einwirkungsprod. von Ammoniak oder Stickstoffbasen auf formaldehydschweflige Salze bilden (vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1078; C. 1905. I. 990), und diejenigen wahrscheinlich zum Teil identischen Prodd., welche bei der Einw. von Ammoniak oder Stickstoffbasen auf Formaldehydsulfoxylate sich bilden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1078—79, und Pat. 185 689; C. 1907. II. 760). Es wurde gefunden, daß man diese Prodd. in Formaldehydsulfoxylate umwandeln kann durch Behandeln mit Formaldehyd.

Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von wl., basischem Formaldehydsulfoxylat aus dem Reduktionsprod. von aminomethylenschwefeliger S. mit Zinkstaub und SS.

Kl. 12o. Nr. 214150 vom 28/3. 1908. [5/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205 195 vom 17/5. 1907; vgl. früheres Zus.-Pat. 205 913; C. 1909. I. 702.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nitrohalogenanthrachinonen*. Die Abänderung des durch Pat. 205 195 geschützten Verf. zur Darst. von Halogenanthrachinonen besteht darin, daß man anstatt der Anthrachinonsulfosäuren hier zwecks Darst. von Nitrohalogenanthrachinonen Nitroanthrachinonsulfosäuren in Ggw. von W. mit Halogenen behandelt.

1-Chlor-5-nitroanthrachinon (aus 1,5-nitroanthrachinonmonosulfosaurem Natrium) kristallisiert aus Eg. in hellgelben Nadeln; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, beim Erhitzen mit Borsäure rot; Lsg. in Pyridin + Methylamin beim Erwärmen rot; Lsg. in p-Toluidin nach längerem Kochen rotviolett. 1,6-, 1,7- und 1,8-Nitrochloranthrachinon geben gleichfarbige Lsgg. wie die 1,5-Verb.

Kl. 12o. Nr. 214151 vom 3/5. 1907. [4/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198852 vom 27/4. 1905; vgl. C. 1908. II. 121.)

(Der zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz.

Patentanmeldung vom 27/7. 1906 gewährt.)

Société Pagès Camus et Cie, Paris, Verfahren zur Darstellung von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base. Die Abänderung des durch Pat. 198852 geschützten Verf. zur Darst. von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Überleiten der rohen Holzessigsäuredämpfe über die erhitzte Base unter Anwendung einer die Reaktionstemp. wesentlich erniedrigenden Druckverminderung ausführt.

Kl. 12o. Nr. 214152 vom 9/5. 1907. [4/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189852 vom 27/4. 1905; früheres Zus.-Pat. 214151; vgl. vorstehend.)

Société Pagès Camus et Cie, Paris, Verfahren zur Darstellung von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base. Als Träger für die reagierenden Stoffe werden Metalle angewendet; vorzugsweise werden die Acetate auf der Oberfläche der Metalle erzeugt. Es empfiehlt sich, bei der Ausführung des Verf. die Holzessigdämpfe, bevor sie in die Reaktionsräume eintreten, zu überhitzen. Ferner ist es zweckmäßig, hinter dem Vakuum, in dem die Zers. der Acetate u. die B. des Acetons stattfindet, die Verdichtung des Acetons unter vermehrtem Druck vorzunehmen, da hierdurch die Leistungsfähigkeit der Kondensationsapp. erhöht wird.

Kl. 12o. Nr. 214153 vom 28/4. 1908. [5/10. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von *p*-Methoxysalicylaldehyd aus Resorcinaldehyd durch Methylieren mit Halogenmethyl oder Dimethylsulfat. Es wurde nun gefunden, daß bei Durchführung der Methylierung des Resorcinaldehyds in Abwesenheit überschüssiger fixer Alkalien nicht nur weit bessere Ausbeuten an dem *p*-Methoxysalicylaldehyd erhalten werden, sondern daß das so gewonnene Prod. auch viel einheitlicher ist u. erst die wirklich reine Verb. vorstellt, deren Eigenschaften sich sehr wesentlich von den in der Literatur (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2368 und 2373) beschriebenen unterscheiden. Der reine *p*-Methoxysalicylaldehyd ist eine vollkommen beständige, beim Trocknen nicht verharzende Verb., die in W. nicht nahezu unl., sondern namentlich in der Wärme ll. ist und nicht bei 62—63°, sondern bei 41° schm. Der Geruch der Verb. erinnert nur entfernt an Vanillin, ist aber durchaus charakteristisch und sehr angenehm.

Kl. 12o. Nr. 214154 vom 29/3. 1908. [2/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 208699 vom 22/9. 1906; vgl. C. 1909. I. 1520.)

Georges Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, Verfahren zur Darstellung von Oxyfettsäuren aus den Anlagerungsprodukten von unterchloriger Säure oder Chlor an die Glyceride von Fettsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft. Die Anlagerungsprodd. von unterchloriger S. oder Chlor an die Fettsäuren pflanzlicher oder tierischer Herkunft werden durch diejenigen an deren Glyceride ersetzt u. die zur Verseifung des Glycerids notwendige Menge eines Alkalicarbonats oder -bicarbonats hinzugefügt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Dioxystearinsäure aus dem Glycerid der Oxychlorstearinsäure, das aus Olivenöl (Sulfuröl) durch Anlagerung von unterchloriger S. entsteht.

Kl. 12o. Nr. 214156 vom 4/2. 1909. [4/10. 1909].

Fritz Thümmeler, Dresden-Plauen, *Sulfurierung organischer Produkte*. Es wurde beobachtet, daß *Vanadinsalze* auch auf *Sulfurierungen* beschleunigend einwirken u. dadurch den *Sulfurierungsprozeß* abkürzen. Hierdurch wird einmal ein größerer Effekt mit der gleichen Apparatur erzielt und ferner erreicht, daß etwa auftretende, mit Verlust verbundene unerwünschte Rkk. in ihrer Wirkung zurücktreten. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Überführung von *Anthrachinon* in *Anthrachinonmono- und -disulfosäure*.

Kl. 12o. Nr. 214157 vom 19/7. 1908. [4/10. 1909].

Chemische Werke vorm Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung des α -Bromisovaleriansäureesters von Cholesterin*. Zur Gewinnung des α -Bromisovaleriansäureesters von *Cholesterin* wird die α -Bromisovaleriansäure mit *Cholesterin* in der üblichen Weise verestert. Der Ester krystallisiert aus A., schm. bei 132–133°, ist unl. in W., ganz geschmackfrei. In k. A. wl., in Bzl. l. Alkalien spalten den Ester in seine Komponenten.

Kl. 18a. Nr. 213719 vom 30/4. 1908. [4/10. 1909].

Henry Kelway Gwyer Bamber, Greenhithe (Kent, Engl.), *Verfahren der Behandlung flüssiger Hochofenschlacke mittels Luft allein oder gemeinsam mit stärker oxydierend wirkenden Stoffen*. Man läßt einen Teil der h. Gebläseluft, die sonst durch die Düsen etwas oberhalb der geschmolzenen Schlacken eingeblasen zu werden pflegt, durch kleinere Hilfsdüsen vor dem Abziehen der Schlacken während einer kurzen Zeit unmittelbar über dem geschmolzenen Eisen und unter der Oberfläche der geschmolzenen Schlacken einströmen, so daß die h. Gebläseluft durch die geschmolzene M. der Schlacken hindurchgetrieben wird.

Kl. 18a. Nr. 213720 vom 17/1. 1908. [5/10. 1909].

Nils Wikström, Högfors, Finnland, *Verfahren und Ofen zur Herstellung von Roheisen, Flußeisen oder Flußstahl aus Erz- und Kohlenpulver, Kalk und anderen Zuschlägen*. Das Verf. zur Herst. von *Roheisen, Flußeisen* oder *Flußstahl* aus *Erz- und Kohlenpulver, Kalk* und anderen Zuschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß ein erhitzter Luft- oder Gasstrom das senkrecht dazu eingeführte Gemisch von *Erz, Kohlen* und *Zusätzen* durch einen rohrförmigen Brennerraum, in dem die *Reduktion* des *Erzes* hauptsächlich stattfindet, in miteinander verbundene Ofenräume hineinbläst, wo die *Nachbehandlung* des *reduzierten Eisens* stattfindet, und in welche erforderlichenfalls je nach der Art des herzustellenden Eisens *Wärme, Kohle* oder *Eisenoxyd*, zwecks *Kohlung* oder *Frischung* des *Eisens* eingeführt werden können.

Kl. 18a. Nr. 213721 vom 4/3. 1908. [27/9. 1909].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld, *Verfahren zur Verhüttung von schwefel- und eisenhaltigen Erzen oder schwefelhaltigen Eisenverbindungen auf Ferrosilicium*. Die *schwefel- und eisenhaltigen Erze* oder *schwefelhaltigen Eisenverb.* werden entweder roh oder geröstet mit *Kieselsäure* oder *kieselsäurehaltigen Stoffen* und *Kohle* oder *kohlenstoffhaltigen Stoffen* unter *Zuhilfenahme* von *elektrischer Erhitzung* zu *Ferrosilicium* reduziert, wobei die *Kieselsäuremenge* so zu bemessen ist, daß das gebildete *Silicium* hinreicht, um aus dem *Schwefeleisen* den *Schwefel* vollkommen auszutreiben.

Kl. 18c. Nr. 213950 vom 5/5. 1908. [1/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205210 vom 6/6. 1907; C. 1909. I. 478.)

Rudolf Schieszl, St. Pölten, Österreich, *Verfahren zur Herabminderung des Kohlenstoffgehaltes von Gußstücken aus Gußeisen*. Die *Gußstücke* werden bei 1100

bis 1150° in geschlossenen Retorten oder Muffelöfen der Einw. von geschmolzenem Alkalihydroxyd ausgesetzt.

Kl. 21b. Nr. 215013 vom 18/3. 1909. [29/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 213725 vom 31/1. 1908; vgl. C. 1909. II. 1098.)

Wilh. Schleenbäcker, Berlin, *Galvanisches Zweiflüssigkeitselement mit Kohlen-diaphragma*. Die undurchlässige Schicht wird nunmehr nur auf der dem Depolarisator zugekehrten Seite angebracht. Man kann die Größe der undurchlässigen Fläche beliebig veränderlich machen, wenn man an der dem Depolarisator zugekehrten Wand der Kohle und ihr anliegend eine verschiebbare Platte oder bei Kohlenzylindern einen verschiebbaren Zylinder aus Celluloid, Glas o. dgl. anbringt.

Kl. 21c. Nr. 215175 vom 4/5. 1907. [4/10. 1909].

William Hoskins, La Grange, Ver. St. A., *Elektrischer Widerstandskörper aus Nickel oder Kobalt oder einer Legierung dieser mit Chrom*. Dem Nickel oder Kobalt oder der Legierung mit Chrom werden kleine Mengen eines Metalles zugesetzt, welches elektropositiver als Nickel ist, und dessen Oxyd bei hohen Temp. beständig ist und einen F. von wenigstens 1200° besitzt, z. B. Aluminium. Eine besonders geeignete Legierung besteht aus 88 Tln. Nickel, 8 Tln. Chrom und 4 Tln. Aluminium.

Kl. 21f. Nr. 214493 vom 21/1. 1909. [1/10. 1909].

Wilhelm Heinrich, Charlottenburg, *Herstellung von reinen Metallfäden aus schwer schmelzbaren Metallen oder deren Gemischen*. Als Bindemittel wird ein bei gewöhnlicher Temp. fl. Gemisch von Schwefel und weißem Phosphor angewendet, welches sich beim Erhitzen der Fäden im Vakuum vollständig abscheidet.

Kl. 21f. Nr. 214495 vom 18/12. 1908. [24/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209919 vom 15/4. 1908.)

Georg Senftner, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Bogenlampenelektroden für erhöhte Leuchtwirkung*. Bei der Herst. der Elektroden werden einzelne Metalle, bzw. deren Verbb., Salze o. dgl., in derartigem Verhältnis zugesetzt, daß sie während des Stromschlusses beim Verbrennen die nach Pat. 209919 zur Erhöhung der Leuchtwirkg. erforderliche pyrophore M. bilden.

Kl. 22a. Nr. 212939 vom 14/5. 1907. [1/10. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß der durch Einw. von diazotierter *m*-Chloranilin-*o*-sulfosäure, $\text{NH}_2:\text{Cl}:\text{SO}_3\text{H} = 1:3:6$, auf *Sulfo-tolyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* entstehende Farbstoff sich namentlich in Form seines Tonerdelackes, aber auch bezüglich der damit erzielbaren Textilfärbungen durch eine ganz hervorragend grünstichige, sehr klare Nuance auszeichnet und dadurch technisch besonders wertvoll ist. Letzteres namentlich in bezug auf die Verwendung seines Lackes für die Zwecke des *Dreifarbendruckes*, wo es auf ein möglichst grünes, klares Gelb wesentlich ankommt.

Kl. 22a. Nr. 214352 vom 19/2. 1908. [28/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen*. Das Verf. zur Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen, welche sich auf der Faser weiter diazotieren u. entwickeln lassen, besteht darin, daß man die Tetrazoverbb. von *p*-Diaminen, z. B. *Di-anisidin*, mit 1 Mol. einer Acidylperiaminonaphtholsulfosäure, z. B. *1-Acetylamino-*

8-naphthol-4,6 disulfosäure, und 1 Mol. von solchen monoacetylierten *m*-Diaminen, bei denen die Parastellung zur freien Aminogruppe unbesetzt ist, z. B. *4-Acetyl-amino-2-aminotoluol*, oder Derivaten dieser Körper kombiniert.

Kl. 26a Nr. 214070 vom 30/5. 1907. [2/10. 1909].

Walther Feld, Zehlendorf, *Verfahren zum Auswaschen von Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen*. Die Behandlung der Gase mit den Waschmitteln wird erst vorgenommen, nachdem man die Gase derart mit anderen Gasen gemischt hat, daß der Taupunkt des entstehenden Gasgemisches für W.- und Teerprodd. unter diejenige Temp. erniedrigt wird, bei welcher man das Ammoniak auswaschen will, zum Zwecke, die Abscheidung von W.- oder von Teerprodd. bei der Ammoniak-auswaschung zu vermeiden. Man kann dabei die Verdünnung der Gase erst vornehmen, nachdem diejenigen Teerprodd. aus dem Gase abgeschieden sind, welche sich entsprechend ihrer Verdampfungstension oberhalb des Taupunktes der Gase für W. kondensieren. Ferner kann man das Gasgemisch nach der Ammoniak-auswaschung fraktioniert abkühlen, zum Zwecke, die darin enthaltenen Teerprodd. entsprechend ihrer Verdampfungstension in verschiedene Fraktionen zu trennen.

Kl. 30h. Nr. 214282 vom 9/4. 1908. [1/10. 1909].

Heinrich Wienand, Frankfurt a. M., *Mischung zum Brennen künstlicher Mineralzähne*. Die Mischung besteht aus sehr schwer schmelzbaren, mit Kohlenstoff gesättigten Metallteilchen, wie Nickel oder Nickellegierungen, die in gekörntem Zustande oder in einer sonst geeigneten Form mit Kaolin, Kieselgur u. Quarzsand gemischt sind.

Kl. 39b. Nr. 214193 vom 23/11. 1907. [5/10. 1909].

Bernard Herstein, Bayonne (New-Jersey, V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung hornartiger Massen*. Bei dem Verf. zur Herst. hornartiger Massen wird eine *Nitrocellulose* verwendet, die auf bekannte Weise durch Einw. einer aus ungefähr 63% Schwefelsäure, 10% Salpetersäure und 27% W. bestehenden Mischsäure auf Cellulose erhalten wird. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die so erhaltene Nitrocellulose mit kautischen Alkalilsgg. behandelt und durch Zusatz schwacher SS. Salze o. dgl. zum Erhärten bringt.

Kl. 39b. Nr. 214194 vom 4/7. 1908. [4/10. 1909].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Beschleunigung der Erhärtung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*. Es wurde gefunden, daß eine Herabsetzung der Erhitzungsdauer auf einen kleinen Bruchteil der bisher erforderlichen Zeit und damit eine erhebliche bessere Ausnutzung der Formen in einfacher Weise dadurch erreicht wird, daß die S. nach eingetretener Kondensation, aber vor dem vollständigen Erhärten der M. zugesetzt wird.

Kl. 42i. Nr. 213651 vom 1/5. 1908. [27/9. 1909].

Paul Desq, Argenteuil, Frankr., *Alkoholmeßapparat, welcher zuerst die Temperatur der Flüssigkeit, sodann das Volumen der auf Temperaturkonstanz reduzierten Flüssigkeit und endlich das Gewicht derselben anzeigt, so daß daraus der Gehalt der alkoholischen Flüssigkeit an absolutem Alkohol bestimmt werden kann*. Die Erfindung beruht auf folgendem: a) Stets genau einen l Fl. beim Titrieren zu erhalten, welches auch die Temp. sein möge, bei welcher sie zur Anzeigevorrichtung zugelassen wird. Bekanntlich ändert sich das Volumen des *Alkohols* in bemerkenswerter Weise in bezug auf die Temp.; die Fehlerquellen hierbei (zwischen 0 u. 30°) können bis zu 3% betragen; b) genau diesen wirklichen l Fl. zu wiegen; c) von

diesem Gewicht den wirklichen Grad A. oder das Volumen W. und das Volumen reinen A. abzuziehen, deren Mischung 1 l Fl. beim Titrieren bildet; d) schließlich auf einem Zählzifferblatt die Ziffer anzugeben, welche dem reinen A. (bei 100° G. L. und bei 15°) entspricht, der in die Anzeigevorrichtung gegangen ist.

Kl. 451. Nr. 214203 vom 25/11. 1908. [5/10. 1909].

Ph. Schneider, Köln, *Verfahren zur Herstellung eines trocken zerstäubbaren Heu- und Sauerwurmbekämpfungsmittels*. Sehr feiner Braunkohlenstaub wird mit Schmierseife innig gemischt, wobei ein trockenes Pulver entsteht, dem zur Erhöhung der Wirksamkeit weitere vorteilhaft wirkende Bekämpfungsmittel, z. B. Arsen- und Kupferverbb., zugefügt werden können.

Kl. 531. Nr. 214209 vom 26/9. 1908. [4/10. 1909].

Paul Runge, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von reiner Albumose*. Es werden die in bekannter Weise durch Aufspalten von Casein etc. erhaltenen alkal., erdalkal. oder schwefelalkal. Albumoselsgg. nach der üblichen Klärung u. nötigenfalls nach vorangegangener Konzentrierung mit höheren Fettsäuren, insbesondere Palmitin-, Stearin-, Öl- oder Linolsäure oder Gemischen dieser SS. behandelt. Die Fettsäuren bilden mit den Alkalien bzw. Erdalkalien u. dgl. entsprechende Seifen. Das entstandene Gemisch von Albumose und Seife wird eingetrocknet u. aus ihm die Seife durch A. oder andere geeignete Lösungsmittel, welche die Albumose nicht oder nur sehr wenig angreifen, ausgezogen. Der Extraktionsrückstand stellt dann, sofern die Verseifung vollständig gewesen ist, reine Albumose dar, welche vorzüglich zur Herst. pharmazeutischer Präparate, kolloidumartiger Albumoselsgg. und anderer Albumosepräparate geeignet ist.

Kl. 57b. Nr. 213772 vom 19/7. 1908. [27/9. 1909].

Leo Jacobsohn, Charlottenburg, *Verfahren zur Entwicklung von durch Belichtung erhaltenen Chromatgelatinebildern*. Die Grundlage des Pigmentprozesses bildet bekanntlich die Eigenschaft der belichteten Chromatgelatine, ihre Löslichkeit in warmem W. zu verlieren. Es wurde gefunden, daß die Chromatgelatine ein analoges Verhalten eiweißverdauenden Fermenten gegenüber zeigt. Belichtete Chromatgelatine wird von peptischen Fermenten nicht verdaut, d. h. nicht gelöst, während unbelichtete Chromatgelatine durch peptische Fermente zers. wird. Durch dieses verschiedenartige Verhalten der belichteten u. unbelichteten Chromatgelatine ist die Möglichkeit gegeben, auf biologischem Wege mit Hilfe peptischer Fermente Pigmentdrucke herzustellen.

Kl. 80b. Nr. 213919 vom 10/11. 1908. [27/9. 1909].

Rudolf Tornay-Schosberger, Budapest, *Verfahren zur Erzeugung von Zement unter Verwendung des bei der Zuckerfabrikation gewonnenen Saturationschlammes*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß den mit Kalkmilch versetzten Zuckersäften im Saturateur die entsprechende Menge silicathaltiger Stoffe zugesetzt wird, worauf der beim Saturieren ausgeschiedene und abgepreßte Schlamm in bekannter Weise gebrannt und gemahlen wird.

Kl. 89k. Nr. 214244 vom 1/7. 1908. [29/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung löslicher Stärke*. Die Stärke wird mit geringen Mengen Kieselfluorwasserstoffsäure bei Temp. unterhalb 100° behandelt.

Bibliographie.

- Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.** Herausgegeben von **B. Abegg**. Nr. 1 u. 2. Halle 1909. gr. 8. Mark 5.
 Nr. 1: **Landolt, H.**, Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen. 53 SS. Mark 1,80. — Nr. 2: **Foerster, W.**, Zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens. 83 SS. Mark 3,20.
- Bahrdt, W.**, Stöchiometrische Aufgabensammlung. Leipzig 1909. 12. 140 SS. Geb. Mark 0,80.
- Escard, J.**, Fabrication électrochimique de l'Acide Nitrique et des Composés nitrés à l'aide des éléments de l'air. 2. édition. Paris 1909. 8. 116 pg. av. 52 figures. Mark 4.
- Euler, H.**, Grundlagen u. Ergebnisse der Pflanzenchemie. Nach der Schwedischen Ausgabe bearbeitet. Teil II u. III: Allgemeine Gesetze des Pflanzenlebens; chemische Vorgänge im Pflanzenkörper. Braunschweig 1909. gr. 8. 314 SS. mit 8 Figuren. Mark 7.
 Das jetzt vollständige Werk, 3 Tle. 566 SS. mit 9 Figuren. Mark 13.
- Fayot, A.**, Le Caoutchouc. Historique, propriétés, fabrication, vulcanisation etc. Paris 1909. 8. 143 pg.
- Fenton, H. J. H.**, Outlines of Chemistry, with practical Work. Part I. Cambridge 1909. 8. 384 pg. cloth. Mark 9,50.
- Heyn, E.**, und **Bauer, O.**, Metallographie. Kurze, gemeinfaßliche Darstellung der Lehre von den Metallen u. ihren Legierungen, unter besonderer Berücksichtigung der Metallographie. 2 Teile. Leipzig 1909. 8. 80 und 151 SS. mit 24 Tafeln und 94 Figuren. Leinenband. Mark 1,60.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von **J. LIEBIG** und **H. KOPP**, herausgegeben von **W. Kerp** u. **J. Troeger**. Für 1902. Heft 8 u. 9. Braunschweig 1909. gr. 8. SS. 1633—2112. Mark 24.
- Karsten, G.**, und **Oltmanns, F.**, Lehrbuch der Pharmakognosie. 2., umgearbeitete Auflage von **KARSTENS** Lehrbuch der Pharmakognosie. Jena 1909. gr. 8. 364 SS. mit 512 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 9.
- Lebensmittelbuch**, Schweizerisches. Methoden für die Untersuchung u. Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln u. Verbrauchsgegenständen. Bearbeitet vom Schweizer. Verein Analytischer Chemiker. 2. Auflage. Bern 1909. 8. XVI und 336 SS. Mark 7.
- Moor, C. G.**, and **Partridge, W.**, Aids to the Analysis of Food and Drugs. 3. edition. London 1909. 12. Mark 3,50.
- Pagès, E.**, Les falsifications des Denrées Alimentaires et la loi du 1 août 1905. Paris 1909. 8. 410 pg. Mark 6,50.
- Roussel, H.**, et **Chaplet, A.**, Les Combustions industrielles. Le contrôle chimique de la Combustion. Paris 1909. 8. 267 pg. av. 68 figures. Mark 6,50.
- Schumann, A.**, Wie scheidet man Nickel am besten ab auf elektrolytischem Wege? Kattowitz 1909. 8. Mark 0,80.
- Sehnal, J.**, Solubilités apparentes des Sels dans différents Réactifs. Paris 1909. gr. in-8. 88 pg. av. figures.
- Wedekind, O.**, Beiträge zur Kenntnis der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffs. Tübingen 1907. 8. 59 SS. Mark 1,80.